



**HAL**  
open science

# Influence de la nature des interfaces carbonées au sein des composites SiC/SiC à renfort Hi-Nicalon S et Tyranno SA3 sur leur comportement mécanique

Clémentine Fellah

► **To cite this version:**

Clémentine Fellah. Influence de la nature des interfaces carbonées au sein des composites SiC/SiC à renfort Hi-Nicalon S et Tyranno SA3 sur leur comportement mécanique. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. NNT : 2017PSLEM078 . tel-02892039

**HAL Id: tel-02892039**

**<https://pastel.hal.science/tel-02892039>**

Submitted on 7 Jul 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Influence de la nature des interfaces carbonées  
au sein des composites SiC/SiC à renfort Hi-Nicalon S et Tyranno SA3 sur  
leur comportement mécanique

**Ecole doctorale n°432**

SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR (SMI)

**Spécialité** SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

**Soutenue par Clémentine FELLAH**  
**le 20 octobre 2017**

Dirigée par **Marie-Hélène BERGER**  
Co-encadrant : James Braun

**Thèse confidentielle**  
**jusqu'au 28 septembre 2019**



## COMPOSITION DU JURY :

M. Marc MONTHIOUX  
Université Toulouse III - CEMES,  
Président

Mme. Sylvie BONNAMY  
Université d'Orléans - ICMN,  
Rapporteur

M. Georges CHOLLON  
Université de Bordeaux I - LCTS,  
Rapporteur

Mme. Florence BABONNEAU  
Université Pierre et Marie Curie - LCMCP,  
Examinatrice

Mme. Marie-Hélène BERGER  
MINES ParisTech - CdM,  
Examinatrice

M. James BRAUN  
CEA Saclay - LTMEEx,  
Examineur



*A Emilien Buet,*



## REMERCIEMENTS

Je commencerai, tout d'abord, par remercier, les personnes qui m'ont honorées de leur participation à mon jury de thèse : Madame Sylvie Bonnamy et Monsieur Georges Chollon pour avoir jugé mon mémoire de thèse en qualité de rapporteurs et pour avoir échangé très tôt avec moi sur ma thèse et sur la microscopie, ma nouvelle passion. Je remercie aussi sincèrement Monsieur Marc Monthieux d'avoir examiné mon mémoire et d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance et Madame Florence Babonneau aussi en tant qu'examinatrice.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mes encadrants de thèse : Marie-Hélène Berger et James Braun. Marie-Hélène Berger m'a énormément apporté au cours de ces trois dernières années que ce soit en conseils, soutien et disponibilité. Je mesure aujourd'hui la chance d'avoir pu travailler sous son encadrement et d'avoir été sa chouchoute. Ce n'est pas pour rien qu'avec Hicham Zaid, nous étions sans cesse en compétition pour avoir la meilleure place dans son cœur ! Malgré son amour incompréhensible, pour ma part, du rap français, de certains classiques de la chanson française et de la grammaire (mais oui), je remercie James Braun qui s'est beaucoup investi dans mes travaux et m'a soutenu tout au long de ma thèse. Sa présence a toujours été très précieuse pour moi que ce soit par son expertise technique pour répondre à mes (petites) questions que par son talent pour calmer mes excès de stress étant la zenitude incarnée.

J'aimerai aussi tout particulièrement remercier Sylvie Poissonnet dont j'ai eu la chance d'être une de ses dernières thésardes avant qu'elle parte pour sa nouvelle vie, en tant que retraitée, entre la Bretagne, ses petits-enfants, les voyages et le golf. Sans elle, mon travail n'aurait jamais pu être ce qu'il a été. J'ai adoré travailler avec Sylvie qui m'a permis d'aller le plus loin possible, notamment en microscopie, et dont la gentillesse m'a énormément touché.

Je souhaite aussi exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude envers Cédric Sauder et Laurent Chaffron qui sont à l'origine de ma thèse et qui, dès le début, m'ont accordé leur confiance pour que je puisse mener à bien ce projet. Je tenais particulièrement à remercier Cédric Sauder pour toute l'aide qu'il a pu m'apporter au cours de ces trois années, ses conseils et son regard sur mes travaux qui ont toujours été d'une grande richesse pour moi, son soutien et sa gentillesse.

Cette thèse a été aussi l'occasion de mener de nombreuses collaborations avec Petr Dokladal et Albane Borocco au Centre de Morphologie Mathématique de l'Ecole de Mines de Paris, Fausto Sirotti sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL et Christine Labrugère à Placammat. Ces personnes m'ont vraiment permis d'enrichir mes travaux de thèse et je les en remercie.

Etant à cheval entre le LTME<sub>x</sub> du CEA et le Centre des Matériaux des Mines de Paris, j'ai eu la chance de côtoyer deux équipes avec lesquelles j'ai eu plaisir à travailler et à passer mon quotidien pendant ces trois ans. Côté LTME<sub>x</sub>, j'exprime ma gratitude à Monsieur Philippe Chapelot et Madame Laurence Portier (responsables du Département des Matériaux pour le Nucléaire et du Service de Recherches Métallurgiques Appliquées) pour leur accueil et leur confiance. J'aimerai aussi remercier plus particulièrement Guillaume Loupias, Agathe Faivre et Eric Bouaravong pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter en essais mécaniques, analyses thermogravimétriques, préparation d'échantillons, microscopie et photos. Merci à mon stagiaire Nassim Bouchoul pour son enthousiasme et sa persévérance. Je lui souhaite une brillante carrière et plein de bonheur pour la suite.

Côté Centre de Matériaux, je suis reconnaissante à Mohamed Sennour, pour ses nombreux conseils en microscopie et pour m'avoir formé à la manipulation du MET, à Gérard Brabant avec qui j'ai eu plaisir à

travailler, à discuter et à rire que ce soit au MEB ou en dehors (au café, autour d'une fontaine en chocolat, aux 12h, aux repas de Noël ou à la Rhumerie). J'ai aussi une pensée pour Michel Boussuge dont les blagues vont me manquer, Cécilie Duhamel avec sa répartie légendaire et le show-man Hicham Zaid.

Bien sûr, il est difficile de passer une bonne thèse sans acolytes et compagnons de manips et quelques fois de galères à savoir les différents thésards et post-doctorants que j'ai connu pendant cette sacrée expérience. Pour commencer, je remercie mes voisins de bureau aux Mines et au CEA (ok une cloison nous séparait mais quand même) à savoir Esther pour avoir supporté mes marmonnements et vu mon incompetence concernant les plantes, Clément avec mes bavardages incessants, Laurine et Francesco. Je n'oublierai pas les moments et les soirées « jeux de société » notamment au Nid passées avec la super équipe composée de Manon, Pierre-Emmanuel, Julien, Clément, Lucie, Arnaud et Pierre. Je n'oublierai pas non plus les 12h que nous avons dû organiser à la sueur de notre toge. J'ai aussi une pensée affectueuse pour l'équipe Dopamines cru 2015-2016 mais aussi des autres années avec qui je ne garderai en mémoire que de bons souvenirs avec un verre à la main ou des skis aux pieds (Marie-Lise, Romain, Hassan, Eva, Thomas, ...). Je remercie aussi toute la clique du LTMEx avec Didier, Eric, Esther, Frédérique, Emilien et Elodie et tant d'autres de ce labo (Patrick, Christophe, Denis, Pierre-François, Daniel, Gilles) pour les discussions, les potins et les débats autour d'un café, d'un repas, de la Minimet pour me tenir compagnie et en soirée.

Enfin, je terminerai par le plus important à mes yeux. Je remercie toute ma famille avec mes parents, Valentin, Agathe (mon frère et ma sœur bien-aimés) et mes grand-parents paternels qui ont toujours été là pour moi. Cela a été une chance d'avoir des parents chercheurs qui m'ont transmis la passion de la recherche et à qui j'ai pu confier et partager tous les moments de ma thèse. J'ai une très grande pensée aussi pour Lucile et Maxime mes amis d'enfance avec qui j'ai grandi et qui sont comme une sœur et un frère pour moi. J'espère pouvoir continuer toute ma vie à partager mes expériences et mes rigolades avec eux. Mes derniers remerciements et non les moindres vont à Pierre. Son soutien a été inestimable et m'a permis d'avoir toujours plus confiance en moi. Je lui suis infiniment reconnaissante pour tout (notamment d'avoir supporté mon stress et ma folie !). Je retiens tous les merveilleux instants passés avec lui depuis le début et ai hâte de vivre d'autres aventures à ses côtés.

# SOMMAIRE GÉNÉRAL

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	6
1. INTRODUCTION.....	6
2. LES COMPOSITES $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ .....	6
2.1 Généralités.....	6
2.2 Les fibres SiC.....	9
2.2.1 Les fibres Hi Nicalon S (HNS).....	9
2.2.2 Les fibres Tyranno SA3 (TSA3).....	11
2.2.3 Mise en forme du renfort fibreux.....	11
2.3 L'interphase pyrocarbone (PyC).....	12
2.4 L'infiltration chimique en phase vapeur (CVI).....	14
3. PROBLÉMATIQUE DU COUPLAGE FIBRE/MATRICE.....	15
3.1 Définition du couplage fibre/matrice (F/M).....	15
3.2 Couplage fibre/matrice au sein des composites SiC/SiC.....	16
3.3 Influence de la rugosité de surface des fibres sur le couplage F/M.....	17
3.4 Influence de la physico-chimie de surface des fibres sur le couplage F/M.....	18
3.4.1 Étude de la chimie de surface des fibres SiC.....	18
3.4.2 Origine de la chimie de surface des fibres SiC.....	19
3.4.3 Réactivité de la surface carbonée des fibres SiC.....	20
4. MATÉRIAU MODÈLE DE L'ÉTUDE.....	21
4.1 Les composites $\text{C}_f/\text{SiC}_m$ .....	21
4.2 Les fibres T300.....	21
4.3 Traitement thermique des fibres T300.....	23
5. CONCLUSION.....	24
RÉFÉRENCES.....	26

<b>CHAPITRE 2 : MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES</b> .....	31
1. INTRODUCTION .....	31
2. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS .....	31
2.1 Fibres .....	31
2.2 Composites .....	33
3. CARACTÉRISATIONS PHYSICOCHIMIQUES .....	34
3.1 L'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-MS) .....	34
3.2 La chromatographie gazeuse inverse (CGI) .....	36
3.3 La spectroscopie de photoélectrons X .....	39
4. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION .....	42
4.1 Préparation des échantillons .....	42
4.2 Observations microstructurales des fibres et des composites .....	47
4.3 Analyse et traitement d'images METHR .....	48
5. CARACTÉRISATION MÉCANIQUE .....	51
5.1 Comportement mécanique des composites en traction .....	51
5.2 Contraintes résiduelles d'origine thermique .....	52
5.3 Comportement mécanique des composites en cisaillement .....	55
5.4 Observations des mécanismes locaux d'endommagement .....	57
6. CONCLUSION .....	57
RÉFÉRENCES .....	59

<b>CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES</b> .....	65
1. INTRODUCTION .....	65
2. PROPRIÉTÉS DU CARBONE DE SURFACE DES FIBRES HNS .....	65
2.1 Désensimage des fibres HNS .....	65
2.2 Composition chimique de la surface des fibres HNS désensimées .....	70
2.3 Étude du carbone de surface des fibres HNS .....	73
2.3.1 Chimie de carbone de surface .....	73
2.3.2 Structure de carbone de surface .....	75

3. PROPRIÉTÉS DU CARBONE DE SURFACE DES FIBRES TSA3 .....	76
3.1 Désensimage des fibres TSA3 .....	76
3.2 Composition de surface des fibres TSA3 désensimées.....	78
3.3. Étude du carbone de surface des fibres TSA3 désensimées .....	81
3.3.1 Chimie de carbone de surface.....	81
3.3.2 Structure de carbone de surface .....	82
4. PROPRIÉTÉS DU CARBONE DE SURFACE DES FIBRES T300 .....	83
4.1 Étude de l'étape de désensimage des fibres T300.....	83
4.2 Composition de surface des fibres T300.....	85
4.3 Étude du carbone de surface des fibres T300 .....	87
4.3.1 Chimie de carbone de surface.....	87
4.3.2 Structure de carbone de surface .....	89
5. RÉACTIVITÉ DE SURFACE DES FIBRES .....	90
6. DISCUSSION GÉNÉRALE .....	91
7. CONCLUSION.....	93
RÉFÉRENCES.....	95

## **CHAPITRE 4 : ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES CARACTÉRISATION DES COMPOSITES SiC/SiC ET C/SiC..99**

1. INTRODUCTION .....	99
2. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE DES INTERPHASES CARBONÉES AU SEIN DES COMPOSITES RENFORCÉS PAR LES FIBRES HNS.....	99
2.1 Fibres HNS revêtues de PyC .....	99
2.2 Composite HNS/SiC .....	102
2.3 Composite HNS/PyC/SiC .....	105
3. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE DES INTERPHASES CARBONÉES AU SEIN DES COMPOSITES RENFORCÉES PAR LES FIBRES TSA3 .....	108
3.1 Fibres TSA3 revêtues de pyrocarbone .....	108
3.2 Composites TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC.....	110
4. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE DES INTERPHASES CARBONÉES AU SEIN DES COMPOSITES RENFORCÉES PAR LES FIBRES T300 ET T300THT .....	112
4.1 Fibres T300 et T300THT revêtues de pyrocarbone.....	112
4.2 Composites T300/SiC et T300THT/SiC .....	115

4.3 Composites T300/PyC/SiC et T300THT/PyC/SiC .....	118
5. DISCUSSION GÉNÉRALE .....	121
6. CONCLUSION.....	124
RÉFÉRENCES.....	125

## **CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DES COMPOSITES SiC/SiC ET C/SiC.....**

1. INTRODUCTION .....	128
2. COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES COMPOSITES EN TRACTION.....	128
2.1 Comportement des composites renforcés par les fibres HNS .....	128
2.1.1 Traction monotone .....	128
2.1.2 Traction cyclée .....	131
2.1.3 Mécanismes d'endommagement à l'interface fibre/matrice .....	132
2.2 Comportement des composites renforcés par les fibres TSA3 .....	134
2.2.1 Traction monotone .....	134
2.2.2 Traction cyclée .....	136
2.2.3 Mécanismes d'endommagement à l'interface fibre/matrice .....	137
2.3 Comportement des composites renforcés par les fibres de carbone .....	139
2.3.1 Traction monotone .....	139
2.3.2 Traction cyclée .....	142
2.3.3 Mécanismes d'endommagement à l'interface fibre/matrice .....	144
3. COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES COMPOSITES SOUS SOLLICITATION EN CISAILLEMENT .....	145
3.1 Intensité du couplage fibre/matrice des minicomposites SiC/SiC.....	146
3.2 Mesure du couplage fibre/matrice des composites SiC/SiC .....	149
3.3 Mesure du couplage fibre/matrice des composites C/SiC.....	153
4. DISCUSSION GÉNÉRALE .....	155
5. CONCLUSION.....	158
RÉFÉRENCES.....	160

<b>CHAPITRE 6 : VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC .....</b>	<b>162</b>
1. INTRODUCTION .....	162
2. TRAITEMENT DE SURFACE DES FIBRES TSA3.....	162
2.1 Procédure expérimentale .....	163
2.2 Analyse microstructurale des fibres TSA3 traitées .....	164
2.2.1 Fibres ensimées .....	164
2.2.2 Fibres désensimées .....	165
2.3 Analyse chimique des fibres TSA3-2% et TSA3-6% .....	167
2.3.1 Étude du désensimage des fibres TSA3-2% et TSA3-6%.....	167
2.3.2 Composition chimique de l'extrême surface des fibres TSA3 traitées.....	170
3. COUPLAGE F/M DU COMPOSITE TSA3/PYC/SIC APRÈS TRAITEMENT DE SURFACE DES FIBRES TSA3.....	174
3.1 Elaboration des composites TSA3 <sub>2%</sub> /PyC/SiC et TSA3 <sub>6%</sub> /PyC/SiC .....	174
3.2 Caractérisation mécanique des composites TSA3 <sub>2%</sub> /PyC/SiC et TSA3 <sub>6%</sub> /PyC/SiC.....	175
3.3 Caractérisation microstructurale des composites après essai mécanique .....	176
4. DISCUSSION GÉNÉRALE .....	179
5. CONCLUSION.....	180
RÉFÉRENCES .....	182
 <b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	 <b>183</b>



# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## INTRODUCTION

Selon le dernier bilan du Réseau de Transport d'Electricité (RTE), le nucléaire représente 72,3 % de la production totale d'électricité en France en 2016 <sup>[1]</sup>. Au cours des années 70, l'énergie nucléaire a connu un essor important permettant de fournir une énergie compétitive et de conserver une certaine indépendance énergétique au vu du contexte économique (première crise pétrolière). A l'heure où la lutte contre le réchauffement climatique est une préoccupation d'une extrême importance, l'utilisation de l'atome, en parallèle à un programme d'économie d'énergie et au développement des énergies renouvelables, a permis à la France de réduire le recours aux énergies fossiles. En effet, le nucléaire, source d'énergie à faible émission de CO<sub>2</sub>, apparaît être une solution permettant de limiter et de diminuer la production de gaz à effet de serre. Cependant, son utilisation peut générer d'autres risques et contraintes comme l'approvisionnement de combustible sur le long terme, la production de déchets hautement radioactifs et la sûreté des réacteurs.

En vue d'améliorer la sûreté, les performances et la viabilité économique des centrales nucléaires, le développement de matériaux innovants capables de résister aux environnements et aux températures extrêmes régnant au cœur des réacteurs est essentiel <sup>[2]</sup>. Les événements survenus dans la centrale japonaise de Fukushima en 2011 ont mis en évidence la déficience des gainages (première barrière de confinement du combustible et des produits de fission) actuels en alliage de zirconium et conduisent la communauté scientifique à s'intéresser à d'autres matériaux pour améliorer la sûreté des réacteurs du parc d'aujourd'hui et de demain.

Les matériaux composites thermostructuraux à matrice céramique et renforts fibreux de type SiC/SiC assureraient une alternative intéressante aux alliages métalliques en tant que gaine combustible pour plusieurs générations de réacteurs (REP, GFR) <sup>[3][4][5][6]</sup>. Leur caractère réfractaire, leur transparence neutronique et leur bon comportement thermomécanique sous flux neutronique en font des candidats prometteurs. Le CEA a donc développé un concept de gaine, dite « sandwich », constituée d'un liner métallique pris entre deux couches de composite SiC/SiC (figure 1) <sup>[7][8][9]</sup>. L'adjonction de la couche métallique permet de satisfaire la fonction d'étanchéité de la gaine, même après fissuration matricielle du composite au-delà d'un certain seuil de chargement, afin de confiner les produits de fission radioactifs <sup>[10]</sup>.



*Figure 1 - Gaine sandwich SiC/SiC*

## INTRODUCTION

Une seconde application envisagée dans le domaine du nucléaire concernerait les tubes hexagonaux enveloppant les faisceaux d'aiguilles de combustible des réacteurs à caloporteur sodium (figure 2). Les tubes hexagonaux actuellement utilisés et envisagés sont constitués d'aciers soit austénitiques, soit ferrito-martensitiques, qui ont chacun leurs avantages et leurs défauts. Ils exhibent respectivement un gonflement trop élevé sous irradiation et un fluage pouvant être important à haute température <sup>[11][12]</sup>. Afin de pallier ces inconvénients, le CEA a breveté un concept de tube hexagonal hybride métal – SiC/SiC <sup>[13]</sup>, qui apporterait un gain de sûreté.

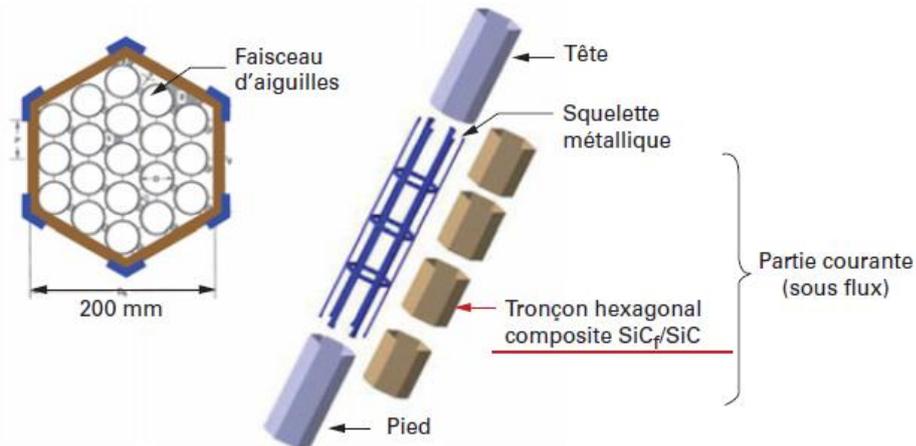


Figure 2 - Tube hexagonal avec tronçons en composite SiC/SiC pour application nucléaire <sup>[13]</sup>

Originellement, les composites SiC/SiC ont été développés pour d'autres applications, notamment dans les secteurs de l'aéronautique et de l'aérospatial (exemples : tuyères, aubes de turbine, volets et pièces chaudes de réacteurs, échangeurs thermiques, pièces de turbine à gaz), de par leur tenue thermomécanique et leur résistance à l'oxydation à haute température <sup>[14][15]</sup>. De ce fait, les composites SiC/SiC et C/SiC remplacent, de plus en plus, les composites C/C pour les applications à hautes températures. Ces composites sont utilisés dans des domaines pour lesquels les alliages métalliques sont en limite d'usage. Pour l'aérospatial <sup>[16]</sup>, les composites à matrice céramique sont, par exemple, introduits dans la fabrication des bords d'attaque des navettes spatiales. Lors de leur entrée dans l'atmosphère, ces pièces doivent résister à des températures extrêmes sous air. L'utilisation des CMC pour les moteurs d'avion et d'hélicoptère permet aussi de réduire le poids des engins et d'augmenter leurs températures de fonctionnement, conduisant à une diminution de la consommation en carburant et une amélioration des performances des moteurs (rendement).

Néanmoins, l'optimisation de leur comportement mécanique reste l'un des objectifs principaux à atteindre pour envisager leur utilisation. Ce comportement est intimement lié à la nature des fibres qui les renforcent. Parmi les fibres SiC commercialisées, les fibres dites de troisième génération, Hi-Nicalon S (HNS) et Tyranno SA3 (TSA3) (respectivement produites par NGS et Ube Industries) possèdent les meilleures propriétés mécaniques à haute température et sous irradiation, permettant leur utilisation en tant que renforts des composites SiC/SiC de l'étude <sup>[17]</sup> <sup>[18]</sup>. Les fibres TSA3 confèrent aux composites des propriétés thermiques intéressantes de par leur conductivité thermique, étant donné leur taille de grains plus importante que ceux des fibres HNS. Cependant, les composites TSA3/SiC présentent une tolérance à l'endommagement plus faible que celle des composites HNS/SiC. La capacité remarquable des composites SiC/SiC à supporter

## INTRODUCTION

L'endommagement est contrôlée par le couplage entre les fibres et la matrice. Ce dernier est réalisé par l'intermédiaire d'une interphase en carbone pyrolytique (PyC), assurant un rôle de fusible mécanique et devant conférer au composite un allongement à la rupture optimal.

Une précédente étude dans le laboratoire LTMEEx du CEA Saclay <sup>[18]</sup> a mis en évidence le rôle primordial des caractéristiques de surface des fibres SiC sur le couplage fibre/matrice, soulignant que la différence de rugosité des fibres ne pouvait expliquer seule les variations de comportement observées. La caractérisation des liaisons interfaciales entre le pyrocarbone et la fibre constitue également une composante importante à prendre en compte pour prévoir l'intensité du couplage fibre/matrice. Cependant, les mécanismes locaux d'interaction restent encore mal connus ; ils pourraient être influencés par la structure des premiers nanomètres de surface des fibres, riches en carbone <sup>[19]</sup>. Il convient alors de s'intéresser plus précisément à la composition et à la microstructure de la surface des fibres afin d'appréhender l'adhésion chimique à l'interface PyC/fibre SiC ainsi que leur impact sur le couplage F/M du composite. Une compréhension des mécanismes de sa formation est nécessaire afin de trouver un éventuel traitement pour améliorer le comportement fragile des composites SiC/SiC renforcés par les fibres TSA3.

Au cours de cette étude, les composites C/SiC renforcés par les fibres T300 (Toray Carbon) sont comparés aux composites SiC/SiC afin de mieux comprendre les mécanismes d'interactions entre le pyrocarbone et les fibres SiC. Ces composites C/SiC présentent des problèmes similaires en termes de fragilité que les SiC/SiC fabriqués à partir de renfort TSA3. Cependant, lorsque les composites C/SiC sont élaborés à partir de fibres T300 traitées thermiquement, une nette amélioration de leurs propriétés mécaniques est observée. Les phénomènes macroscopiques pilotant les mécanismes d'adhésion de l'interface des composites C/SiC seront identifiés et mis en lien avec ceux observés pour les composites SiC/SiC.

Le premier chapitre de ce manuscrit constituera la synthèse bibliographique de l'étude centrée sur les constituants et la méthode de fabrication des composites SiC/SiC et C/SiC de cette étude ainsi que sur la définition et le rôle du couplage fibre/matrice régissant leurs propriétés mécaniques. L'influence de la rugosité et de la physico-chimie de surface des fibres sur les propriétés des composites y sera aussi discutée. Le deuxième chapitre sera dédié aux matériaux et aux techniques expérimentales utilisées au cours du projet. La chimie et la microstructure de l'extrême surface des fibres étudiées seront caractérisées au cours du troisième chapitre. Ensuite, les quatrième et cinquième chapitres présenteront les résultats obtenus sur la structure des interphases carbonées à l'interface fibre/matrice et leur influence sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC et C/SiC. Enfin, le dernier chapitre sera consacré à une voie d'amélioration du couplage fibre/matrice des composites SiC/SiC renforcés par les fibres TSA3.

## INTRODUCTION

## RÉFÉRENCES

- [1] “Bilan électrique 2016 des Réseaux de Transport d’Électricité (RTE)”.
- [2] CEA, “L’énergie nucléaire du futur : quelles recherches pour quels objectifs,” in *Monographies DEN, G. Moniteur*, 2005.
- [3] J. L. Seran, “Stratégie de développement des gaines et des TH des assemblages du cœur (projet MACNA),” *Atelier GEDEPEON/MATINEX*, 2011.
- [4] Y. Katoh, K. Ozawa, C. Shih, T. Nozawa, R. J. Shnavski, A. Hasegawa, and L. L. Snead, “Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear applications: Properties and irradiation effects,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 448, no. 1, pp. 448-476, 2014.
- [5] W. Krenkel, ed. *Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications*, John Wiley & Sons, 2008.
- [6] C. P. Deck, G. M. Jacobsen, J. Sheeder, O. Gutierrez, J. Zhang, J. Stone, H. E. Khalifa, and C. A. Bac, “Characterization of SiC–SiC composites for accident tolerant fuel cladding,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 466, pp. 667-681, 2015.
- [7] C. Lorrette, C. Sauder, L. Chaffron, and J. L. Seran, “Progress in developing SiC<sub>f</sub>/SiC composite materials for advanced nuclear reactors,” *18ème Congrès International sur les Matériaux Composites (ICCM18), Jeju (Corée du Sud)*, 2011.
- [8] J.-C. Brachet, C. Lorrette, A. Michaux, C. Sauder, I. Idarraga-Trujillo, M. Le Saux, M. Le Flem F. Schuster, A. Billard, E. Monsifrot, E. Torres, “Études du CEA sur les gainages avancés de combustible nucléaire pour un combustible REL avec une tolérance aux accidents améliorée, en APRP et au-delà,” *Revue Générale Nucléaire*, vol. 1, pp. 14-20, 2015.
- [9] M. Zabiégo, C. Sauder, C. Lorette, and P. Guedeney, “Tube multicouche amélioré en matériau composite à matrice céramique, gaine de combustible nucléaire en résultant et procédés de fabrication associés,” Brevet FR2978697A1, Février 2013.
- [10] J. Braun, “Manuscrit de thèse : Conséquences des interactions physico-chimiques résultantes de l'utilisation d'un matériau composite SiC/SiC dans un environnement caractéristique des réacteurs nucléaires du futur,” Université Pierre et Marie Curie, 2014.
- [11] J. S. Cheon, C. B. Lee, B. O. Lee, J. P. Raison, T. Mizuno, F. Delage, and J. Carmack, “Sodium fast reactor evaluation: Core materials,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 392, no. 2, pp. 324-330, 2009.
- [12] Y. Katoh, T. Nozawa, L.L. Snead, K. Ozawa, and H. Tanigawa, “Stability of SiC and its Composites at High Neutron Fluence,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 417, pp. 400-405, 2011.
- [13] A. Ravenet, “Corps d’assemblage de combustible nucléaire et un assemblage de combustible nucléaire comportant un tel corps,” Brevet FR 2951312, 2011.

## INTRODUCTION

- [14] G. Camus, C. Lorrette, R. Pailler, F. Rebillat, B. Reigner, F. Teyssandier, “Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibres longues,” Ed. Techniques de l’Ingénieur, 2016.
- [15] R. R. Naslain, “SiC-Matrix Composites: Nonbrittle Ceramics for Thermo-Structural Application,” *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 2, no. 2, pp. 75-84, 2005.
- [16] C. Dupin, “Manuscrit de thèse : Etude du comportement mécanique des matériaux composites à matrice céramique de faible épaisseur,” Université de Bordeaux I, 2013.
- [17] Y. Katoh, L. L. Snead, T. Nozawa, S. Kondo, and J. T. Busby, “Thermophysical and mechanical properties of near-stoichiometric fiber CVI SiC/SiC composites after neutron irradiation at elevated temperatures,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 403, no. 1, pp. 48-61, 2010.
- [18] E. Buet, “Manuscrit de thèse : Influence des caractéristiques de surface des fibres de type Hi-Nicalon S et Tyranno SA3 sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC,” Université de Haute-Alsace, 2012.
- [19] E. Buet, C. Sauder, S. Poissonnet, P. Brender, R. Gadiou, and C. Vix-Guterl, “Influence of chemical and physical properties of the last generation of silicon carbide fibres on the mechanical behaviour of SiC/SiC composite,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 3, pp. 547-557, 2012.

**CHAPITRE 1**  
**SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

## TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION.....	6
2. LES COMPOSITES SiC <sub>f</sub> /SiC <sub>m</sub> .....	6
2.1 Généralités.....	6
2.2 Les fibres SiC.....	9
2.2.1 Les fibres Hi Nicalon S (HNS).....	9
2.2.2 Les fibres Tyranno SA3 (TSA3).....	11
2.2.3 Mise en forme du renfort fibreux.....	11
2.3 L'interphase pyrocarbone (PyC).....	12
2.4 L'infiltration chimique en phase vapeur (CVI).....	14
3. PROBLÉMATIQUE DU COUPLAGE FIBRE/MATRICE.....	15
3.1 Définition du couplage fibre/matrice (F/M).....	15
3.2 Couplage fibre/matrice au sein des composites SiC/SiC.....	16
3.3 Influence de la rugosité de surface des fibres sur le couplage F/M.....	17
3.4 Influence de la physico-chimie de surface des fibres sur le couplage F/M.....	18
3.4.1 Étude de la chimie de surface des fibres SiC.....	18
3.4.2 Origine de la chimie de surface des fibres SiC.....	19
3.4.3 Réactivité de la surface carbonée des fibres SiC.....	20
4. MATÉRIAU MODÈLE DE L'ÉTUDE.....	21
4.1 Les composites C <sub>f</sub> /SiC <sub>m</sub> .....	21
4.2 Les fibres T300.....	21
4.3 Traitement thermique des fibres T300.....	23
5. CONCLUSION.....	24
RÉFÉRENCES.....	26

# CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

## 1. INTRODUCTION

Ce premier chapitre présente un état de l'art sur le rôle essentiel de l'interface F/M sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC renforcés par les fibres Hi-Nicalon S et Tyranno SA3. Dans un premier temps, les propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques du carbure de silicium et des composites SiC/SiC seront abordées afin de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation de ces matériaux pour les industries de haute technologie (nucléaire, aéronautique, aérospatial). Les différents éléments composant les matériaux de l'étude seront présentés ainsi que le procédé d'élaboration employé.

La seconde partie sera centrée sur le couplage fibre/matrice dont le rôle est déterminant pour le comportement mécanique des composites SiC/SiC. Ce couplage fibre/matrice est gouverné tout particulièrement par les propriétés de surface des fibres SiC qui diffèrent en fonction de leur nature. L'influence de la chimie de surface, riche en carbone, des fibres sera plus particulièrement détaillée au cours de ce chapitre.

Une dernière partie sera consacrée aux composites C/SiC. Ces composites seront élaborés à partir de fibres T300, très utilisées dans les applications aéronautiques, et considérées comme référence de l'étude. La structure et la chimie de surface des fibres de carbone sera comparée à celle des fibres SiC afin d'obtenir une meilleure compréhension de l'influence des propriétés de surface du renfort fibreux sur le comportement mécanique des composites.

## 2. LES COMPOSITES SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>

### 2.1 Généralités

Le carbure de silicium (SiC) est constitué d'un enchaînement de tétraèdres SiC<sub>4</sub> ou Si<sub>4</sub>C, liés par leurs sommets. Les différents empilements des tétraèdres Si<sub>4</sub>C conduisent à plus de 200 structures cristallines distinctes appelées polytypes, qui diffèrent entre eux par la combinaison des séquences d'empilements <sup>[1][2]</sup>. Les polytypes SiC-β et SiC-α sont les plus fréquemment rencontrés. Le SiC-α peut exister sous deux variétés allotropiques, en adoptant une structure hexagonale ou rhomboédrique. Le polytype principal, le SiC-β ou encore 3C (empilement ABC), est la forme la plus intéressante pour les applications thermomécaniques considérées. En effet, sa structure cubique de type blende engendre l'isotropie de ses propriétés. Cette structure cristalline, s'obtenant à température modérée, est celle produite par CVD (Chemical Vapor Deposition), formant alors une microstructure en forme d'aiguilles dont l'axe de croissance suit la direction [111].

Le SiC a un faible coefficient de dilatation thermique et une conductivité thermique qui lui confèrent une forte résistance aux chocs thermiques (tableau I.1) <sup>[3]</sup>. D'un point de vue mécanique, le SiC, aux liaisons fortement covalentes, présente un module d'élasticité important (460 GPa), une dureté élevée et une haute résistance au fluage <sup>[4]</sup>. Cependant, la déformation à rupture n'excède pas 0,1 %, le SiC présente ainsi un comportement fragile et une faible ténacité, exacerbée par la présence de défauts microstructuraux.

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

PROPRIETES	SiC
Densité	3,21
Module d'Young (GPa)	460
Module de cisaillement (GPa)	191
Ténacité ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	2,4-5,1
$\epsilon_R$ (%)	0,1
Coefficient de dilatation thermique (25°C-500°C) ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	2 - 5
Conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 25°C)	200-400

Tableau I.1 - Propriétés physiques et mécaniques du SiC monolithique (CVD) [5]

Le manque de ductilité du SiC monolithique et sa faible ténacité rendent son utilisation délicate pour des applications thermo-structurales. Afin de pallier cette faiblesse, l'association d'une matrice SiC avec des fibres, elles-mêmes en SiC, permet d'obtenir un matériau composite de type  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$  avec une capacité de déformation remarquablement augmentée. Ces composites font partie de la famille des composites à fibres et à matrice céramique (CMC) et sont composés (figure I.1) :

- ✓ d'un renfort de fibres longues de carbure de silicium (SiC) de haute pureté, d'un diamètre de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ , qui assure la tenue mécanique du matériau à des niveaux de déformation plus importants que ceux du matériau monolithique (déformation à rupture des fibres supérieure à celle de la matrice) ;
- ✓ d'une matrice de carbure de silicium (SiC) qui protège le renfort et l'interphase contre les agressions de l'environnement et permet le transfert de charges ;
- ✓ d'une interphase carbonée faisant le lien entre les fibres et la matrice.

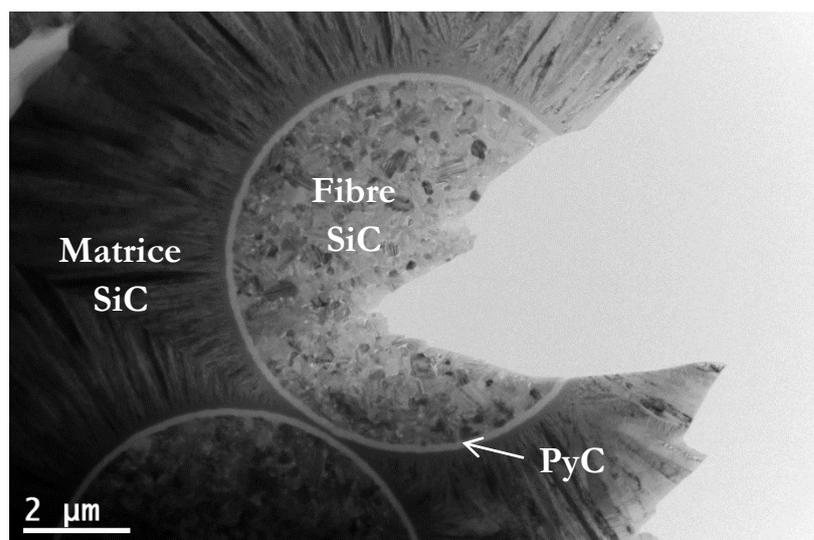


Figure I.1 – Cliché MET de la microstructure d'un composite SiC/SiC

Les composites SiC/SiC, dits thermostructuraux, présentent de fait un caractère réfractaire similaire à celui du SiC monolithique, dont une température de décomposition élevée (supérieure

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

à 2000°C). De plus, le SiC possède de sérieux atouts pour des applications en milieu irradiant grâce à la relative transparence neutronique du silicium et du carbone et à sa stabilité dimensionnelle sous flux de neutrons <sup>[6]</sup>. Les composites SiC/SiC se caractérisent ainsi par une bonne tenue au gonflement (expansion volumique limitée) sous irradiation, entre 200 et 1000°C, grâce à la saturation des défauts ponctuels générés par l'irradiation (figure I.2) <sup>[7]</sup>. De plus, sur cette plage de température, le gonflement du matériau est indépendant de la dose reçue. L'utilisation du SiC à de fortes doses d'irradiation est donc possible. A de plus hautes températures, le gonflement augmente avec la température et la dose d'irradiation en raison de la coalescence des défauts ponctuels au sein du SiC monolithique. L'irradiation dégrade toutefois les performances thermiques de ces matériaux. La conductivité thermique des composites SiC/SiC reste stable pour des doses inférieures à quelques dpa mais diminue lorsque la dose d'irradiation augmente. Cette diminution est moins marquée lorsque la température d'irradiation augmente <sup>[8]</sup>.

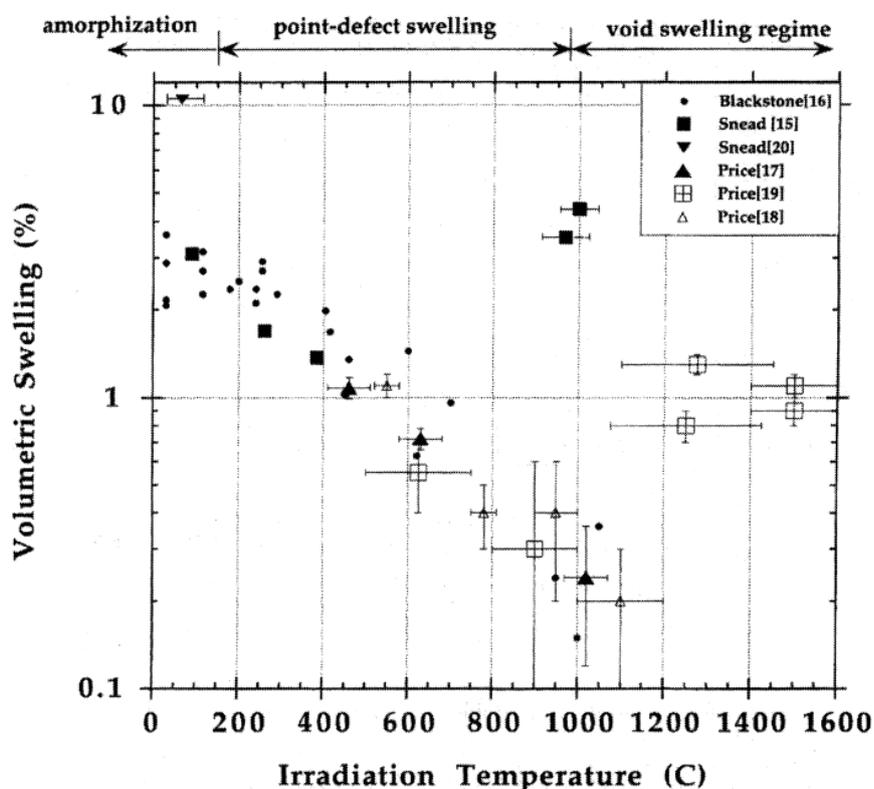


Figure I.2 – Gonflement volumique du carbure de silicium en fonction de la température et de la dose d'irradiation <sup>[9]</sup>

En vue des domaines d'applications visés, les composites SiC/SiC doivent résister à de très hautes températures, à de nombreuses sollicitations mécaniques et à l'irradiation neutronique. L'optimisation de leur comportement mécanique, notamment au niveau de leur tolérance à la déformation, est essentielle pour garantir leur fiabilité. La liaison entre renfort et matrice, nommée interface, joue un rôle essentiel sur la déformation à la rupture de ces matériaux. Cette dernière est très variable en fonction du type de fibre utilisée (elle peut atteindre 0,8 % ou être inférieure à 0,4 %). Ainsi, l'obtention de composites SiC/SiC à hautes performances ne peut être acquise qu'à la condition d'avoir des liaisons interfaciales optimisées. L'amélioration de la conductivité thermique et de la tolérance à la déformation des composites SiC/SiC sont les

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

grands axes de recherche à mener afin d'obtenir un matériau optimisé pour les applications nucléaires, aéronautiques et aérospatiales.

### 2.2 Les fibres SiC

Les applications thermo-structurales en environnement nucléaire imposent au renfort de présenter une composition avec un très faible niveau d'impuretés, un rapport C/Si quasi-stœchiométrique, une bonne conductivité thermique et une stabilité thermomécanique à des températures allant jusqu'à 1600°C <sup>[10]</sup>.

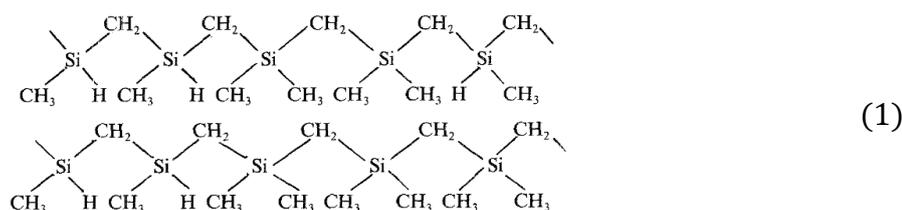
Les composites SiC/SiC de cette étude sont fabriqués à partir de fibres SiC dites de 3<sup>ème</sup> génération : les fibres Hi-Nicalon S (HNS) et Tyranno SA3 (TSA3). Ces fibres sont cristallisées, contiennent très peu d'oxygène (0,2 à 0,4% at.) et ont un faible excès de carbone libre, présent entre les grains de SiC. Ainsi, leur composition n'est pas strictement stœchiométrique : le rapport C/Si des fibres HNS et TSA3 est respectivement de 1,02 et de 1,08 <sup>[11]</sup> (tableau I.2). D'une densité de 3,01 - 3,05, les fibres HNS et TSA3 ont en commun leur module de Young élevé (~ 370 GPa), une contrainte à rupture comprise entre 2,24 et 3,01 GPa et une déformation à rupture d'environ 0,7% <sup>[12][13]</sup>. Leurs propriétés mécaniques à haute température et sous irradiation sont plus stables et meilleures que celles des fibres des générations précédentes <sup>[14]</sup>.

Propriétés	Hi-Nicalon S (HNS)	Tyranno SA3 (TSA3)
Diamètre (µm)	13 <sup>[15]</sup>	10 <sup>[16]</sup>
Densité	3,05 <sup>[15]</sup>	3,01 <sup>[16]</sup>
Rapport C/Si	1,02 <sup>[11]</sup>	1,08 <sup>[11]</sup>
Module de Young (GPa)	373 <sup>[15]</sup>	368 <sup>[16]</sup>
Contrainte à rupture (GPa) (à 25 mm)	3,01 <sup>[15]</sup>	2,24 <sup>[16]</sup>
Déformation à la rupture (GPa) (à 25 mm)	0,73 <sup>[12]</sup>	0,68 <sup>[12]</sup>

Tableau I.2 - Propriétés structurales, chimiques et mécaniques des fibres HNS et TSA3

#### 2.2.1 Les fibres Hi-Nicalon S (HNS)

Les fibres Hi-Nicalon S produites par la société NGS sont obtenues à partir d'un précurseur organosilicé, un polycarbosilane (PCS), dont la masse molaire est adaptée pour permettre le filage (figure I.3) :



## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

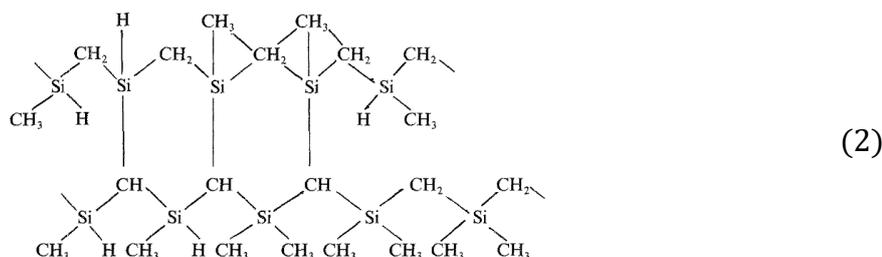


Figure I.3 – Structures linéaire (1) et réticulée (2) d'un polycarbosilane [17]

Le précurseur PCS passe au travers d'une filière pour être transformé en un faisceau de fibres. Le polymère est ensuite réticulé pour former la fibre qui sera convertie en SiC par pyrolyse. La réticulation du précurseur des fibres Nicalon de première génération (Nicalon NL) se faisait par un traitement thermique sous air à 200°C. Ces fibres présentaient une forte concentration d'oxygène (10 %m) et de carbone (10 %m) [18]. La présence d'une phase amorphe  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$  riche en oxygène et métastable inhibait la croissance des grains de SiC, expliquant la faible rigidité de la fibre à température ambiante, sa faible résistance au fluage et sa stabilité thermique n'excédant pas 1200°C (figure I.4).

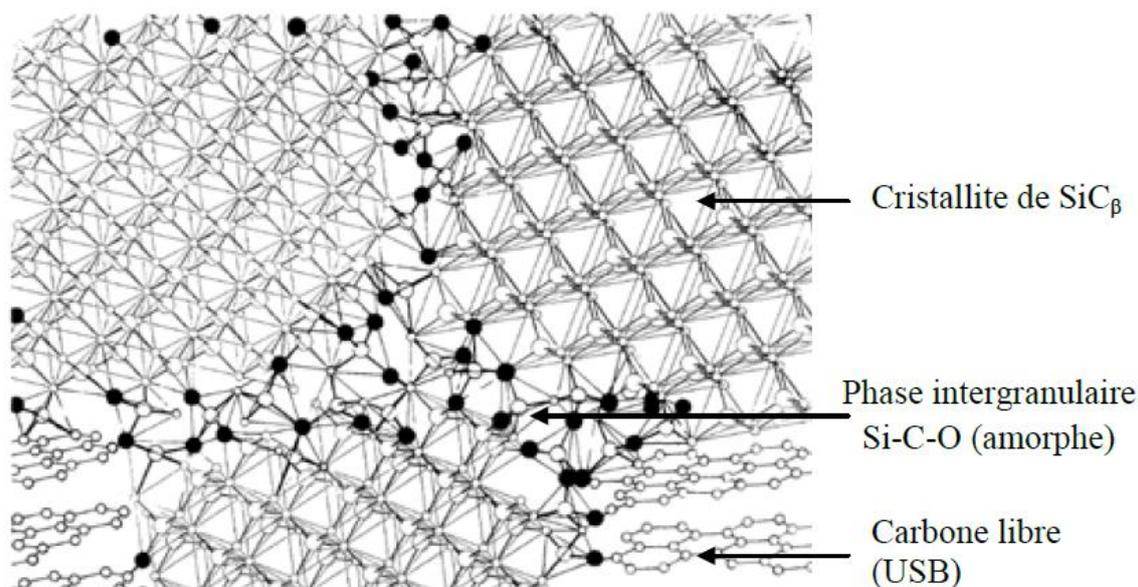


Figure I.4 – Représentation de la fibre Nicalon NL. Les cercles blancs représentent les atomes de silicium (grand diamètre) et de carbone (petit diamètre). Les cercles noirs représentent les atomes d'oxygène. [19]

Par la suite, une deuxième génération de fibres à faible teneur en oxygène fut développée : les fibres Hi-Nicalon obtenues grâce à une réticulation du précurseur cette fois par irradiation sous faisceau d'électrons. Après une pyrolyse sous atmosphère inerte à 1500°C, ces fibres atteignaient une meilleure stabilité thermochimique avec un pourcentage en oxygène de 0,5 %m. Cependant, le carbone libre était toujours présent en excès (16 %m.) [20]. Les groupements méthyl ( $\text{CH}_3$ ) du précurseur organosilicé sont responsables de cet apport de carbone libre au sein de la fibre qui se développe parallèlement aux grains de SiC suivant leurs facettes  $\{111\}$ , rendant impossible le frittage des fibres [21].

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

La réticulation du précurseur de la troisième génération de fibres (Hi-Nicalon S) s'effectue également par bombardement électronique à 1000°C. Cette étape est suivie par un frittage à plus de 1600°C sous atmosphère, cette fois, réductrice (Ar+H<sub>2</sub>). Ces modifications ont permis de faire baisser la teneur en carbone libre de la fibre (2,5% at. du carbone de la fibre), de fritter les grains de SiC et d'en améliorer les propriétés mécaniques à chaud. La taille des grains des fibres HNS est alors comprise entre 10 et 50 nm. La composition chimique de la fibre est homogène du coeur à la surface <sup>[22]</sup>.

### *2.2.2 Les fibres Tyranno SA3 (TSA3)*

Pour obtenir une fibre stoechiométrique dense sans passer par la coûteuse étape de réticulation par irradiation, Ube Industrie a introduit un agent de frittage, l'aluminium. La fibre Tyranno SA3 (TSA3) est obtenue via un précurseur organosilicé contenant des groupements aluminiumacétylacétonates (Al(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>). La synthèse du polymère se fait en présence de borosiloxane qui est le catalyseur de polymérisation utilisé. Du bore est alors attendu dans la composition des fibres TSA3.

Le polymère est filé puis réticulé par traitement thermique à 180°C sous air. Les fibres sont pyrolysées sous argon à 1400°C pour obtenir une phase amorphe Si-Al-C-O puis elles sont frittées à 1800°C <sup>[23][24]</sup>. La décomposition de la phase oxycarbure s'accompagne d'une densification de la fibre TSA3 grâce à la présence d'aluminium. Un gradient de composition est observé entre la surface et le cœur. Les fibres TSA3 contiennent plus de carbone libre à cœur qu'en surface (16% at. contre 4% at.). La composition chimique des fibres TSA3 est donc moins homogène du fait de leur procédé d'élaboration <sup>[21]</sup>. La décomposition thermique de la phase amorphe induit la diffusion des gaz SiO et CO à partir de la surface des fibres. Ces groupements carbonés sont de type turbostratique et entourent les cristallites de carbure de silicium <sup>[25]</sup>. Leur degré d'organisation croît avec l'augmentation de la température de traitement thermique. La taille de grain des fibres TSA3 est comprise entre 200 à 400 nm, conduisant à une rugosité de surface plus importante que celle de la fibre Hi-Nicalon S <sup>[22]</sup>.

Néanmoins, la fibre TSA3 présente des avantages vis-à-vis de la fibre HNS qui la rend attractive pour les applications thermomécaniques visées :

- ✓ une meilleure conductivité thermique (65 contre 18 W.m.K<sup>-1</sup> pour la HNS à 25°C non irradiée), attribuée à la taille de grains plus élevée <sup>[9]</sup>;
- ✓ une meilleure résistance à l'oxydation due à la présence de l'aluminium (0,5 % at.) ;
- ✓ un coût plus faible en raison de son procédé de réticulation plus économique <sup>[26]</sup>.

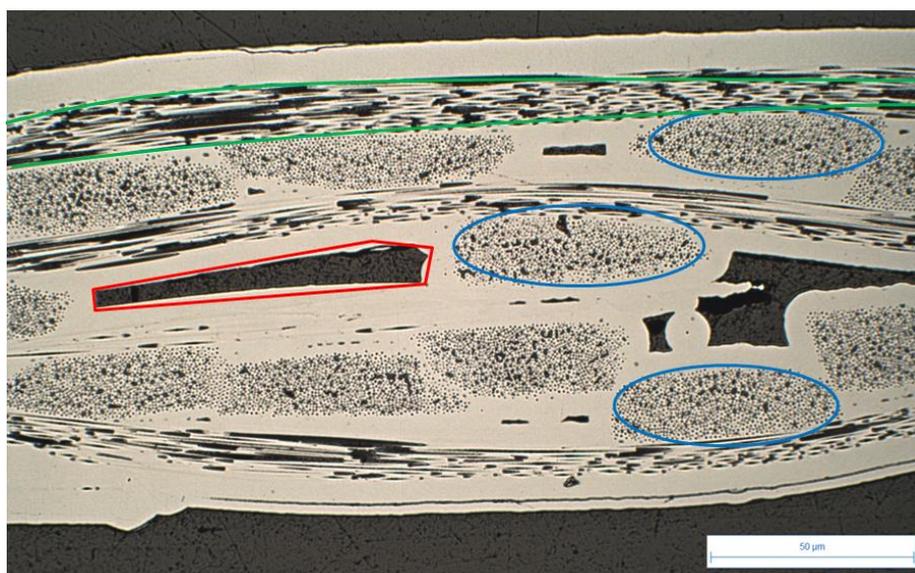
### *2.2.3 Mise en forme du renfort fibreux*

Les fibres sont commercialement vendues sous forme de mèches de plusieurs centaines de fibres, appelées torons, enrobées par une couche de polymère. Cet ensimage facilite la mise en forme de la texture fibreuse tout en gardant sa tenue et en limitant l'abrasion. Son dépôt à la surface de la fibre se fait, après la pyrolyse, par trempage dans un bain d'ensimage dilué dans un solvant organique. La concentration du polymère d'ensimage dans le bain est assez faible (1 %m) et le temps de trempage est contrôlé. A la sortie, la fibre est parfois chauffée afin de réduire le temps

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

de séchage et d'obtenir un revêtement homogène d'une épaisseur fixée à quelques centaines de nanomètres <sup>[27]</sup>. Par la suite, les fibres SiC sont assemblées sous forme de fils continus constitués de plusieurs centaines de fibres individuelles.

Plusieurs techniques comme le tissage, l'enroulement filamentaire, le tressage, l'aiguilletage et le tricotage peuvent être utilisées pour agencer et structurer l'architecture fibreuse du composite. La cohésion de l'ensemble doit être assurée dans toutes les directions pour éviter une faible résistance au délaminage. Dans cette étude, les torons de fibres ensimées sont tissés pour former une préforme fibreuse (figure I.5). Le tissage retenu appelé « interlock 2,5D » consiste à relier entre elles les mèches disposées en sens chaîne par ondulation de la mèche sens trame autour d'elles selon un motif périodique <sup>[28] [29]</sup>.



*Figure I.5 – Coupe transverse représentant la microstructure du composite SiC/SiC tissé 2,5 D avec des fils longitudinaux (sens chaîne, ex en vert), des fils transversaux (sens trame, ex en bleu) et des macroporosités (ex en rouge)*

### 2.3 L'interphase pyrocarbone (PyC)

Contrairement aux composites à matrice métallique ou organique, la déformation à rupture de la matrice des composites SiC/SiC est inférieure à la déformation à rupture du renfort (composites dits « inverses »). Ainsi, au-delà d'une certaine sollicitation mécanique, des fissures sont générées dans la matrice et peuvent se transmettre jusqu'aux fibres, menant à la rupture du matériau. Pour éviter le comportement fragile et donc assurer la tolérance à la déformation des composites SiC/SiC, une interphase est déposée entre les fibres et la matrice (figure I.6). En effet, une optimisation de la structure de l'interphase permet de dévier les fissures matricielles autour des fibres et de les protéger. Cette interphase doit également assurer un transfert de charges optimal entre la matrice et les fibres <sup>[30][31][32]</sup>.

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

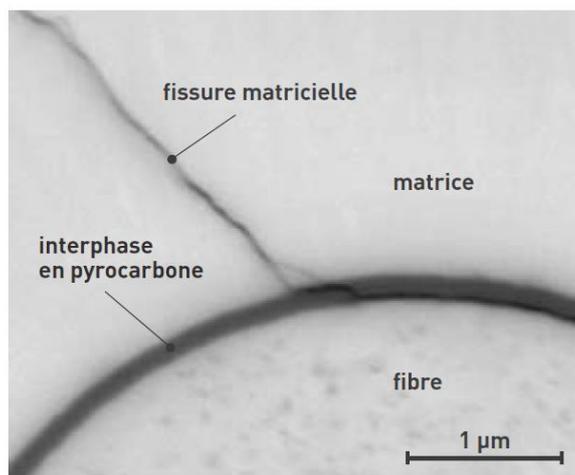
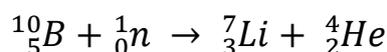


Figure I.6 - Déviation d'une fissure matricielle au niveau de l'interphase pyrocarbone d'un composite SiC/SiC<sup>[33]</sup>

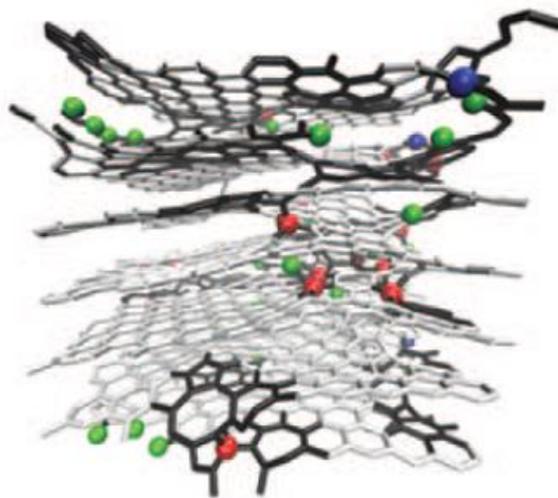
Pour des applications dans l'aéronautique et l'aérospatial, une interphase en nitrure de bore (BN) est souvent privilégiée au carbone pour sa meilleure résistance à l'oxydation à haute température. Ce matériau présente une structure cristalline voisine de celle du graphite, sous forme de feuillets faiblement liés, permettant la déviation des fissures matricielles. Cependant, cette interphase n'est pas stable sous flux neutronique. En effet, le  $^{10}\text{B}$  possède une importante section de capture des neutrons et se transforme en  $^7\text{Li}$  et  $^4\text{He}$  selon la réaction <sup>[34]</sup>:



Le pyrocarbone a été choisi comme interphase pour l'étude. L'interphase carbonée est le matériau le plus approprié pour les applications nucléaires du fait de sa très bonne résistance aux irradiations neutroniques même à de hautes températures (supérieures à 800°C). De structure lamellaire, le pyrocarbone est constitué de feuillets de graphène empilés parallèlement et quasi-équidistants mais avec des orientations aléatoires selon le plan 002 du carbone (figure I.7) <sup>[35][36]</sup>.

Ces feuillets de carbone sont reliés les uns aux autres par des liaisons inter-plans faibles de type Van der Waals. La structure du pyrocarbone est désorganisée à longue distance par rapport à celle du graphite, avec une orientation préférentielle des plans de graphène par rapport à l'axe de la fibre plus ou moins marquée. Un meilleur comportement mécanique des composites SiC/SiC est observé avec une interphase pyrocarbone hautement anisotrope à de hautes températures <sup>[37][38]</sup>. Cette texture permet un bon couplage fibre/matrice et la conservation de la tenue mécanique des composites SiC/SiC sous flux neutronique (spectre rapide) et ce, jusqu'à de fortes doses.

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE



*Figure I.7 - Structure du pyrocarbone laminaire. Liaisons blanches : fragments hexagonaux ; sphères bleues et rouges : atomes de carbone divalents et tétravalents ; sphères vertes : hydrogène [39]*

L'épaisseur de l'interphase de pyrocarbone influe aussi sur les propriétés mécaniques des composites SiC/SiC. D'après Y. Katoh [6], le comportement mécanique des composites est conservé à haute température et à de fortes doses d'irradiation pour une interphase d'épaisseur inférieure à 150 nm. Une interphase trop épaisse (supérieure à 300 nm) conduit aussi à une décohésion fibre/matrice limitant les possibilités de transfert de charge par cisaillement interfacial et conduisant donc à une dégradation des propriétés mécaniques.

### 2.4 L'infiltration chimique en phase vapeur (CVI)

L'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) a été choisie comme technique de densification des composites SiC/SiC car cette méthode produit des composites d'excellente pureté avec une matrice hautement cristalline et de bonnes propriétés mécaniques [40]. D'autres procédés peuvent être utilisés pour infiltrer la matrice SiC au sein d'une préforme fibreuse : la pyrolyse d'un polymère imprégné (PIP) avec ou sans ajout de poudres, le frittage ou l'imprégnation par du silicium liquide (MI). Après la mise en forme de la préforme tissée, une étape de désensimage est effectuée pour les fibres HNS et TSA3 par un traitement thermique sous vide à 900°C dans le four CVI. Durant les étapes de densification, l'interphase puis la matrice sont déposées sur la préforme par décomposition chimique de gaz précurseurs. Le pyrocarbone est déposé à partir de déshydrogénation d'hydrocarbures ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  ou  $\text{C}_3\text{H}_6$ ). Le méthyltrichlorosilane (MTS,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) est utilisé pour l'infiltration de la matrice SiC. L'infiltration en phase gazeuse s'effectue en plusieurs étapes (figure I.8) [41]:

- ✓ les espèces gazeuses migrent par convection vers le substrat ;
- ✓ des réactions chimiques homogènes se produisent dans la phase gazeuse conduisant à la décomposition du précurseur et à la formation d'espèces réactionnelles intermédiaires ;
- ✓ les espèces intermédiaires diffusent et atteignent la surface du substrat. Des réactions hétérogènes (adsorption, réaction de surface) se produisent pour former le dépôt ;
- ✓ les produits et les réactifs non consommés sont évacués par diffusion puis par convection.

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

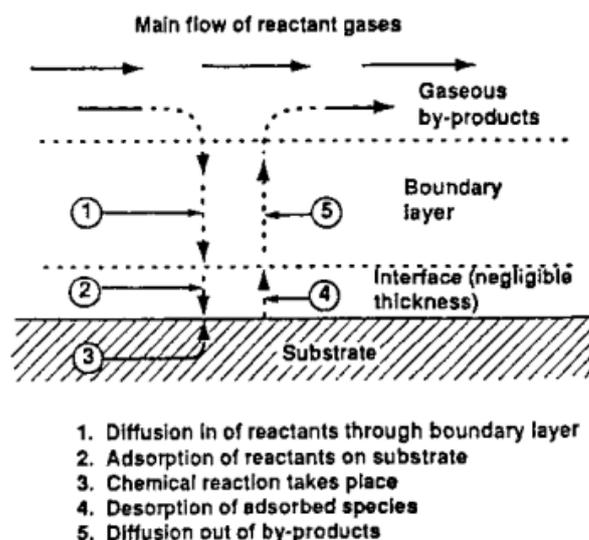


Figure I.8 - Principaux phénomènes physico-chimiques se déroulant au cours du procédé CVI <sup>[42]</sup>

La CVI se fait à relativement faible température (900 – 1000°C) et faible pression (< 0,5 atm). Pour avoir les meilleures performances mécaniques possibles et un faible taux de porosités résiduelles, la vitesse de densification est lente. L'optimisation de ces paramètres permet d'obtenir des composites SiC/SiC avec une porosité résiduelle inférieure à 10 %.

### 3. PROBLÉMATIQUE DU COUPLAGE FIBRE/MATRICE

#### 3.1 Définition du couplage fibre/matrice (F/M)

Le comportement mécanique des composites dépend de l'intensité du couplage fibre/matrice contrôlé par l'interphase PyC déposée entre les fibres et la matrice. Le couplage fibre/matrice (F/M) ne doit être ni trop fort pour prévenir la propagation des fissures matricielles aux fibres, ni trop faible pour permettre le transfert de charge de la matrice aux fibres <sup>[43]</sup>.

Les composites SiC/SiC possèdent un module d'Young inférieur à celui des fibres SiC de dernière génération seules et une déformation à rupture supérieure à celle de la matrice SiC. Ces matériaux ont un comportement contrainte/déformation non linéaire et développent une pseudo-ductilité permettant l'endommagement du matériau sous charge. L'énergie de décohésion interfaciale et la résistance au cisaillement sont fortement influencées par le couplage F/M qui, s'il est idéal ou dit intermédiaire, assurera au composite une déformation inélastique avant sa rupture (figure I.9 c). Lorsque le couplage fibre/matrice est fort (figure I.9 a.), les fissures initiées dans la matrice se propagent dans les fibres, de par la trop grande énergie de décohésion interfaciale, conduisant à la rupture des renforts et un comportement fragile pour les composites SiC/SiC. La rupture prématurée du composite se produit à des niveaux de déformation équivalents à celui du SiC monolithique. Quand le couplage fibre/matrice est faible (figure I.9 b.), le composite présente une déformation longitudinale au-delà du domaine d'élasticité de la matrice (point A). Les fissures sont déviées à l'interface fibre/PyC et le transfert de charge matrice/fibre permet la multi fissuration de la matrice (plateau A à B). Par la suite, les fibres portent l'ensemble de la charge jusqu'à atteindre leur contrainte à rupture menant à la rupture finale du composite.

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Cependant, si la liaison F/M est trop faible, le transfert de charge reste médiocre, les longueurs de rechargement élevées et la résistance mécanique trop faible. Les composites idéaux doivent présenter un couplage fibre/matrice intermédiaire permettant la déviation des fissures mais avec des longueurs de rechargement plus faibles voire des phénomènes de friction à l'interface. Ainsi, la résistance est augmentée tout en conservant un comportement élastique endommageable par la déviation des fissures au niveau de l'interphase PyC.

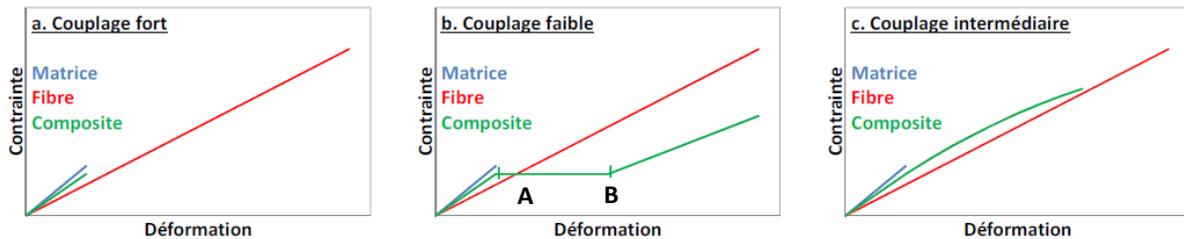


Figure I.9 - Représentation schématique du comportement du composite SiC/SiC avec un couplage fibre/matrice fort (a.), faible (b.) et intermédiaire (c.)<sup>[44]</sup> Dans notre cas (fibres de troisième génération), le module de Young des fibres sera supérieur à celui du composite.

### 3.2 Couplage fibre/matrice au sein des composites SiC/SiC

Deux comportements mécaniques distincts sont observés pour les composites SiC/SiC à base de fibres HNS et TSA3. Les composites HNS/PyC/SiC offrent une bonne tolérance à la déformation ( $\epsilon_r = 0,6 - 0,7\%$ ) et ainsi un caractère élastique endommageable. Les composites TSA3/PyC/SiC présentent une plus faible tolérance à la déformation ( $\epsilon_r = 0,2 - 0,3\%$ ) qui induit un caractère élastique endommageable moins marqué<sup>[45]</sup>. Cette différence de comportement mécanique est corrélée à la différence d'intensité entre les couplages fibre/matrice des composites, qui diffère en fonction de la nature du renfort fibreux utilisé pour une même interphase carbonée (figure I.10). Les composites HNS/PyC/SiC possèdent un couplage fibre/matrice modéré, au contraire de celui des composites TSA3/PyC/SiC qui est trop intense.

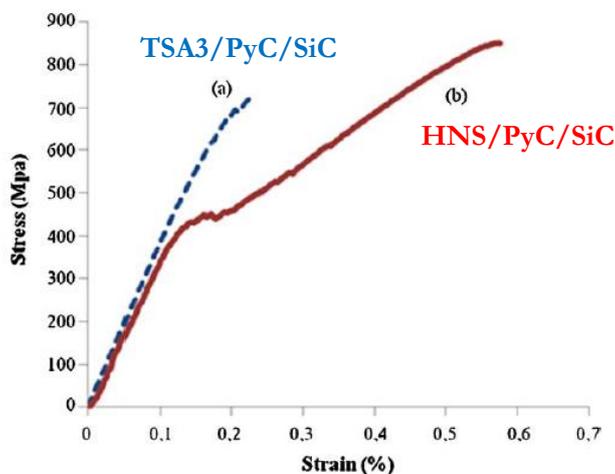


Figure I.10 – Comportement mécanique du minicomposite TSA3/PyC/SiC (a) et du minicomposite HNS/PyC/SiC (b)<sup>[45]</sup>

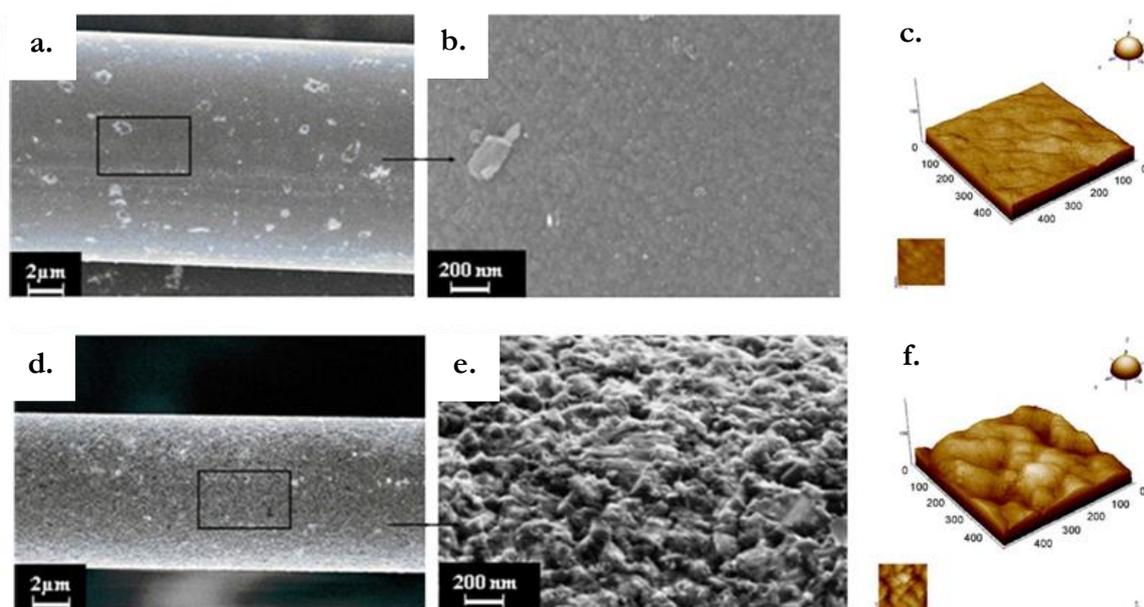
## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Malgré tout, la fibre TSA3 présente des avantages vis-à-vis de la fibre HNS pour les applications visées justifiant ces travaux d'amélioration. Il est donc important d'optimiser l'interface fibre/matrice de ces composites afin d'obtenir un comportement mécanique se rapprochant de celui des composites à base de fibres HNS. Bien que les fibres HNS et TSA3 possèdent de nombreuses similarités, il n'est pas exclu que leurs propriétés de surface puissent générer des couplages fibre/matrice de natures distinctes. La modification des propriétés de surface des fibres TSA3 pourrait notamment permettre l'amélioration du comportement mécanique des composites TSA3/PyC/SiC.

### 3.3 Influence de la rugosité de surface des fibres sur le couplage F/M

L'intensité du couplage entre les fibres et la matrice pourrait être influencée par la rugosité de surface des fibres. En effet, la rugosité de surface des fibres TSA3 est trois fois supérieure à celle des fibres HNS (figure I.11). L'apparition des fissures matricielles génère des frictions à l'interface fibre/matrice avec des glissements et des déliations. Cependant, une rugosité élevée provoquerait une forte résistance au glissement interfacial (fortes contraintes radiales de compression sur la fibre) et serait responsable du caractère quasi-fragile observé <sup>[46]</sup>. En suivant cette hypothèse, la diminution de la rugosité de surface des fibres TSA3 devrait conduire à une amélioration de la résistance mécanique des composites renforcés par les fibres TSA3.

Une oxydation contrôlée en voie liquide de l'extrême surface de fibres TSA3 a été réalisée par plusieurs types de traitements chimiques lors de la thèse d'Emilien Buet, doctorant au LTMEX <sup>[47]</sup>. Ces traitements ont fait diminuer la rugosité des fibres TSA3 d'un facteur deux mais sans modifier les propriétés mécaniques des composites TSA3/PyC/SiC.



*Figure I.11 – Observations par MEB d'une fibre HNS et d'une fibre TSA3 dans leur sens longitudinal (a. et d.) avec un agrandissement de leur état de surface (b. et e.) et analyses par AFM (Atomic Force Microscope) de leur topographie de surface (c. et f.) <sup>[48]</sup>*

### 3.4 Influence de la physico-chimie de surface des fibres sur le couplage F/M

D'après le paragraphe précédent, la morphologie de surface des fibres n'est pas le seul facteur clé contrôlant l'intensité du couplage fibre/matrice. La chimie de surface des fibres pourrait aussi influencer ce couplage mais les interactions mises en jeu à l'interface F/M restent mal comprises et font l'objet de cette thèse.

#### 3.4.1 Étude de la chimie de surface des fibres SiC

La composition des deux fibres SiC étudiées est dite proche de la stœchiométrie. Pourtant, elles contiennent toutes deux du carbone en excès dont la répartition dans leur section n'est pas identique <sup>[49]</sup>. La composition des fibres HNS est homogène alors que les fibres TSA3 présentent plus de carbone au cœur (54,1% at.) qu'en surface (50,7% at.). Cette différence de composition chimique entre les deux fibres SiC est beaucoup plus faible en extrême surface où un enrichissement en carbone est observé pour les deux fibres sur plusieurs nanomètres d'épaisseur (resp. 83,9% at. et 84,3% at. pour les fibres HNS et TSA3) (tableau I.3). Par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), il est avéré que le carbone hybridé sp<sup>2</sup> est la liaison majoritaire en surface <sup>[50]</sup>. Des éléments comme le silicium et l'oxygène sont aussi présents, révélant la présence possible de groupements SiC et SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> en surface de fibres.

Composition chimique (% at.)		Si	C	O
Fibres HNS	Cœur → Surface	48,2	51,5	0,3
	Extrême surface	10,5	83,9	5,6
Fibres TSA3	Cœur	45,7	54,1	0,2
	Surface	49,1	50,7	0,2
	Extrême surface	11,6	84,3	4,1

Tableau I.3 – Composition chimique de cœur et de surface des fibres SiC <sup>[51][45]</sup>

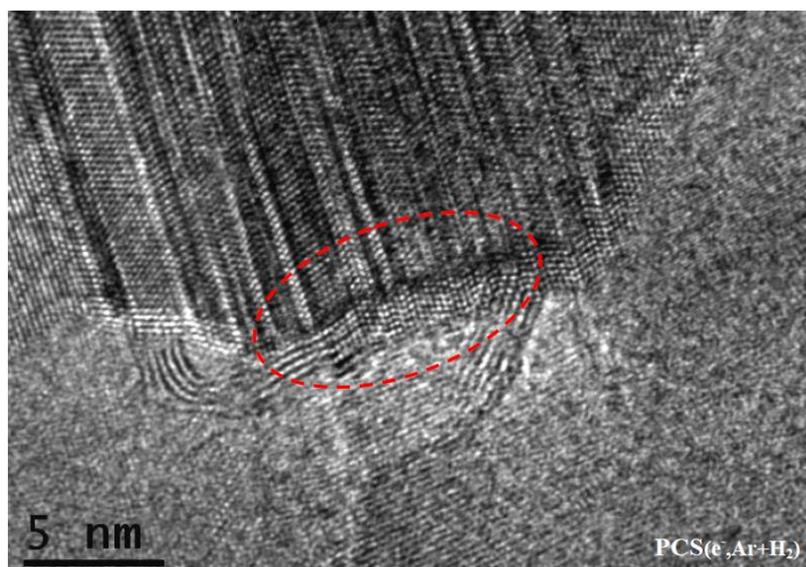
#### 3.4.2 Origine de la chimie de surface des fibres SiC

La surface des fibres SiC est donc riche en carbone mais l'origine et l'influence de ce carbone sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC ne sont pas encore connues. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées quant à l'origine du carbone de surface des fibres qui pourrait être différente en fonction de la nature des fibres SiC. Ce carbone pourrait se former au cours de l'élaboration des fibres ou lors de la pyrolyse du polymère d'ensimage appelée aussi désensimage.

Le carbone libre des fibres TSA3 pourrait provenir de la volatilisation du silicium pendant le traitement haute température (1800°C) <sup>[48]</sup>. Par ailleurs, les précurseurs des fibres HNS et TSA3 contiennent aussi des groupements méthyles responsables de l'excès de carbone dans la fibre.

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Aux premiers stades de la céramisation, ce carbone libre se retrouve sous la forme d'agrégats de 2 à 5 nm au sein d'une phase Si-C-O mal organisée et sa formation est fortement influencée par celle du carbure de silicium <sup>[52][53][54]</sup>. Les grains de carbure de silicium en contact avec cette phase mal organisée commencent par s'entourer de quelques plans de graphène. La structure du SiC sert de germes de croissance au carbone libre. D'après la figure I.12, ce carbone croît par épitaxie à la surface des grains SiC des fibres pour former des couches carbonées de type turbostratique au sein de la fibre mais également en extrême surface. Ainsi, les plans de carbone turbostratique s'alignent parallèlement aux facettes des grains SiC ou semblent croître perpendiculairement à ces facettes et s'incliner pour devenir quasi parallèles à la fibre en surface. Ces rubans carbonés peuvent s'organiser en empilements, comptant plus d'une dizaine de feuillets de graphène sur une longueur de 5 nm et plus. L'alternance de plans Si/C/Si/C selon la direction {111} de la structure blende des grains de la fibre semble favoriser les relations d'orientation et donc la croissance épitaxiée des rubans de carbone turbostratique parallèlement aux plans {111}. La relation  $3d_{002,C} \approx 4d_{111,SiC}$  explique également la croissance possible du carbone perpendiculairement aux surfaces des grains <sup>[55]</sup>.



*Figure I.12 - Cliché METHR d'une fibre Hi-Nicalon montrant un grain de SiC entouré de plans carbonés (cercle rouge) <sup>[55]</sup>*

Une autre hypothèse, quant à l'origine du carbone de surface, peut être avancée. Lors du désensimage des fibres effectué par traitement thermique sous vide avant les étapes de consolidation/densification du composite SiC/SiC, la perte de masse des fibres correspond à la pyrolyse d'une grande partie de l'ensimage. Néanmoins, il n'est pas établi que les résidus de la pyrolyse de l'ensimage soient totalement éliminés. D'après les observations effectuées par J.L. Thomason et D.W. Dwight <sup>[56]</sup>, la couche d'ensimage des fibres HNS est non uniforme. Des amas de polymère de plusieurs nanomètres à plusieurs microns d'épaisseur ont été relevés en surface de fibres (figure I.13). Les amas ayant une épaisseur proche du micron pourraient être plus difficiles à éliminer. Les résidus carbonés d'ensimage pourraient rester à la surface de la fibre après traitement thermique et contribuer à la couche de carbone présente sur les premiers nanomètres de la fibre.

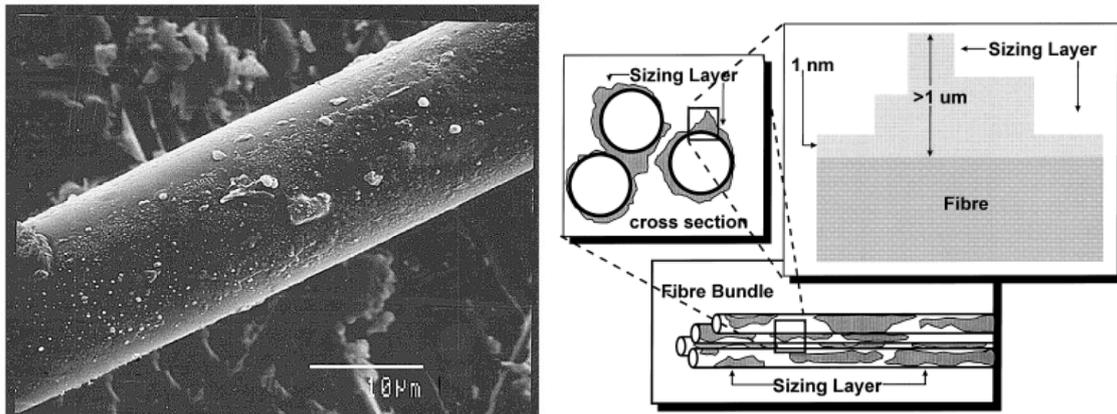


Figure I.13 - Observation de la distribution inhomogène de l'ensimage sur une fibre HNS par MEB et modèle de la couche d'ensimage sur des fibres [56]

### 3.4.3 Réactivité de la surface carbonée des fibres SiC

Pour comprendre les différences de comportement mécanique et d'intensité des couplages fibre/matrice des composites SiC/SiC, la réactivité du carbone de surface des fibres HNS et TSA3 doit être étudiée. Cette réactivité dépend de la teneur en sites actifs et donc de liaisons pendantes présentes en surface [57] [58]. Ces derniers sont composés d'atomes susceptibles d'entraîner des liaisons plus ou moins fortes avec l'interphase de PyC et pourraient donc avoir une grande influence sur l'adhésion et la croissance des premières couches du pyrocarbone et donc sur la force de la liaison fibre/matrice.

Les interactions chimiques de surface des fibres sont liées à la diversité structurale des sites actifs, induisant une réactivité hétérogène. Les sites les plus réactifs sont les carbones de bords de plan, sur les faces zigzag et fauteuil, les défauts de position ou de composition (dislocations), ainsi que les zones de carbone désorganisé [59][60] (figure I.14). La forte réactivité de ces sites est due à leur haute densité d'électrons non appariés. Les sites les moins réactifs appelés carbones basaux sont les atomes de milieu de plan. Ainsi, plus le carbone turbostratique de surface des fibres et le pyrocarbone seront graphitisés, moins ils seront réactifs du fait de la diminution du nombre de défauts et de carbones de bord de plan.

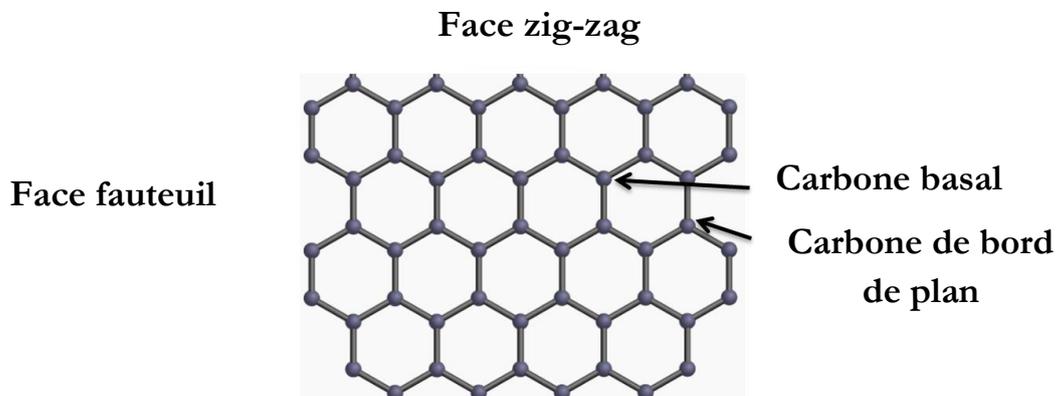


Figure I.14 – Illustration des faces zig-zag et fauteuil d'un plan de graphène

## 4. MATÉRIAU MODÈLE DE L'ÉTUDE

### 4.1 Les composites $C_f/SiC_m$

Les composites C/SiC seront comparés aux composites SiC/SiC au cours de cette étude afin de mieux appréhender les mécanismes d'adhésion entre la surface carbonée des fibres SiC et l'interphase PyC, par l'introduction de fibres de carbone modèles. Les composites à matrice céramique renforcés par les fibres de carbone, dites « haute résistance » (fibres T300, Toray carbone), offrent une grande résistance mécanique à de hautes températures (supérieures à 900°C). Ces composites possèdent un bon comportement aux chocs thermiques <sup>[61][62]</sup>. Leurs propriétés mécaniques leur permettent d'être utilisés pour des applications thermomécaniques dans les secteurs de l'aérospatial et de l'aéronautique. L'oxydation du carbone au-delà de 450°C constitue l'inconvénient principal de ces matériaux, qui entraîne une dégradation du composite, se manifestant par une baisse des propriétés mécaniques <sup>[63]</sup>.

De plus, leur faible tolérance à l'endommagement, induit une problématique commune aux composites SiC/SiC à base de renforts TSA3. Ces matériaux ne peuvent pas être utilisés en environnement nucléaire du fait des contraintes d'origine thermiques générées par les différences de coefficients de dilatation thermique des fibres et de la matrice. Les composites C/SiC de l'étude seront élaborés par CVI dans les mêmes conditions que les composites SiC/SiC. Avant la densification de l'interphase et de la matrice, les fibres de carbone seront désensimées par traitement thermique.

### 4.2 Les fibres T300

Les propriétés de surface des fibres SiC seront comparées à celles des fibres de carbone T300 (Toray Carbon). La surface de cette fibre de carbone constituera la référence pour cette étude car de nombreux travaux ont été effectués sur cette fibre. Ces fibres ex-PAN sont largement utilisées pour renforcer des composites à matrice céramique du fait de leur coût modéré associé à une faible densité et de bonnes performances (tableau I.4).

PROPRIETES	Fibre T300
Densité	1,76 <sup>[64]</sup>
Module d'Young (GPa)	231 <sup>[64]</sup>
Contrainte à la rupture (GPa)	2,24 <sup>[64]</sup>
$\epsilon_R$ (%)	0,95 <sup>[66]</sup>
Conductivité thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 25°C)	6,3 <sup>[66]</sup>

Tableau I.4 – Propriétés des fibres T300

Les fibres T300 sont fabriquées à partir de polyacrylonitrile ((CH<sub>2</sub>-CH-CN)<sub>n</sub>). Au cours du filage du polymère, les fibres subissent un étirage permettant aux chaînes moléculaires de s'orienter préférentiellement selon l'axe de la fibre. Les fibres sont rassemblées en mèches et sont rendues infusibles par réticulation à 200-300°C sous air et sous tension afin de conserver l'orientation moléculaire puis carbonisées sous azote entre 1000 et 1500°C <sup>[64]</sup>.

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette fibre de carbone présente une structure dite turbostratique composée d'empilements de feuillets de graphène ( $Csp^2$ ) plus ou moins fautés et sans relation d'orientation entre les plans (figure I.15). Dans un même feuillet, les liaisons entre les atomes d'une même couche sont covalentes alors que les liaisons entre feuillets sont beaucoup plus faibles (interactions électrostatiques de type Van Der Waals).

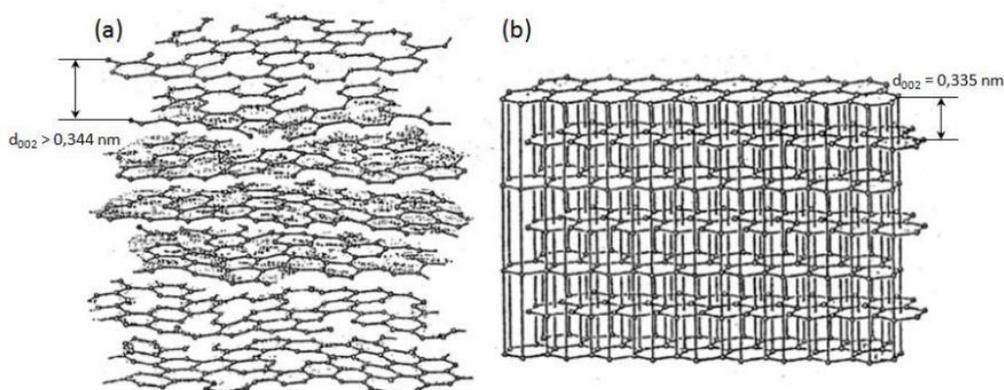


Figure I.15 – Illustration d'un carbone turbostratique (a.) par rapport au graphite (b.)

[67]

La structure des carbones turbostratiques est constituée de couches poly-aromatiques planes dont le diamètre est plus petit que  $10 \text{ \AA}$ , isolées ou empilées par deux ou trois en désordre turbostratique (figure I.16 a.). Ces petits domaines sont appelés unités structurales de base (USB) et se rassemblent localement en volumes orientés conduisant à l'orientation moléculaire locale (OML) (figure I.16 b.) des matériaux carbonés tels que les fibres de carbone étudiées et qui sont caractérisés par :

- la hauteur d'empilement des plans de graphène  $L_c$  (selon le plan (002) du carbone) ;
- l'extension latérale des domaines cohérents  $L_a$  (selon le plan (100) du carbone) ;
- la distance inter-réticulaire séparant les plans (002).

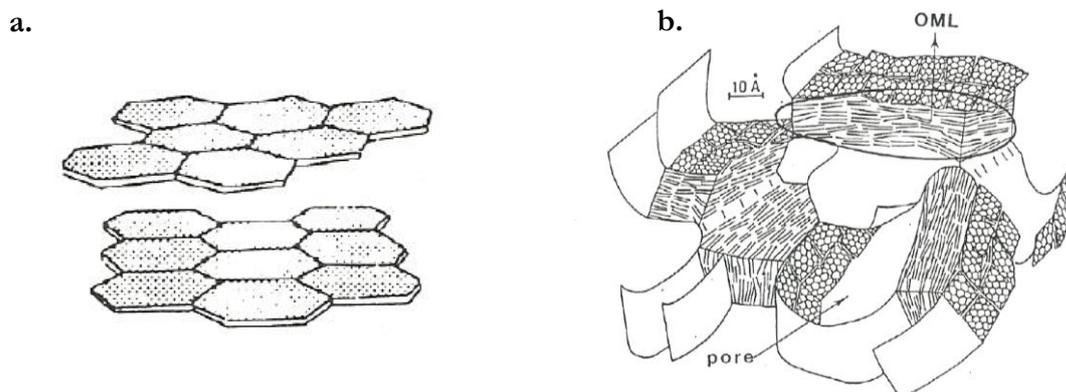


Figure I.16 - Unité structurale de base (USB) (a.) et microtexture d'un composé carboné (b.) [68][69]

La distance inter-réticulaire ( $d_{002}$ ) entre les plans de la fibre T300 est d'environ  $0,36 \text{ nm}$  [70], valeur supérieure à  $0,334 \text{ nm}$  (graphite) et l'extension latérale des plans de graphène ( $L_a$ ) est de  $2,1 \text{ nm}$ . Les cristallites sont parallèles et plus ordonnées en surface qu'au cœur de la fibre. L'hétérogénéité de structure est marquée par un changement de degré d'orientation préférentiel des plans

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

graphitiques et des distorsions qui décroissent graduellement de la surface ( $14^\circ$  et 0,6%) au cœur ( $26^\circ$  et 1,6%). Les cristallites de carbone turbostratique sont donc plus larges et plus orientées selon l'axe de la fibre en surface. La hauteur d'empilement des plans de graphène ( $L_c$ ) varie de 10 nm en surface à 2,2 nm au cœur de la fibre.

### 4.3 Traitement thermique des fibres T300

Les composites C/SiC fabriqués à partir de fibres T300 (ou PANEX 33 pour certaines études) et densifiés par CVI sont fragiles. Cependant, lorsque les fibres sont traitées préalablement à  $1600^\circ\text{C}$ , sous argon pendant deux heures, une amélioration de leurs propriétés mécaniques est observée. L'augmentation importante de la contrainte à rupture (2,4 GPa pour les fibres brutes et 3,0 GPa pour celles traitées à  $1600^\circ\text{C}$ ) est accompagnée d'une faible chute en allongement (1,05 % contre 1,21 %), liée à une augmentation de la rigidité. Le module d'Young de ces fibres croît avec la température alors que la contrainte à la rupture passe par un maximum à  $1600^\circ\text{C}$  (figure I.17 a.)<sup>[71][72][73]</sup>. Ce comportement suit le comportement mécanique classique des fibres ex-PAN sous température (figure I.17 b.).

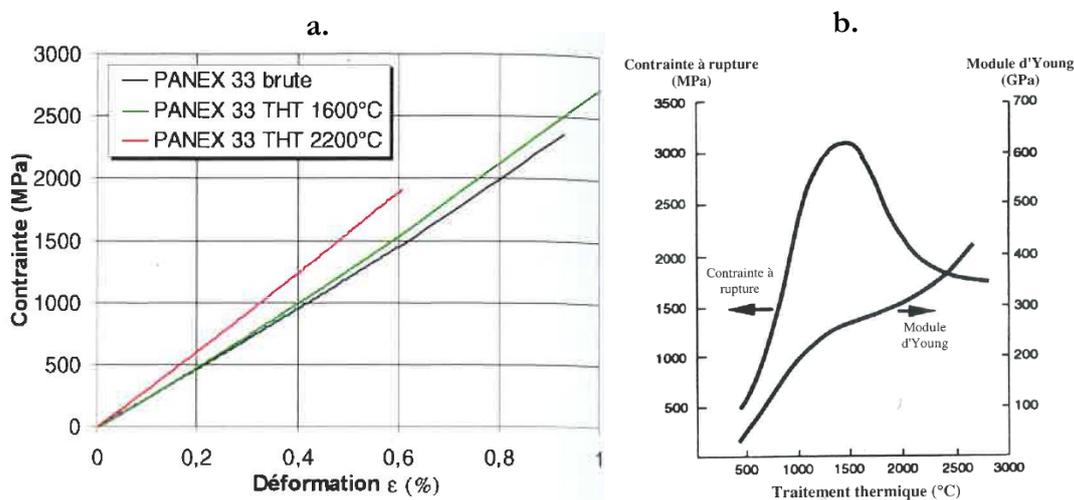


Figure I.17 - Courbe de traction à température ambiante, à  $1600^\circ\text{C}$  et à  $2200^\circ\text{C}$  pour les fibres PANEX 33 (a) et évolution des propriétés d'une fibre de carbone ex-PAN en fonction de la température de traitement (b)

[71]

D'après les travaux de C. Cazeneuve<sup>[74]</sup>, l'analyse de la fibre T300 par spectroscopie de photoélectrons montre que sa surface est composée de 81,5% at. de carbone, 12,7% at. d'oxygène et de 5,3% at. d'azote. La concentration atomique en azote est plus importante en surface (6 - 7% at. en surface contre 2% at. au cœur)<sup>[75]</sup> (figure I.18). A  $1600^\circ\text{C}$ , l'azote est éliminé sous la forme de diazote<sup>[70]</sup>, permettant la création de nouvelles liaisons entre les couches carbonées et conduisant à un renforcement de la fibre T300.

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

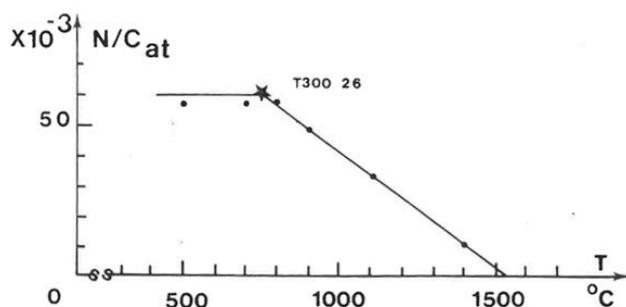


Figure I.18 – Evolution du rapport azote/carbone en fonction de la température pour la fibre T300 [70]

Les plans de graphène se lient entre eux par leurs bords, les USB isolées et désorientées s'intègrent et augmentent l'épaisseur de l'empilement des couches de carbone formant des régions d'orientation moléculaire locale plus étendues. Cette réorganisation se traduit par la formation de nanopores dus aux distorsions des couches carbonées (figure I.19) et par la diminution de la distance inter-réticulaire  $d_{002}$  et l'augmentation des distances  $L_a$  et  $L_c$  des plans carbonés [76]. Le départ de l'azote permet à la fibre de tendre vers une meilleure rigidité des feuillets suite à la disparition des défauts texturaux et d'impuretés.

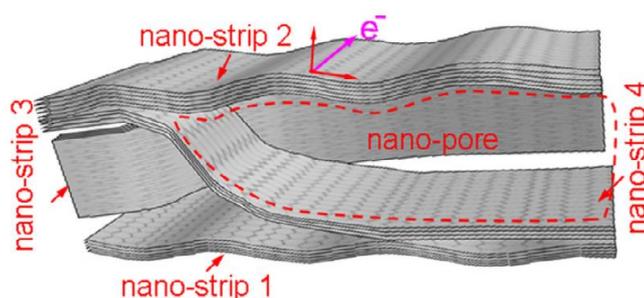


Figure I.19 - Schéma de nano-pore entouré en rouge [76]

Ainsi, cette modification de la microstructure et de la texture de la fibre sous l'effet du traitement thermique pourra modifier le couplage fibre/matrice des composites T300/SiC.

## 5. CONCLUSION

Les composites SiC/SiC sont des matériaux actuellement développés pour de nombreuses applications dans les secteurs de l'aéronautique et de l'aérospatial du fait de leurs propriétés à haute température et du nucléaire pour, de surcroît, leur bon comportement sous irradiation. Les fibres SiC de haute pureté, dites de troisième génération, Hi-Nicalon S (HNS) et Tyranno SA3 (TSA3), possèdent de bonnes caractéristiques thermomécaniques permettant leur utilisation en tant que renforts de composites thermostructuraux. Ces deux fibres présentent des caractéristiques chimiques, thermiques et mécaniques proches. Cependant, pour une même interphase de pyrocarbone et une même matrice SiC données, les composites élaborés par CVI renforcés par les fibres HNS et TSA3 ont des propriétés mécaniques différentes. Les composites TSA3/PyC/SiC présentent une faible tolérance à la déformation contrairement aux composites

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

HNS/PyC/SiC, qui possèdent un bon comportement élastique endommageable. Ce phénomène est attribué à l'intensité du couplage fibre/matrice qui varie en fonction de la nature des fibres.

L'intensité du couplage fibre/matrice, régissant les propriétés mécaniques des composites, ne dépend pas uniquement de la rugosité de surface des fibres. Elle est également influencée par la physicochimie de surface du renfort. La nature des liaisons interfaciales entre le pyrocarbone et la fibre est une composante importante à prendre en compte. Ces interactions dépendent fortement des liaisons pendantes à la surface des fibres SiC. Les surfaces des fibres HNS et TSA3 sont principalement composées de carbone. Il est ainsi important d'en déterminer l'origine, la structure ainsi que les sites actifs présents à la surface des fibres afin d'appréhender l'adhésion chimique à l'interface PyC/fibre SiC puis de déterminer son impact sur le couplage fibre/matrice du composite. Une compréhension des mécanismes de sa formation est nécessaire afin de trouver un éventuel traitement pour améliorer le comportement mécanique des composites SiC/SiC renforcés par les fibres TSA3.

Une étude comparative des composites SiC/SiC avec les composites C/SiC, renforcés par les fibres T300 sera effectuée au cours de cette étude. Les fibres T300 traitées thermiquement jusqu'à 1600°C apportent un comportement élastique endommageable aux composites C/SiC, qui présentaient au préalable un comportement fragile. Le traitement thermique modifie la structure et la composition chimique de la fibre et certainement celles de la surface des fibres T300. L'évolution des propriétés de surface des fibres T300 en relation avec celles du composite sera alors étudiée et nous rechercherons si des parallèles peuvent être établis avec les fibres SiC HNS et TSA3 afin de mieux comprendre les mécanismes d'interactions entre le pyrocarbone et ces fibres SiC et ainsi améliorer l'intensité du couplage fibre/matrice des composites SiC/SiC.

### RÉFÉRENCES

- [1] J. Camassel, J.-L. Robert, and S. Contreras, “Matériaux semi-conducteurs à grand gap: SiC, ” Ed. Techniques Ingénieur, 1998.
- [2] T. L. Daulton, T. J. Bernatowicz, R. S. Lewis, S. Messenger, F. J. Stadermann, and S. Amari, “Polytype distribution of circumstellar silicon carbide,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 67, no. 24, pp. 4743–4767, 2003.
- [3] L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, and D. A. Petti, “Handbook of SiC properties for fuel performance modeling,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 371, no. 1, pp. 329–377, Sep. 2007.
- [4] S. Sōmiya and Y. Inomata, Eds., *Silicon carbide ceramics*, English language ed. London ; New York : New York, NY, USA: Elsevier Applied Science ; Sole distributor in the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co, 1991.
- [5] J.Lamon, “Properties and Characteristics of SiC and SiC/SiC composites,” *Comprehensive Nuclear Materials*, vol. 2, pp. 323-338, 2012.
- [6] Y. Katoh, K. Ozawa, T. Hinoki, Y. Choi, L. L. Snead, and A. Hasegawa, “Mechanical properties of advanced SiC fiber composites irradiated at very high temperatures,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 417, no. 1, pp. 416–420, 2011.
- [7] G.Camus, C. Lorrette, R. Pailler, F. Rebillat, B. Reignier, F. Teyssandier, “Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibres longues,” Ed. Techniques de l'ingénieur, 2014.
- [8] Y. Katoh, T. Nozawa, L. L. Snead, K. Ozawa, and H. Tanigawa, “Stability of SiC and its composites at high neutron fluence,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 417, no. 1, pp. 400–405, 2011.
- [9] A. Hasegawa, A. Kohyama, R. H. Jones, L. L. Snead, B. Riccardi, and P. Fenici, “Critical issues and current status of SiC/SiC composites for fusion,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 283, pp. 128–137, 2000.
- [10] L.Chaffron, J.L. Seran, P. Billot, “Plan de développement de la gaine combustible SiC/SiC et programme de recherche pour l'amélioration de l'interphase, ” Rapport interne CEA, 2006.
- [11] C. Sauder and J. Lamon, “Tensile Creep Behavior of SiC-Based Fibers with a Low Oxygen Content,” *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 90, no. 4, pp. 1146–1156, 2007.
- [12] C. Sauder, A. Brusson, and J. Lamon, “Influence of Interface Characteristics on the Mechanical Properties of Hi-Nicalon type-S or Tyranno-SA3 Fiber-Reinforced SiC/SiC Minicomposites: Influence of Interface Characteristics on the Mechanical Properties,” *International Journal Of Applied Ceramic Technology*, vol. 7, no. 3, pp. 291–303, 2010.
- [13] J. Sha, T. Nozawa, J. Park, Y. Katoh, and A. Kohyama, “Effect of heat treatment on the tensile strength and creep resistance of advanced SiC fibers,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 329, pp. 592–596, 2004.

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- [14] T. Hinoki, L. L. Snead, Y. Katoh, A. Hasegawa, T. Nozawa, and A. Kohyama, “The effect of high dose/high temperature irradiation on high purity fibers and their silicon carbide composites,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 307, pp. 1157–1162, 2002.
- [15] Data sheet Nippon Carbone HNS Fibers.
- [16] Data sheet UBE TSA3 Fibers.
- [17] Y. Hasegawa and K. Okamura, “Synthesis of continuous silicon carbide fibre. Part 4. The structure of polycarbosilane as the precursor,” *Journal of Materials Science*, vol. 21, pp. 321–328, 1986.
- [18] N.P. Bansal, ed. *Handbook of ceramic composites*, vol. 200, Springer Science & Business Media, 2006.
- [19] C. Laffon, M. Flank, P. Lagarde, M. Laridjani, R. Hagege, P. Olry, J. Cotteret, J. Dixmier, J.L. Miquel, H. Hommel, A.P. Legrand, “Study of Nicalon-based ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods,” *Journal of Materials Science*, vol. 24, no. 4, pp. 1503–1512, 1989.
- [20] A. R. Bunsell, J. Renard, *Fundamentals of fibre reinforced composite materials*, CRC Press, 2005.
- [21] M.-H. Berger, N. Hochet, A. R. Bunsell, “Chapitre VI: Properties and Microstructures of Small-Diameter SiC-Based Fibers,” pp. 207-290 in *Fine Ceramic Fibers*, edited by A.B. Bunsell and M.-H. Berger, Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
- [22] A. R. Bunsell, M.-H. Berger, “Fine diameter ceramic fibres,” *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 20, pp. 2249-2260, 2000.
- [23] H. Ichikawa, “Development of high performance SiC fibers derived from polycarbosilane using electron beam irradiation curing – A review,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol.114, no. 6, pp. 455-460, 2006.
- [24] W. Yang, H. Araki, A. Kohyama, J. Yu, and T. Noda, “New tyranno-SA fiber reinforced CVI-SiC/SiC composite,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 21, no. 18, pp. 1411–1413, 2002.
- [25] E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege, P. V. Huong, J. C. Sarthou, A. Delpuech, C. Laffon, P. Lagarde, M. Monthieux, A. Oberlin, “Conversion mechanisms of polycarbosilane precursor into a SiC-based ceramic material,” *Journal of Materials Science*, vol. 26, no. 5, pp. 1333–1345, 1991.
- [26] T. Ishikawa, “Advances in Inorganic Fibers,” in *Polymeric and Inorganic Fibers*, vol. 178, Ed. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 109–144, 2005.
- [27] C. Margueritat-Regenet, “Manuscrit de thèse : Elaboration et caractérisation de fils composites C/Al: infiltration spontanée et continue par activation chimique du mouillage,” École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002.
- [28] B. Taillet, “Manuscrit de thèse : Procédés alternatifs pour l’élaboration de matériaux composites à matrice céramique,” Université de Bordeaux, 2014.

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- [29] E. Gripon, “Manuscrit de thèse : Endommagement et microfissuration d’un composite à matrice céramique tissé 3D: approche multi-échelle et évaluation ultrasonore,” Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2013.
- [30] R. R. Naslain, “The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites,” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 29, no. 9, pp. 1145–1155, 1998.
- [31] A. Kaflou, “Manuscrit de thèse : Etude du comportement des interfaces et des interphases dans les composites à fibres et à matrices céramiques,” Université de Lyon, 2006.
- [32] E. Inghels and J. Lamon, “Caractérisation de l’endommagement de composites tissés à matrice SiC,” *Revue de physique appliquée*, vol. 23, no. 3, pp. 193–200, 1988.
- [33] CLEFS CEA N°59, 2010.
- [34] Y. Katoh, “Current status and recent research achievements in SiC/SiC composites,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 455, no. 1–3, pp. 387–397, 2014.
- [35] X. Bourrat, J.-M. Vallerot, F. Langlais, and G. L. Vignoles, “La croissance des pyrocarbones,” *L’Actualité Chimique*, vol. 295, pp. 1–5, 2006.
- [36] A. Oberlin, “Carbonization and graphitization,” *Carbon*, vol. 22, no. 6, pp. 521–541, 1984.
- [37] S. Bertrand, “Manuscrit de thèse : Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)<sub>n</sub> et (BN/SiC)<sub>n</sub>,” Université de Bordeaux 1, 1998.
- [38] E. Bouchart, “Manuscrit de thèse : Etude par microscopie à champ proche de la surface des fibres de carbone et de leur interface avec des matrices de pyrocarbone,” Université Bordeaux 1, 1999.
- [39] G. Vignoles, P. Weisbecker, J.-M. Leyssale, S. Houannigot, G. Chollon, “Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multiéchelles et multiperformances,” Ed. Techniques de l’ingénieur, 2015.
- [40] H. Le Poche, “Manuscrit de thèse : Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones lumineux issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse,” Université Bordeaux I, 2003.
- [41] H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition*, 2nd ed. Norwich, NY: Noyes Publications, 1999.
- [42] R. Naslain, F. Langlais and R. Fedou, “The CVI-processing of ceramic matrix composites,” *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 50, no. 5, pp. 191–207, 1989.
- [43] W. Yang, A. Kohyama, T. Noda, Y. Katoh, T. Hinoki, H. Araki, J. Yu, “Interfacial characterization of CVI-SiC/SiC composites,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 307, pp. 1088–1092, 2002.
- [44] J. Braun, “Manuscrit de thèse : Conséquences des interactions physico-chimiques résultantes de l’utilisation d’un matériau composite SiC/SiC dans un environnement caractéristique des réacteurs nucléaires du futur,” Université Pierre et Marie Curie, 2014.
- [45] E. Buet, C. Sauder, S. Poissonnet, P. Brender, R. Gadiou, and C. Vix-Guterl, “Influence of chemical and physical properties of the last generation of silicon carbide fibres on the

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- mechanical behaviour of SiC/SiC composite,” *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 32, no. 3, pp. 547–557, 2012.
- [46] H. Ming Yuan, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, “Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials: role of residual stresses,” *International Journal of Solids and Structures*, vol. 31, no. 24, pp. 3443-3455, 1994.
- [47] E. Buet, C. Sauder, S. Poissonnet, C. Vix-Guterl, “Procédé pour réduire la rugosité de surface de fibres en carbure de silicium destinées à être utilisées pour la réalisation d'un composite à matrice céramique,” Brevet EP 2 794 514 B1, Décembre 2016.
- [48] E. Buet, “Manuscrite de thèse : Influence des caractéristiques de surface des fibres de type Hi-Nicalon S et Tyranno SA3 sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC, ” Université de Haute-Alsace, 2012.
- [49] S. M. Dong, G. Chollon, C. Labrugère, M. Lahaye, A. Guette, J.L. Bruneel, M. Couzi, R. Naslain, D.L. Jiang,, “Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres,” *Journal of Materials Science*, vol. 36, no. 10, pp. 2371–2381, 2001.
- [50] J.Y. Yan, C.W. Chen, P.C. Fang, K.M. Yin, F.R. Chen, Y. Katoh, A. Kohyama, J.J. Kai, “The investigation of crack mechanism for Tyranno-SA SiC/SiC composites with ESI method,” *Journal of Nuclear Materials*, no. 329-333, pp.513-517, 2004.
- [51] C. Sauder, “Ceramic Matrix Composites: Nuclear Applications,” in *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling, Technology and Applications*, Wiley, Hoboken, NJ: Narottam P. Bansal and Jacques Lamon, 2014.
- [52] C. Dupin, “Manuscrit de thèse : Etude du comportement mécanique des matériaux composites à matrice céramique de faible épaisseur,” Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2013.
- [53] R. Bodet, X. Bourrat, J. Lamon, and R. Naslain, “Tensile creep behaviour of a silicon carbide-based fibre with a low oxygen content,” *Journal of Materials Science*, vol. 30, no. 3, pp. 661–677, 1995.
- [54] G. Puyoo, “Manuscrit de thèse : Augmentation de la durée de vie de composites à matrice céramique : rôle des fibres Si-C-O et des interphases B-C-N, ” Université de Bordeaux I, 2012.
- [55] M.-H. Berger, “ Mémoire d'Habilitation à Diriger la Recherche : A la recherche de la fibre céramique idéale - Evolution microstructurale et comportement local : l'indispensable lien entre Procédé de fabrication et Propriétés macroscopiques,” Université Pierre et Marie Curie Sorbonne Universités, 2011.
- [56] J. L. Thomason and D. W. Dwight, “The use of XPS for characterisation of glass fibre coatings,” *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, no. 12, pp. 1401–1413, 1999.
- [57] M. R. Axet, O. Dechy-Cabaret, J. Durand, M. Gouygou, and P. Serp, “Coordination chemistry on carbon surfaces,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 308, pp. 236–345, 2016.
- [58] L. R. Radovic and B. Bockrath, “On the Chemical Nature of Graphene Edges?: Origin of Stability and Potential for Magnetism in Carbon Materials,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 16, pp. 5917–5927, 2005.

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- [59] G. Fradet, “Manuscrit de thèse : Physico-chimie de l’interface fibres/matrice: applications aux composites Carbone/Carbone,” Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2013.
- [60] H. Li, H. Liang, F. He, Y. Huang, and Y. Wan, “Air dielectric barrier discharges plasma surface treatment of three-dimensional braided carbon fiber reinforced epoxy composites,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 10–11, pp. 1317–1321, 2009.
- [61] S.-J. Park, *Carbon Fibers*, vol. 210, Dordrecht: Springer Netherlands, 2015.
- [62] B. Heidenreich, “C/SiC and C/C-SiC composites,” in *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling, Technology and Applications*, Wiley, Hoboken, NJ: Narottam P. Bansal and Jacques Lamon, 2014.
- [63] J. Meinhardt, T. Woyke, F. Raether, and A. Kienzle, “Measurement and simulation of the oxidation of carbon fibers and C/SiC ceramic,” In *Advances in Science and Technology*, vol. 45, pp. 1489-1494. Trans Tech Publications, 2006.
- [64] H. Peterlik, “Carbon fibers,” in *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling, Technology and Applications*, Wiley, Hoboken, NJ: Narottam P. Bansal and Jacques Lamon, 2014.
- [65] Data sheet T300 Fibers.
- [66] G. Dupupet, “Fibres de carbone,” Ed. Techniques Ingénieur, 2008.
- [67] J.C. Bokros, “*Deposition, Structure, and Properties of Pyrolytic Carbon, Chemistry of Carbon,*” P.L. Walker Jr. and J. M. Dekker Eds., New York, pp. 1-118, 1969.
- [68] M. Monthieux and O. Delverdiere, “Thermal behavior of (organosilicon) polymer-derived ceramics. V: Main facts and trends,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 16, no. 7, pp. 721-737, 1996.
- [69] A. Oberlin, M. Oberlin, “Graphitizability of carbonaceous materials as studied by TEM and X-ray diffraction,” *Journal of Microscopy*, vol. 132, no. 3, pp. 353-363, 1983.
- [70] M. Guigon, “Manuscrit de thèse : Relation entre la microtexture et les propriétés mécaniques et électriques des fibres de carbone ex-polyacrylonitrile,” Université de Technologie de Compiègne, 1985.
- [71] C. Sauder, “Manuscrit de thèse : Relation microstructure/propriétés à haute température dans les fibres et la matrice de carbone,” Université Bordeaux I, 2001.
- [72] C. Sauder, J. Lamon, and R. Pailler, “The tensile behavior of carbon fibers at high temperatures up to 2400°C,” *Carbon*, vol. 42, no. 4, pp. 715-725, 2004.
- [73] H. T. Liu, L. W. Yang, X. Sun, H. F. Cheng, C. Y. Wang, W. G. Mao, and J. M. Molina-Aldareguia, “Enhancing the fracture resistance of carbon fiber reinforced SiC matrix composites by interface modification through a simple fiber heat-treatment process,” *Carbon*, vol. 109, pp. 435-443, 2016.
- [74] C. Cazeneuve, J. E. Castle, and J. F. Watts, “The structure of the interface in carbon fibre composites by scanning Auger microscopy,” *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 4, pp. 1902–1908, 1990.
- [75] V. Serin, R. Fourmeaux, Y. Kihn, J. Sevely, and M. Guigon, “Nitrogen distribution in high tensile strength carbon fibres,” *Carbon*, vol. 28, no. 4, pp. 573–578, 1990.

## CHAPITRE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- [76] G. Zhou, J.-H. Byun, S.-B. Lee, J.-W. Yi, W. Lee, S.-K. Lee, B.-S. Kim, J.-K. Park, S.-G. Lee, L. He, “Nano structural analysis on stiffening phenomena of PAN-based carbon fibers during tensile deformation,” *Carbon*, vol. 76, pp. 232–239, 2014.



**CHAPITRE 2**  
**MATÉRIAUX ET TECHNIQUES**  
**EXPÉRIMENTALES**

## TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION.....	31
2. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS .....	31
2.1 Fibres.....	31
2.2 Composites.....	33
3. CARACTÉRISATIONS PHYSICOCHIMIQUES.....	34
3.1 L'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-MS).....	34
3.2 La chromatographie gazeuse inverse (CGI).....	36
3.3 La spectroscopie de photoélectrons X.....	39
4. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION .....	42
4.1 Préparation des échantillons .....	42
4.2 Observations microstructurales des fibres et des composites .....	47
4.3 Analyse et traitement d'images METHR .....	48
5. CARACTÉRISATION MÉCANIQUE.....	51
5.1 Comportement mécanique des composites en traction.....	51
5.2 Contraintes résiduelles d'origine thermique .....	52
5.3 Comportement mécanique des composites en cisaillement.....	55
5.4 Observations des mécanismes locaux d'endommagement.....	57
6. CONCLUSION.....	57
RÉFÉRENCES.....	59

## 1. INTRODUCTION

Pour envisager l'utilisation des composites SiC/SiC en tant que matériau de cœur des centrales nucléaires, l'optimisation de leur comportement mécanique est nécessaire. Au cours de la synthèse bibliographique, il a été vu que la capacité des composites à matrice SiC à résister à l'endommagement est principalement contrôlée par le couplage fibre/matrice. Les différents paramètres, dont dépend ce couplage, ont été explicités précédemment.

Dans ce second chapitre, les matériaux choisis au cours de cette étude, les fibres et les composites que ces dernières renforcent, seront décrits plus en détails. Ensuite, un second volet introduira les différentes techniques utilisées pour étudier la composition et la microstructure de surface des fibres SiC et de carbone mais aussi les propriétés interfaciales des composites SiC/SiC et C/SiC. Cependant, l'analyse de la surface des fibres, riche en carbone, n'est pas aisée. Peu de techniques contribuent à caractériser du carbone à l'échelle nanométrique sur une surface non plane et permettent de discriminer le carbone de surface de fibre de celui du SiC ( $C_{sp^3}$ ) et du carbone turbostratique ( $C_{sp^2}$ ). Une veille technologique poussée a été réalisée afin de trouver les méthodes de caractérisations chimiques, microstructurales et mécaniques les plus adaptées pour le projet, décrites ci-après.

## 2. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

### 2.1 Fibres

Les fibres Hi-Nicalon S (HNS) et Tyranno SA3 (TSA3), fabriquées par NGS et Ube respectivement, sont les fibres de carbure de silicium sélectionnées pour l'application visée. Une meilleure compréhension des interactions physicochimiques de surface est obtenue par l'étude complémentaire et comparative de fibres de carbone T300 (Toray) brutes et traitées thermiquement à 1600°C pendant deux heures sous balayage d'argon. Les fibres de carbone traitées sont identifiées par la dénomination T300THT. Le tableau suivant liste les différentes caractéristiques des fibres données par les fabricants pour les lots utilisés.

Propriétés	Hi-Nicalon S (HNS)	Tyranno SA3 (TSA3)	T300
Revêtement	Non oxydé (NOX) <sup>[1]</sup>	/	/
Lot	520226 <sup>[1]</sup>	S1F08PX <sup>[2]</sup>	F4112G1 <sup>[3]</sup>
Fabricant	NGS <sup>[1]</sup>	Ube <sup>[2]</sup>	Toray <sup>[3]</sup>
Diamètre d'une fibre (µm)	13 <sup>[1]</sup>	10 <sup>[2]</sup>	8 <sup>[3]</sup>
Nombre de monofilaments	500 <sup>[1]</sup>	800 <sup>[2]</sup>	3000 <sup>[3]</sup>
Masse linéique (g/10 <sup>3</sup> m)	199 <sup>[1]</sup>	175 <sup>[2]</sup>	199 <sup>[3]</sup>
Taux d'ensimage (%m.)	1,13 <sup>[1]</sup>	0,59 <sup>[2]</sup>	1,1 <sup>[3]</sup>
Oxygène (%m.)	0,2 <sup>[1]</sup>	0,3 <sup>[2]</sup>	/

Tableau II.1 - Données des fournisseurs sur les caractéristiques des fibres <sup>[1] [2] [3]</sup>

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les fibres sont approvisionnées ensimées (figure II.1), c'est à dire revêtues d'une fine couche de polymère, afin de les protéger et faciliter leur mise en œuvre lors des opérations textiles ultérieures. Les polymères d'ensimage utilisés en fonction de la nature des fibres sont répertoriés dans le tableau II.2. Pour les fibres T300, un durcisseur diaminé est ajouté à la résine polyépoxyde.

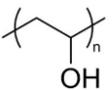
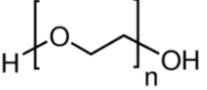
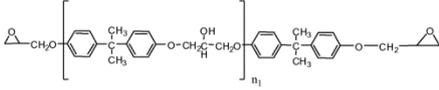
Fibres	HNS	TSA3	T300
Polymère d'ensimage	Alcool polyvinylique (PVA)	Polyoxyéthylène (POE)	Résine polyépoxyde
			

Tableau II.2 – Polymère d'ensimage en fonction des fibres

Ces fibres sont désensimées par traitement thermique avant chaque caractérisation sauf si indiqué dans le texte. Au cours de cette étude, la chimie et la structure de l'extrême surface des fibres sont analysées étant donné leur rôle primordial sur le couplage F/M des composites SiC/SiC et C/SiC.

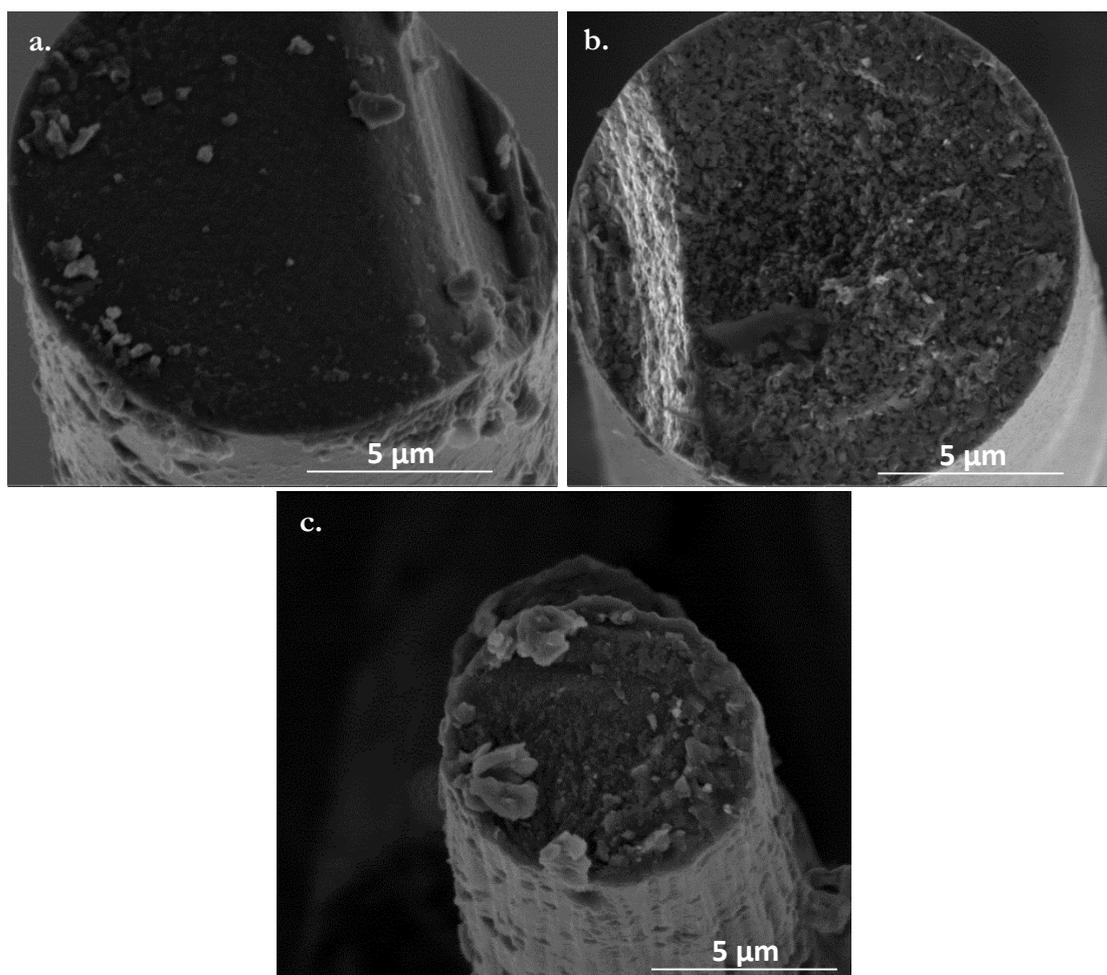


Figure II.1 - Section transverse des fibres ensimées : Hi-Nicalon S (a.), Tyranno SA3 (b.) et T300 (c.)

### 2.2 Composites

Par la suite, les propriétés de surface des fibres SiC et de carbone sont étudiées et comparées à chaque étape de fabrication des composites afin de mieux comprendre leur rôle sur le comportement mécanique de ces matériaux. Plusieurs échantillons sont élaborés par CVI :

- des fibres désensimées revêtues d'un dépôt de pyrocarbone (50 nm d'épaisseur) ;
- des composites fibres/interphase de pyrocarbone (50 nm d'épaisseur)/matrice SiC ;
- des composites fibres/matrice SiC (i.e. sans interphase).

Ces échantillons permettent à la fois d'appréhender les interactions mises en jeu entre l'extrême surface des fibres et l'interphase de pyrocarbone et de faire le lien entre les caractéristiques de surface de fibres, les liaisons interfaciales des composites et leur couplage fibre/matrice.

Les composites sont élaborés, sous forme de plaques de dimensions 150 x 70 x 1 mm<sup>3</sup>, à partir d'une préforme fibreuse SiC (HNS ou TSA3) ou de carbone (T300 ou T300THT) tissée 2,5 D (figure II.2). La fraction volumique des fibres au sein des composites est d'environ 0,40 à 0,45. Au cours de la thèse d'E. Buet <sup>[4]</sup>, deux types d'interphase en pyrocarbone ont été comparées : une texture laminaire hautement anisotrope (LHA) dite aussi laminaire rugueuse (LR) et une texture laminaire faiblement anisotrope (LFA) dite laminaire lisse (LL). D'après les tendances mécaniques observées pour des composites SiC/PyC/SiC, il a été démontré qu'un pyrocarbone LHA entraînait un couplage fibre/matrice plus intense que le pyrocarbone LFA tout en restant en deçà du couplage fort à proscrire. C'est pour cette raison que, pour cette étude, le matériau d'interphase déposée sur les fibres présente une texture hautement anisotrope.



*Figure II.2 – Éprouvette de composite SiC/SiC tissé en 2,5 D*

Conséquence directe de la CVI, le taux de porosité est une composante importante à prendre en compte puisqu'il influence la tenue mécanique du composite. Les macropores, lieu de concentration des contraintes, sont les premiers sites d'initiation des fissures. Plusieurs éprouvettes de dimensions 60 (direction chaîne) x 8 x 1 mm<sup>3</sup> sont prélevées à partir des plaques de composites. L'analyse de la section de ces éprouvettes a été effectuée pour estimer la porosité des composites. La surface polie de ces échantillons est observée par microscope optique (grossissement x5). Ensuite, un logiciel de traitement d'images (Areas de MICROVISION Instrument™) est employé pour délimiter les zones d'intérêt de l'image optique et calculer le taux de porosités des composites fabriqués (figure II.3). La section du matériau est contourée en jaune et les porosités en bleu. Par cette méthode, il est possible de déduire le taux de macroporosités des éprouvettes (tableau II.3). Pour éprouver la fiabilité de cette méthode et l'homogénéité du matériau, trois sections sont mesurées pour chaque composite. Les composites SiC/SiC présentent un taux de porosité entre 7,5 et 9 % et les composites C/SiC entre 11 et 13,5 %. La

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

taille des torons de la préforme de fibres de carbone est plus grande et donc les espaces entre torons plus importants. Ces espaces sont plus difficiles à combler lors de l'infiltration du composite expliquant le taux de porosité plus important au sein des composites C/SiC.

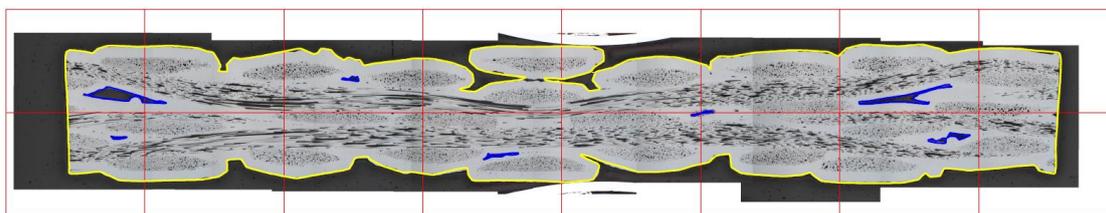


Figure II.3 – Section polie d'un composite TSA3/PyC/SiC traitée par le logiciel Areas de MICROVISION Instrument™

Composite	Section (mm <sup>2</sup> )	Surface des porosités (mm <sup>2</sup> )	Taux de porosité (%)
HNS/SiC	8,42 (± 0,09)	0,64 (± 0,18)	7,6 (± 2,1)
HNS/PyC/SiC	8,49 (± 0,43)	0,77 (± 0,08)	9,2 (± 0,5)
TSA3/SiC	8,49 (± 0,55)	0,65 (± 0,25)	7,7 (± 2,7)
TSA3/PyC/SiC	8,03 (± 0,62)	0,63 (± 0,35)	7,8 (± 4,2)
T300/SiC	12,26 (± 0,32)	1,41 (± 0,30)	11,5 (± 2,1)
T300/PyC/SiC	13,09 (± 0,21)	1,65 (± 0,15)	12,6 (± 0,7)
T300THT/SiC	13,34 (± 0,41)	1,48 (± 0,15)	11,1 (± 1,3)
T300THT/PyC/SiC	13,03 (± 0,31)	1,72 (± 0,24)	13,2 (± 1,2)

Tableau II.3 – Détermination du taux de porosité des composites fabriqués

### 3. CARACTÉRISATIONS PHYSICOCHEMISTIQUES

#### 3.1 L'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-MS)

L'analyse thermogravimétrique consiste en la mesure de l'évolution de la masse d'un échantillon avec la température. Cette technique est utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique de matériaux sous différentes atmosphères [5][6]. Les transformations occasionnant des variations de masse sont ainsi déterminées (exemples : évaporation, sublimation, oxydation). Cette technique permet d'étudier en fonction de la température :

- ✓ la décomposition de l'ensimage des fibres HNS, TSA3 et T300 au cours d'un traitement thermique sous vide, analogue au traitement thermique subi par les fibres au cours de la fabrication du composite ;
- ✓ la dégradation des polymères d'ensimage associés (respectivement PVA, POE et résine polyépoxyde).

L'étude du mécanisme de dégradation de l'ensimage doit permettre de répondre à deux questions importantes. Le traitement thermique à haute température subi par les fibres ensimées engendre-t-il une dégradation complète de l'ensimage ? L'étape de désensimage génère-t-elle la formation de carbone en surface de fibre ?

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

L'analyseur thermogravimétrique SETSYS-Evolution Analytical de Setaram est utilisé pour cette étude. Cet analyseur est équipé d'un four graphite pouvant fonctionner jusqu'à 2400 °C, sous vide primaire et secondaire, sous humidité contrôlée et sous gaz neutre et/ou réactifs (oxydant, réducteur, corrosif). Le système dispose d'une balance de haute précision dotée d'une très faible dérive (0,1 µg/h) et d'une haute précision (~ 1 µg). Cette balance offre une précision pouvant aller jusqu'à 2 µg. Elle est équipée d'un creuset en alumine d'un diamètre de 1300 µm contenant l'échantillon.

L'analyse thermogravimétrique peut être couplée à des techniques de caractérisation complémentaires comme la spectrométrie de masse [7]. La thermogravimétrie apporte des informations sur la perte de masse de l'échantillon mais reste sans réponse sur sa nature. La spectrométrie de masse complète cette analyse en permettant de mesurer les rapports masse/charge des molécules émises et générées lors des différentes étapes du désensimage. Le spectromètre de masse utilisé (Hiden Analytical QGA) est relié à l'analyseur thermogravimétrique via un capillaire, en quartz et flexible, de 2 m, fournissant des temps de réponse de moins de 300 ms. Au cours de ces analyses, le spectromètre fonctionne sous vide secondaire (~ 10<sup>-6</sup> mbar) et est configuré sur une gamme massique de 1 à 200 uma et une capacité de détection de 100 % à une valeur inférieure à 100 ppb. Les atomes ou molécules étudiés sont ionisés par interaction avec un faisceau d'électrons énergétiques, à une énergie d'ionisation de 70 eV. Par la suite, ces ions sont séparés d'après leur ratio m/z par l'analyseur de masse quadripolaire du spectromètre. Un électro multiplicateur enregistre et amplifie alors le courant induit par le mouvement cohérent d'un paquet d'ions de même m/z. Enfin, le logiciel MASsoft 7 est utilisé pour collecter toutes les données et générer un spectre de masse.

Préalablement à chaque expérience sur l'ATG SETSYS, un blanc est réalisé avec le creuset d'alumine vide afin de mesurer la poussée d'Archimède sur l'échantillon et de corriger le bilan de masse de l'échantillon [8]. La variation de masse des fibres HNS, TSA3 et T300 ensimées en fonction de la température a été mesurée sur une gamme de mesure de ± 20 mg et pour les polymères d'ensimage seuls (PVA, POE et résine polyépoxyde) de ± 200 mg. Les essais sont renouvelés trois fois par échantillon pour s'assurer de la répétabilité de la mesure.

Le cycle thermique des essais se rapproche de celui employé lors du désensimage des fibres au cours de la fabrication des composites. Ce cycle thermique s'effectue sous vide secondaire (10<sup>-3</sup> - 10<sup>-5</sup> mbar), plus poussé que celui du four CVI (10<sup>-1</sup> mbar) et se compose (figure II.4) :

- d'une isotherme à 20°C pour stabiliser la température dans l'enceinte ;
- d'une rampe thermique de 20°C à 100°C. La vitesse de chauffe a été fixée à 2,5°C/min après avoir réalisé plusieurs ATG à 2,5, 5 et 10°C.min<sup>-1</sup>. A cette vitesse, les thermogrammes obtenus sont plus précis et moins sujets aux fluctuations liées aux hétérogénéités de température, à basse température (échanges par convection très limités sous vide secondaire);
- d'une isotherme à 100°C, maintenue un quart d'heure, pour éliminer les espèces adsorbées à la surface de l'échantillon ;
- de la reprise de la rampe thermique de 2,5°C/min jusqu'à 900°C ;
- d'une isotherme à 900°C pendant 60 minutes ;

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

- d'une rampe thermique de  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  afin de revenir à température ambiante, sachant que cette vitesse de refroidissement n'est pas suivie tout au long de la rampe du fait de l'inertie thermique de l'équipement.

Au préalable, d'autres essais couplés au spectromètre de masse sont effectués en augmentant la durée du palier à  $900^{\circ}\text{C}$  à 48 h. Ces essais permettent de savoir si le polymère d'ensimage est totalement pyrolysé après 60 minutes à  $900^{\circ}\text{C}$  ou si le processus de dégradation de l'ensimage est plus long.

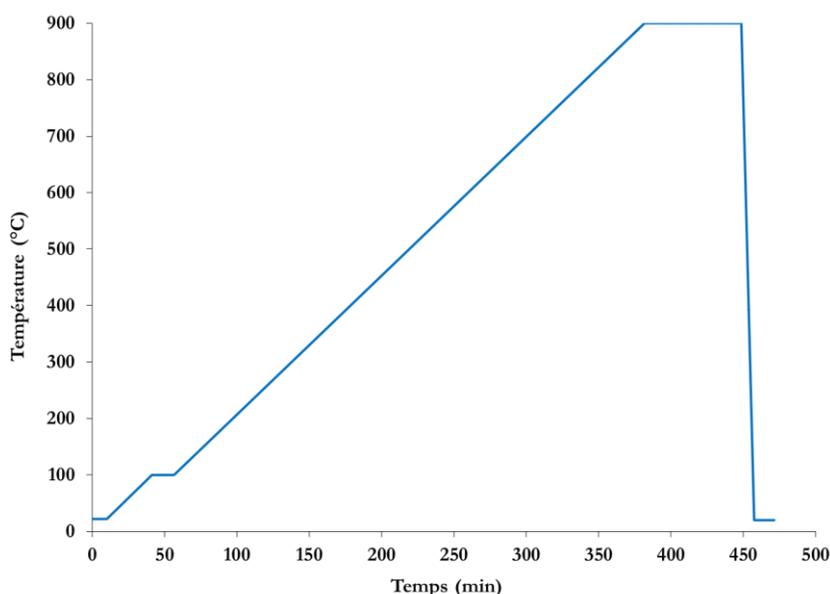


Figure II.4 - Cycle thermique utilisé pour les analyses thermogravimétriques

### 3.2 La chromatographie gazeuse inverse (CGI)

Après avoir étudié le désensimage, la réactivité de surface des fibres désensimées est évaluée dans le but d'acquérir des informations sur l'adhésion avec l'interphase en pyrocarbone. Les propriétés physicochimiques de surface des fibres SiC et de carbone sont déterminées par chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI). Contrairement à la chromatographie en phase gazeuse classique, la phase stationnaire est constituée des composés à analyser, dans ce cas, les échantillons de fibres. La phase mobile est constituée d'un gaz vecteur (hélium) et de molécules "sondes", choisies en fonction de leur mode d'interaction spécifique, interagissant avec la surface de l'échantillon <sup>[9]</sup>.

Les mesures sont réalisées en injectant successivement et en très faibles quantités (dilution infinie) les molécules sondes mélangées à du méthane. Le méthane n'interagit pas avec la surface et est utilisé pour déterminer le temps mort de la colonne ( $t_0$ ). La concentration en molécules sondes étant limitée, les interactions se font seulement au niveau des sites de haute énergie à la surface de l'échantillon. Ces interactions freinent les molécules sondes qui ressortent après les molécules de méthane. La soustraction du temps mort au temps de rétention des molécules sondes injectées (figure II.5) conduit à son temps de rétention net ( $t_N$ ), traduisant la durée d'interaction de l'échantillon vis-à-vis de ces molécules <sup>[10]</sup>. Pour chaque molécule sonde injectée, trois temps de rétention net  $t_N$  sont mesurés. La valeur moyenne et l'écart-type correspondant

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

sont utilisés pour déterminer le volume de rétention spécifique ( $V_g^0$ ) selon la relation (1) <sup>[11] [12]</sup>. « Ce volume correspond à celui du gaz vecteur (hélium) nécessaire à l'éluion des molécules sondes pour 1 g de fibres » <sup>[13]</sup>. Cette grandeur permet de comparer les résultats obtenus quels que soient le débit de gaz vecteur et la masse de phase stationnaire utilisée.

$$V_g^0 = \frac{D_c \cdot t_N}{M_S} \cdot \frac{273,15}{T} \quad (1)$$

Avec  $M_S$  la masse de l'échantillon dans la colonne,  $D_c$  le débit de gaz vecteur,  $t_N$  le temps net de rétention de la molécule sonde et  $T$  la température de mesure.

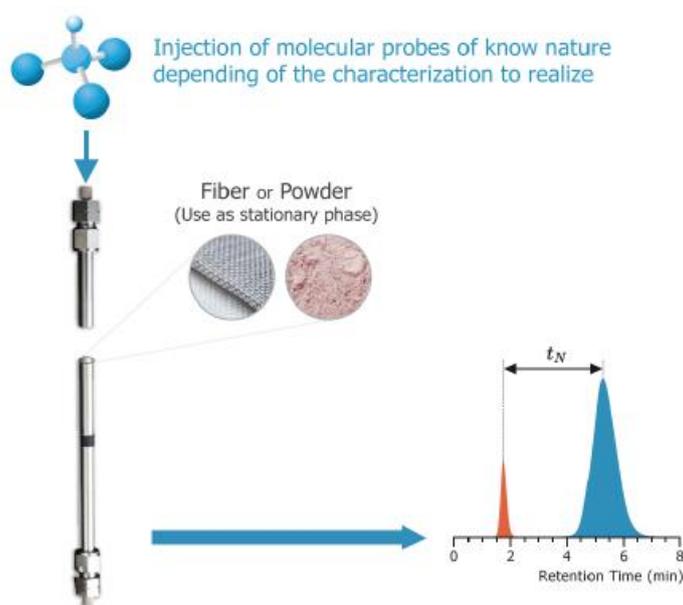


Figure II.5 - Principe des mesures de Chromatographie Gazeuse Inverse à Dilution Infinie <sup>[13]</sup>

Le volume de rétention spécifique permet de déterminer la variation d'enthalpie libre d'adsorption de la molécule sonde ( $\Delta G_a$ ) (relation (2)). Cette grandeur est le point de départ pour la détermination des facteurs clés contrôlant l'interactivité du solide examiné : la chimie et/ou la topologie de surface.

$$\Delta G_a = RT \cdot \ln(V_g^0) \quad (2)$$

Pour ce faire, les molécules sondes sont séparées en trois groupes ayant chacun leur fonction (tableau II.4) :

- **les alcanes linéaires** pour déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface ( $\gamma_s^d$ ) dépendante des forces intermoléculaires faibles (forces de London) et des défauts de surface de l'échantillon. La variation d'enthalpie libre d'adsorption ( $\Delta G_a$ ) des molécules sondes d'alcane linéaire en fonction de leur nombre d'atomes de carbone donne une relation affine (figure II.6) <sup>[14][15]</sup>. D'après l'équation (3), la pente de cette droite ( $\Delta G_a(CH_2)$ ) est reliée à la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$  par l'équation (3) :

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

$$\gamma_s^d = \frac{(\Delta G_a^{CH_2})^2}{4\gamma_{CH_2}(Na)^2} \quad (3)$$

Avec  $\gamma_{CH_2}$  la composante dispersive de l'énergie de surface pour un groupement  $CH_2$  ( $35,6 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ),  $N$  le nombre d'Avogadro et  $a$  l'aire d'un groupement  $CH_2$  ( $0,06 \text{ nm}^2$ ).

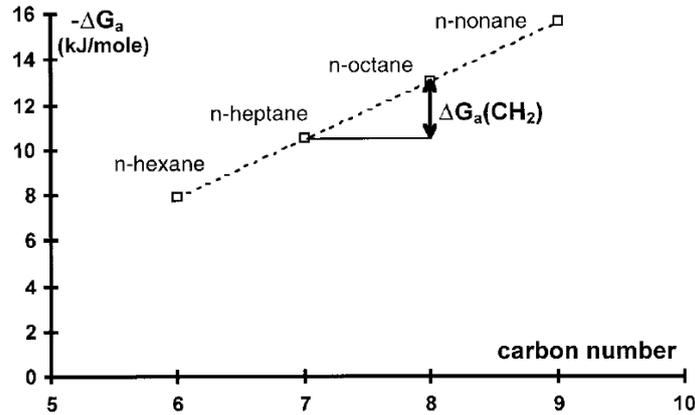


Figure II.6 - Variation de l'enthalpie libre d'adsorption en fonction du nombre d'atomes de carbone des alcanes linéaires injectés [15]

- **les alcanes ramifiés et cycliques.** La comparaison de leur temps de rétention par rapport aux sondes n-alcanes ayant la même formule chimique donne les indices de morphologie (IM) des échantillons (relation (4)):

$$IM = \frac{t_N(\text{mesuré alcane cyclé/ramifié})}{t_N(\text{mesuré alcane linéaire})} \quad (4)$$

Où  $t_N$  correspond au temps de rétention net des molécules sondes, c'est-à-dire la durée d'interaction de l'échantillon vis-à-vis des molécules d'alcanes ramifiés ou cycliques par rapport à celle des molécules alcanes linéaires. Cet indice IM met en évidence les phénomènes d'exclusion de taille, révélateurs de la nanorugosité de surface [16]. Ainsi, un IM de 1 indique une accessibilité de surface optimale. Plus cet indice diminue, plus l'accessibilité à la surface diminue, i.e., la nanorugosité augmente ;

- **les molécules polaires** pour évaluer la contribution des interactions spécifiques (interactions acide-base, liaisons hydrogènes) [17][18][19]. Le caractère acido-basique de la surface de l'échantillon est dépendant de l'interactivité des fonctions chimiques accessibles vis-à-vis de ces molécules « sondes ».

Alcanes linéaires	Alcanes ramifiés et cycliques	Molécules polaires
Octane, Nonane, Décane, Undécane	Cyclooctane, Isooctane, 2,2-diméthylhexane	1-octène, 1-chlorohexane, Pyridine, 1-hexanol, Dibutyléther, 1,4-dioxane, Acétate de butyle, 2-pentanone, Toluène

Tableau II.4 - Molécules « sondes » utilisées

Cette analyse par CGI-DI nécessite, au préalable, le dégazage de la surface des fibres par l'injection dans la colonne du gaz vecteur (hélium) à un débit de 10 mL/min à une température de 130°C pendant 16 heures. Par la suite, les essais sont effectués à 30°C et à un débit du gaz vecteur de 20 mL/min. Les mesures sont réalisées sur les fibres désensimées HNS, TSA3, T300 et T300THT, grâce à une collaboration avec Éric Brendlé à Adscientis. Pour s'assurer de la répétabilité de l'expérience et de l'homogénéité des fibres, ces échantillons sont testés deux fois dans les mêmes conditions. 3 g de fibres à analyser sont placés dans une colonne de 25 cm de long et de 4 mm de diamètre. De plus, pour les échantillons de fibres SiC, ces mesures sont reproduites sur des colonnes plus longues (50 cm) contenant une masse de fibres doublée par rapport au protocole préalablement établi.

### 3.3 La spectroscopie de photoélectrons X

En complément aux résultats obtenus par CGI-DI, la composition chimique de la surface des fibres SiC et de carbone est caractérisée par spectroscopie de photoélectrons X. La synthèse bibliographique (chapitre I §3.4.1) a mis en évidence une composition riche en carbone en surface des fibres SiC mais sa structure n'est pas encore clairement déterminée.

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) repose sur la mesure de l'énergie cinétique  $E_c$  des électrons de cœur émis par des atomes excités par un faisceau de rayons X monochromatique d'énergie  $E_0$  [20]. Par différence entre  $E_0$  et  $E_c$ , il est possible de remonter à l'énergie de liaison  $E_l$  des électrons émis, en intégrant le travail de sortie des électrons, et ainsi, de déterminer les différents éléments chimiques qui composent l'extrême surface des fibres. L'énergie de liaison étant sensible à l'environnement atomique, cette technique apporte également une information sur le type de liaison, ou l'état d'oxydation de ces éléments chimiques. Le spectromètre utilisé pour l'étude (K-Alpha ThermoFisher Scientific) produit un faisceau d'énergie fixée à 1486,7 eV (source Al  $K\alpha$ ). L'énergie cinétique des électrons éjectés est alors mesurée jusqu'à une profondeur de l'ordre de la dizaine de nanomètres, dépendante des éléments sondés et des niveaux électroniques en jeu. Les fibres sont alignées sur un porte-échantillon en iridium puis plusieurs pointés sont opérés sur chaque échantillon avec un diamètre de spot des rayons X de 200  $\mu\text{m}$ . Un décapage ionique de la surface des fibres est également effectué avec un faisceau d'ions argon (500 eV sur une zone d'environ 500  $\mu\text{m}$ ) et une vitesse d'érosion de 0,2  $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$  pour des durées allant de 30 à 870 s. Le but est d'éliminer les impuretés présentes en extrême surface des fibres et d'obtenir le profil de composition en profondeur.

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Dans un premier temps, l'ensemble du spectre est enregistré. Il permet d'identifier chimiquement les différents échantillons en mettant en évidence les espèces présentes en surface. La ligne de base est corrigée par la méthode de Shirley qui fait le lien entre le fond continu du spectre et l'aire des pics. Le fond continu est alors soustrait du spectre. D'après l'étude bibliographique (chapitre I §2.2.1 et 2.2.2), la surface des fibres SiC est composée de carbone, de silicium, d'oxygène, et d'aluminium (pour les fibres TSA3) <sup>[21]</sup>. A cela, s'ajoute l'azote pour les fibres de carbone <sup>[22]</sup>. Pour en savoir plus sur l'environnement de chaque liaison, des spectres sont mesurés à plus haute résolution. L'acquisition des pics de photoémission  $C_{1s}$  et  $Si_{2p}$  est obtenue. Chaque pic est déconvolué en plusieurs composantes appartenant à l'élément dans différents environnements chimiques. Pour ce faire, une fonction de type gaussienne-lorentzienne est utilisée pour modéliser la largeur des pics de chaque composant. Ces fonctions sont définies par leur largeur à mi-hauteur. Ces caractéristiques sont répertoriées dans le tableau II.5 pour chaque composante des pics  $C_{1s}$  et  $Si_{2p}$ .

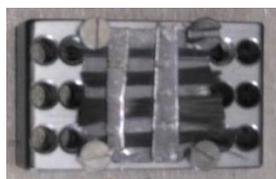
Pic	Contribution	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
$C_{1s}$	Si-C	282,4 <sup>[23]</sup>	1,4
	SiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	283,7 <sup>[24]</sup>	1,2
	Csp <sup>2</sup>	284,4 <sup>[25]</sup>	0,72
	Csp <sup>3</sup>	285 <sup>[26]</sup>	1,4
	C-O-C	285,5 <sup>[27]</sup>	1,4
	C-N	285,7 <sup>[28]</sup>	1,4
	C-O	286,3 <sup>[29]</sup>	1,4
	C=O	287,4 <sup>[29]</sup>	1,4
	COOR	288,4 <sup>[30]</sup>	1,4
	COOH	289,0 <sup>[30] [31]</sup>	1,4
$Si_{2p}$	Si-C	100,2 <sup>[24]</sup>	1,4
	SiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	101,5 <sup>[24]</sup>	1,8
	SiO <sub>2</sub>	103 <sup>[24]</sup>	1,8

*Tableau II.5 – Contributions utilisées pour la déconvolution des pics  $C_{1s}$  et  $Si_{2p}$  <sup>[24-31]</sup>*

Cependant, l'inconvénient principal de cette technique utilisée avec un faisceau X conventionnel est qu'elle sonde une profondeur d'une dizaine de nanomètres. Les signaux provenant de l'extrême surface, notre région d'intérêt, ne peuvent être séparés de ceux provenant d'une couronne de fibre proche de la surface. Par exemple, les liaisons chimiques des atomes de carbone dans ces différentes couches ne peuvent être discriminés, les fibres incluant un carbone sp<sup>3</sup> (SiC) et sp<sup>2</sup> (C libre).

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Afin d'augmenter la résolution énergétique et de pouvoir diminuer la profondeur d'interaction, nous avons eu recours à la spectroscopie de photoélectrons à haute résolution de la ligne de lumière TEMPO (Time resolved Experiments on Materials with Photoelectron Spectroscopy) du synchrotron Soleil. Son intérêt principal réside dans le fait que l'énergie incidente, et donc la profondeur d'analyse (inférieure à 10 nm) d'un rayonnement synchrotron, deviennent des paramètres expérimentaux modulables, tout en offrant une excellente résolution énergétique. La branche principale de la ligne TEMPO est constituée d'une chambre principale munie d'un analyseur d'électrons Scienta SES 2002 lui-même équipé d'un détecteur à ligne à retard, d'une chambre de préparation avec un système de transfert d'échantillons et d'un sas d'introduction rapide. Le faisceau synchrotron, d'un diamètre de 10  $\mu\text{m}$  pour l'étude, couvre une gamme d'énergie entre 50 eV et 1500 eV (rayons X mous) avec un flux de l'ordre de  $4.10^{13}$  photons. $\text{s}^{-1}$  et une résolution énergétique  $\Delta E/E$  mieux que  $10^4$ . Avant de procéder aux mesures, la préparation des échantillons consiste à aligner les faisceaux de fibres les uns à côté des autres en évitant leur superposition sur le porte-échantillon. Un porte-échantillon en molybdène, pouvant être chauffé, est utilisé pour l'analyse (figure II.7).



*Figure II.7 - Porte-échantillon avec fibres à analyser*

La composition de surface et les intensités relatives liées aux pics  $C_{1s}$  et  $Si_{2p}$  des différentes fibres sont mesurées à température ambiante à 400 eV, 700 eV (énergie de référence de l'expérience) et 1000 eV. La détermination de l'énergie de liaison à partir de l'énergie cinétique des photoélectrons nécessiterait le travail de sortie du détecteur. Pour s'en affranchir, le spectre est calibré à partir de photoélectrons émis d'un échantillon d'or<sup>[32]</sup>. Les électrons les plus rapides proviennent du niveau de Fermi ( $E_f = 0$ ). Leur énergie mesurée sur le spectre permet de recalibrer l'échelle énergétique et d'atteindre directement l'énergie de liaison.

La spectroscopie de photoélectrons est quantitative. L'intensité d'un pic photoélectrique permet la quantification d'un élément et de la distribution de son état de liaison. Il est à noter que le libre parcours moyen des photoélectrons et la section efficace de chaque élément ( $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$ ,  $N_{1s}$  et  $Si_{2p}$ ) varient en fonction de l'énergie du faisceau incident. Afin de comparer la chimie de surface des différentes fibres, les spectres de photoémission sont normalisés grâce à l'attribution d'un facteur de sensibilité relatif (RSF) pour chaque élément, à chaque énergie (tableau II.6). Pour ce faire, chaque section efficace est rapportée à celle du  $C_{1s}$ , pris comme référence.

Par la suite, les fibres de SiC et de carbone sont traitées thermiquement dans la chambre expérimentale de la ligne TEMPO à 900°C sous ultravide ( $10^{-10}$  mbar) afin de se rapprocher des conditions expérimentales obtenues après l'étape de désensimage des fibres et d'éliminer les espèces adsorbées en surface. A nouveau, la composition des fibres est sondée à différentes profondeurs et les résultats sont comparés à ceux obtenus à température ambiante.

Energie (eV)	O1s	N1s	C1s	Si2p
400	/	/	1	1,17
700	2,52	1,71	1	1,01
1000	2,74	1,74	1	0,92

Tableau II.6 – Facteurs de sensibilité relative (RSF) en fonction des éléments chimiques présents en surface de fibres et de l'énergie de faisceau incident (/ signifiant que l'élément chimique n'est pas mesurable expérimentalement à cette énergie)

## 4. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION

La structure de l'extrême surface des fibres SiC et de carbone est étudiée par microscopie électronique en transmission (MET). Les paramètres morphologiques, texturaux et structuraux des fibres sont observés à chaque étape de la fabrication par CVI : des fibres ensimées aux composites SiC/SiC.

### 4.1 Préparation des échantillons

La préparation d'échantillons sous forme de lames minces, pour la microscopie électronique en transmission, est une opération délicate lorsqu'il s'agit de fibres de faible diamètre ou de CMC. L'interaction électrons-matière étant forte, il est nécessaire de réaliser des lames de moins de 100 nm d'épaisseur permettant une transmission à 90% des électrons à 200 kV et présentant des zones minces observables les plus étendues possibles. Les méthodes de préparation des échantillons sont multiples et conduisent chacune à des artefacts qu'il est important de bien identifier pour ne pas tirer de conclusions erronées sur la microstructure de l'échantillon<sup>[33]</sup>. Trois méthodes différentes ont été employées pour cette étude et sont décrites ci-après.

#### PIPS (*Precision Ion Polishing System*):

Les échantillons de fibres sont préparés selon la technique de M.H. Berger et A.R. Bunsell<sup>[34]</sup> (figure II.8). Les fibres sont alignées sur un cercle de cuivre de diamètre externe de 3 mm et doivent être en contact les unes aux autres.

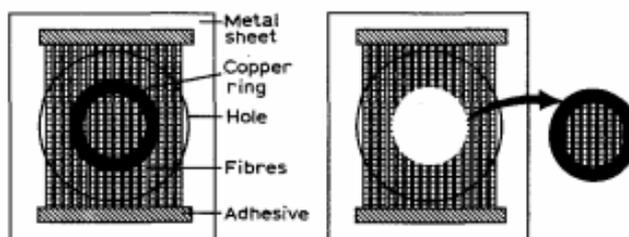
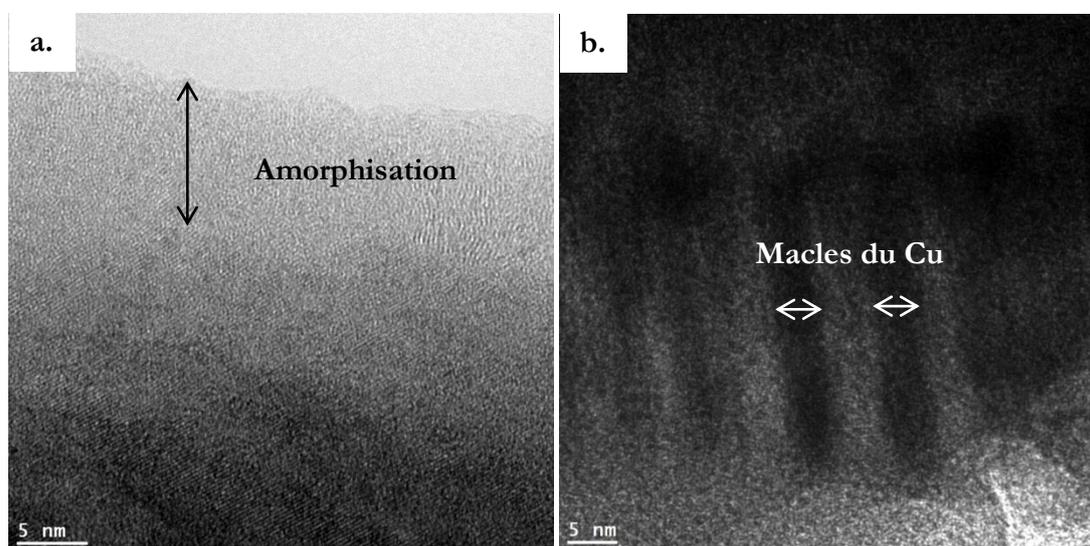


Figure II.8 - Etapes de préparation des fibres pour être amincies par PIPS<sup>[34]</sup>

L'amincissement de ces échantillons est effectué par bombardement ionique PIPS (Precision Ion Polishing System) dans le sens longitudinal des fibres. De l'argon est ionisé pour former deux faisceaux d'ions qui érodent, à incidence rasante, la surface de l'échantillon. L'angle d'incidence,

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

l'énergie et le temps de pulvérisation du faisceau ionique sont des paramètres importants à prendre en compte pour limiter les artefacts de préparation <sup>[35]</sup>. Une énergie de faisceau ionique de 5 keV avec un angle d'inclinaison de 7° puis de 6° à 3 keV est utilisée pour la préparation des fibres SiC et de carbone. L'amincissement préférentiel des bords de fibres est atténué en plaçant les fibres en contact les unes avec les autres. Cependant, une amorphisation du bord de lame peut être observée <sup>[36]</sup> (figure II.9 a.). C'est pour cette raison qu'il a été jugé préférable de diminuer l'angle et l'énergie d'incidence au cours de l'amincissement. En effet, cette amorphisation à la surface des fibres désensimées est un problème majeur car il est difficile de savoir si le carbone de surface des fibres est originellement amorphe ou si son organisation microstructurale a évolué au cours de l'amincissement (figure II.9 b.). D'autre part, une pollution au cuivre venant de la rondelle a été observée lors d'un amincissement trop long. Nous n'avons pas employé cette technique pour la préparation des échantillons de composites car elle nécessite un préamincissement mécanique, long et délicat sur ces échantillons fissurants, avant passage par le PIPS.



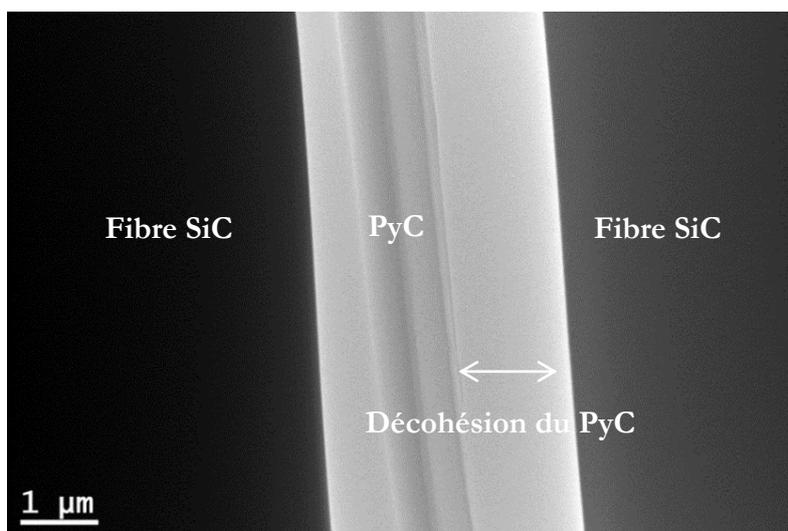
*Figure II.9 - Fibres SiC (a.) et de carbone (b.) amincies par PIPS avec artefacts : amorphisation de la surface, nano-cristaux de cuivre.*

### **FIB (Focused Ion Beam):**

Les fibres peuvent aussi être préparées par FIB (Focused Ion Beam). L'équipement employé pour cette étude est un MEB-FIB Zeiss Auriga 40 <sup>[37][38]</sup>. Tout d'abord, une couche de platine est déposée sur l'échantillon afin de le protéger du faisceau ionique et de limiter l'implantation d'ions gallium. Ensuite, le faisceau d'ions gallium va abraser l'échantillon de part et d'autre de la zone protégée par le platine avec une tension d'accélération des ions de 30 keV et une densité de courant de 2,5 nA pendant plusieurs minutes. Puis, la densité de courant est abaissée à 0,79 nA. L'usinage peut être effectué dans les sens transverse ou longitudinal des fibres. La lame préamincie est extraite de l'échantillon à l'aide du micromanipulateur, collée sur la grille support pour MET, puis est affinée jusqu'à une épaisseur d'environ 100 nm grâce au faisceau ionique. Cette fois-ci, le faisceau ionique est utilisé pour amincir la lame avec une tension d'accélération et une densité de courant ionique dégressives allant de 30 à 1 keV et de 0,43 nA à 28 pA. La zone à

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

amincir est choisie avec une précision de quelques nanomètres. L'épaisseur constante de la lame mince permet l'analyse quantitative de la composition chimique de l'échantillon [39]. Cette technique est bien adaptée lorsque l'échantillon présente une fragilité trop importante et/ou est composé de plusieurs constituants ayant des vitesses d'amincissement différentes. Il s'agit, par exemple, du cas des échantillons de fibres désensimées ayant un dépôt de pyrocarbone. Les échantillons de fibres désensimées/dépôt de pyrocarbone ne peuvent pas être préparés par PIPS car le pyrocarbone s'amincit plus rapidement que la fibre et s'en détache (figure II.10).



*Figure II.10 - Fibres SiC avec dépôt de PyC amincies par PIPS*

Néanmoins, l'amincissement par FIB induit certains artefacts. Les ions gallium s'implantent dans l'échantillon et les zones implantées sont visibles lors d'observations en haute résolution (METHR) (figure II.11). Une attention particulière est nécessaire aux étapes de finition et d'amincissement de la lame.

Le FIB est également une technique adéquate pour élaborer des lames minces de composites. L'usinage est effectué dans le sens longitudinal des fibres, sur des échantillons enrobés et polis en surface, mais aussi sur des échantillons n'ayant pas subi de préparation préliminaire. Les paramètres utilisés sont similaires à ceux employés pour l'élaboration des lames minces de fibres. Les avantages liés à cette technique mais aussi les artefacts restent semblables. Les dimensions de la surface de la lame mince n'excèdent pas  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . La zone observable ne permet d'observer que quelques interfaces fibre/matrice. De plus, les temps d'amincissement étant plus longs et les disponibilités du FIB moins fréquentes, nous nous sommes tournés vers une troisième technique d'amincissement, l'« Ion Slicer ».

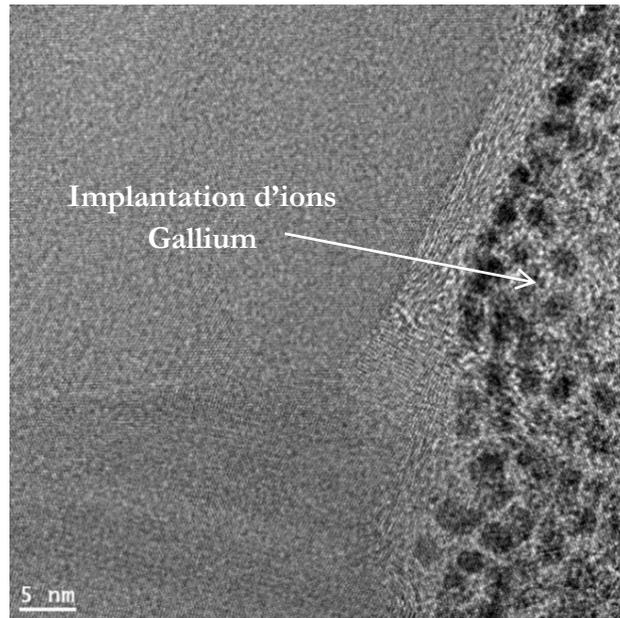


Figure II.11 – Cliché METHR d'une fibre SiC préparée par FIB

**Ion Slicer :**

Les échantillons de composite sont également amincis par Ion Slicer (Jeol IS). Initialement sous forme de plaques, les composites sont enrobés (résine G2 de Roper Scientific) puis polis au moyen d'une Polisher Minimet 100 (Buehler) afin d'obtenir des lames minces aux dimensions de  $3 \times 1 \text{ mm}^2$  et de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette technique d'amincissement ionique consiste à abraser l'échantillon par un faisceau d'ions argon (6 keV) et un faible angle d'inclinaison ( $0,5$  à  $2^\circ$ ). L'échantillon est aminci jusqu'à atteindre la perforation du centre de la lame (figure II.12). Les zones d'observation se situent aux abords du trou créé par le faisceau ionique et sont plus étendues que lors d'une préparation au FIB. Par cette méthode, les échantillons ont été préparés seulement en section transverse.

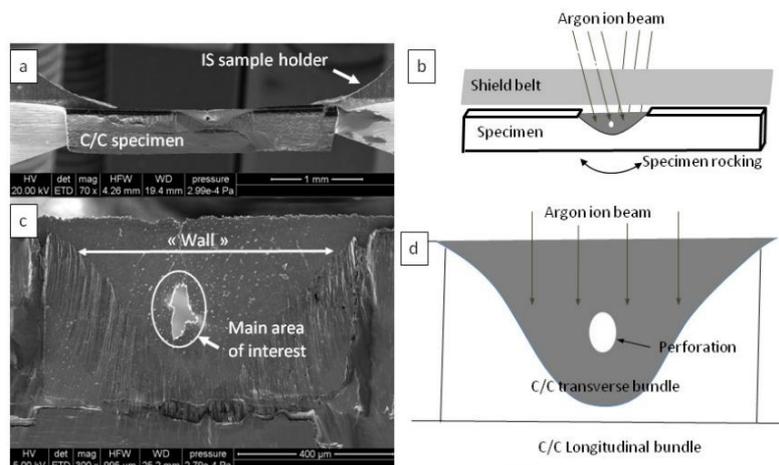


Figure II.12 – Echantillon de composite C/C aminci par Ion Slicer vue de haut : image MEB (a.) et schéma (b.) et vue de face : image MEB (c.) et schéma (d.) [40]

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

L'Ion Slicer induit plusieurs artéfacts lors de la préparation. Cette technique peut entraîner une amorphisation de la matière, visible en haute résolution (figure II.13 a.). La perforation de l'échantillon entraîne sa fragilisation, générant des manipulations délicates pouvant mener à la rupture de la lame ou de zones observables (figure II.13 b.).

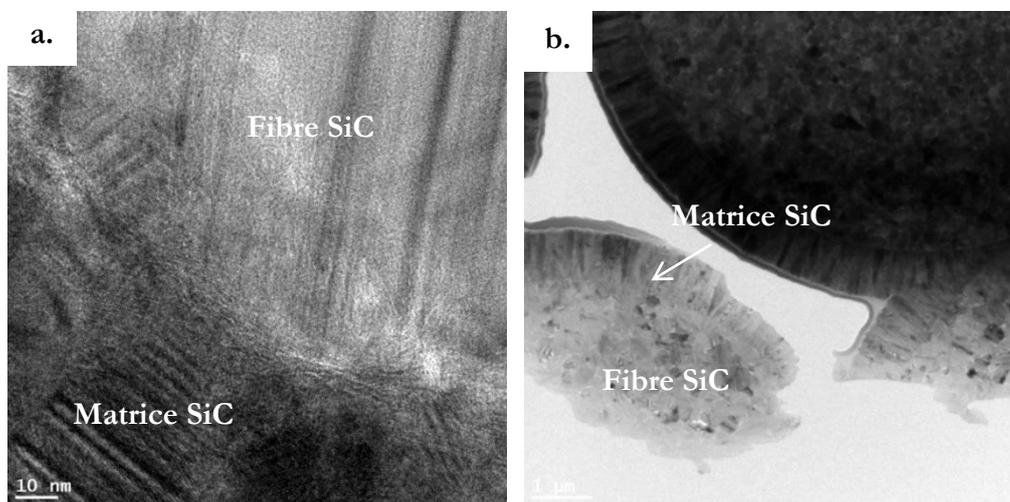


Figure II.13 - Composite SiC/SiC (a.) et (b.) préparés par Ion Slicer

Les techniques de préparation utilisées sont répertoriées dans le tableau ci-dessous en fonction du type d'échantillon observé. Les avantages et les inconvénients de chacune y sont énumérés (tableau II.7).

Echantillon	Technique de préparation	Sens de la coupe	Avantages	Inconvénients
Fibres ensimées	PIPS	Longitudinal	Interface ensimage/fibre non endommagée Rapidité	Amorphisation
Surface des fibres désensimées	PIPS	Longitudinal	Aucun	Amorphisation
	FIB	Transversal	Observation de la surface des fibres	Implantation d'ions gallium
Interface Fibres / PyC	PIPS	Longitudinal	Aucun	Décohésion PyC/fibre Pas d'observation possible
	FIB	Transversal	Observation de l'interface PyC/fibre	Faible implantation d'ions gallium
Composites	PIPS	/	Aucun	Fissuration au pré-aminçissement mécanique, Déchaussement des fibres

<b>Composites</b>	FIB	Longitudinal	Observation de l'interface PyC/fibre	Observation d'une seule interface, Faible implantation d'ions gallium
	Ion Slicer	Transversal	Observation de l'interface PyC/fibre à plusieurs endroits différents	Décohésion interfaciale, Faible amorphisation

\* en rouge : techniques privilégiées en fonction du type d'échantillon

Tableau II.7 – Techniques de préparation de lames minces utilisées en fonction du type d'échantillon

## 4.2 Observations microstructurales des fibres et des composites

Le Tecnai F20 ST de FEI est le microscope électronique à transmission utilisé pour le projet. Ce microscope dispose d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun – FEG), d'une tension d'accélération de 200 keV et d'une lentille super twin de coefficient d'aberration sphérique  $C_s = 1,2$  mm.

Les lames minces sont analysées par microscopie électronique en transmission en mode fond clair contrasté, fond noir sur le carbone  $C_{002}$  et à haute résolution (METHR). L'imagerie haute résolution consiste en la reconstitution d'une image par interférence entre le faisceau transmis et plusieurs faisceaux diffractés<sup>[41]</sup>. L'image observée n'est pas la représentation directe du potentiel électrostatique de l'échantillon mais résulte d'une convolution de ce potentiel avec les imperfections de la lentille objectif décrite par sa fonction de transfert (CTF), qui varie avec la défocalisation. En mode haute résolution, la défocalisation de Scherzer  $\Delta f_{Sc}$  peut être utilisée pour imager un domaine de fréquence plus large<sup>[42][43]</sup>. Elle est donnée par :

$$\Delta f_{Sc} = - \sqrt{\frac{4}{3} C_s \lambda} \quad (5)$$

Avec  $\lambda$  la longueur d'onde des électrons à 200 keV (0,00251 nm).  $\Delta f_{Sc} \approx - 63$  nm pour notre microscope. Nous avons travaillé proche de cette défocalisation en recherchant d'abord le minimum de contraste  $\Delta f_{MC} = 0,44 \sqrt{C_s \lambda} \approx - 24$  nm et en sous focalisant d'environ 40 nm<sup>[44][45]</sup>.

Les phases carbonées présentent une anisotropie d'orientation des plans (002) plus ou moins marquée selon le mode de croissance. Il a été vu, au chapitre I, que cette anisotropie influe fortement sur le couplage fibre/matrice. L'orientation des plans de graphène est étudiée via la mesure de l'angle d'orientation des plans graphitiques (OA). Ce facteur d'anisotropie peut être obtenu via deux méthodes : à partir des diagrammes de diffraction acquis par diffraction électronique à aires sélectionnées (DEAS) ou grâce aux clichés en frange de réseau 002 analysés par transformée de Fourier<sup>[46][47]</sup>. Cependant, ces méthodes sont utilisées pour l'étude de couches

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

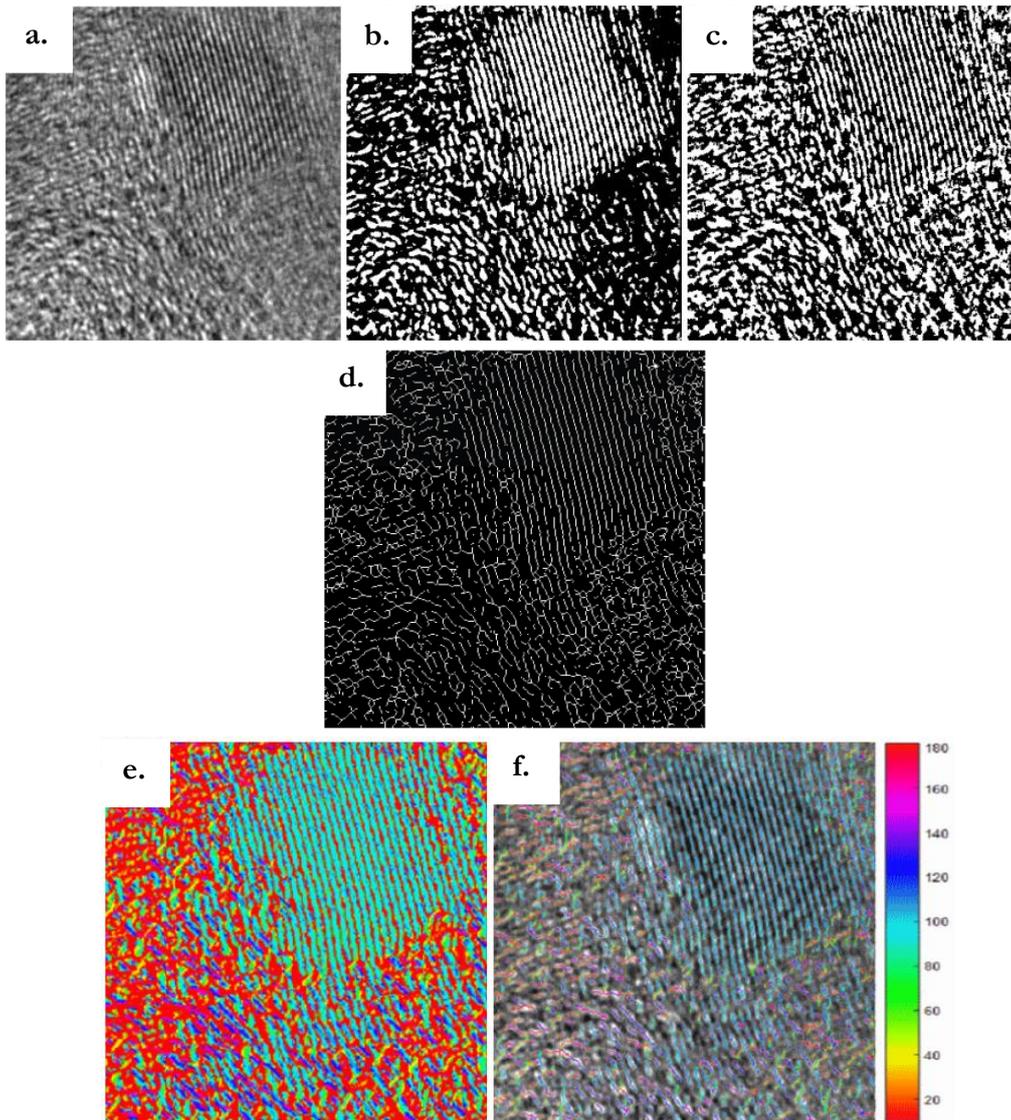
carbonées de l'ordre, au moins, de la centaine de nanomètres. Or, les interphases carbonées des composites de l'étude présentent des épaisseurs plus faibles rendant difficile l'utilisation de ces méthodes. Une nouvelle approche expérimentale devra être mise en place afin d'obtenir une caractérisation plus poussée des paramètres microstructuraux, dont l'orientation des plans carbonés aux interfaces de nos matériaux.

### 4.3 Analyse et traitement d'images METHR

De ce fait, nous avons recherché un outil numérique pour quantifier les principales caractéristiques des phases carbonées (longueur des plans, distances entre plans, tortuosité, orientation, taille des amas, ...), qu'une simple analyse visuelle de nos images ne peut déterminer. Dans la littérature, de nombreuses méthodes ont été développées pour caractériser la nanostructure de différents types de carbone (fibres, fullerènes, noirs de carbone, pyrocarbone, suies) par analyse d'image <sup>[48][49][50][51][52][53]</sup>. Nous avons collaboré avec le Centre de Morphologie Mathématique MINES ParisTech (Petr Dokladal, Albane Borocco) pour développer des outils de détection et de modélisation appliqués aux images prises en haute résolution du carbone d'extrême surface des fibres et de l'interphase PyC <sup>[54]</sup>.

En premier lieu, l'image initiale prise en haute résolution est filtrée autour des fréquences correspondant au carbone (de  $1/0,334$  à  $1/0,37$  nm<sup>-1</sup>) puis est binéarisée afin de dissocier les plans de graphène du fond continu de l'image (figures II.14 a. et b.). Les clusters de pixels clairs révèlent les franges de réseaux du carbone. Pour obtenir cette binéarisation, la méthode de seuillage local d'Otsu <sup>[55]</sup> est utilisée. Elle permet de s'affranchir d'un seuil unique pour toute l'image rarement satisfaisant et donc d'obtenir l'extraction des plans de graphène malgré des variations d'intensité dans l'image. Cet algorithme calcule à l'intérieur d'une fenêtre glissante le seuil optimal séparant deux classes de pixels (séparés par leur niveau de gris) afin que leur variance intra-classe soit minimale (figure II.14 c.).

Ensuite, une transformation de morphologie mathématique appelée squelettisation est appliquée pour déterminer l'axe médian de chaque objet <sup>[56]</sup>. Cette méthode permet de préserver la topologie et la géométrie initiales de ces éléments (figure II.14 d.). Afin de déterminer l'orientation locale des plans de graphène, l'orientation de chaque pixel de l'image est calculée. Une ouverture morphologique de l'image (i.e. érosion puis dilatation) en niveaux de gris (image initiale) par segment orienté d'un angle  $\theta$  (figure II.14 e.) est effectuée sur chaque pixel.  $\theta$  est fait varier de 0 à 180° et l'orientation du pixel est déterminée comme celle qui maximise la valeur de l'ouverture. L'orientation locale de ces plans de graphène est acquise par la combinaison du squelette de l'image binaire et de l'orientation locale obtenue de l'image en niveaux de gris (figure 14 II.f.).



*Figure II.14 – Image initiale (a.), seuillage d’Otsu (b.), seuillage local avec application d’une fenêtre glissante (c.), squelettisation (d.), orientations locales déterminées (e.) et combinaison de l’orientation locale de l’image initiale et du squelette de l’image binaire (f.)*

Par la suite, afin de séparer deux objets de l’image d’orientation distinctes qui se croisent un espace d’orientation tridimensionnel est créé par ajout d’un axe d’orientation angulaire aux axes de l’image (relation (6)) [57] [58] [59]:

$$I^{[\theta]}(x, y, \theta) = I(x, y) * h(x, y, \theta) \quad (6)$$

Avec  $I$  l’image initiale,  $(x, y)$  les coordonnées de l’image initiale,  $\theta$  l’orientation locale et  $I^{[\theta]}$  la représentation de l’espace d’orientation de l’image initiale présenté précédemment. Chaque plan horizontal contient ainsi les objets de même orientation. Cet espace présente également l’avantage d’améliorer le rapport signal sur bruit : le bruit étant isotrope contrairement aux objets recherchés (figures II.15 a. et b.).

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

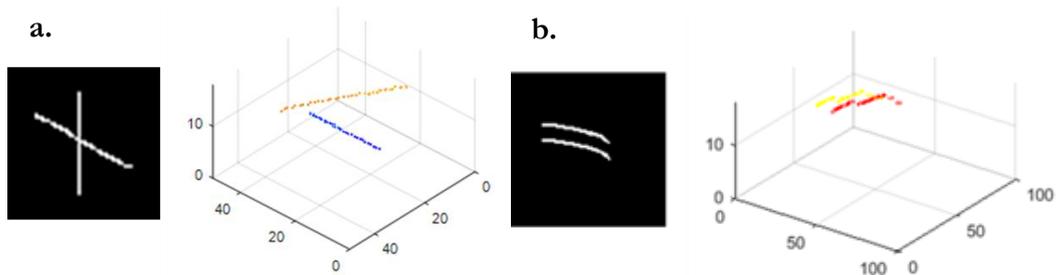


Figure II.15 – Représentation dans l'espace d'orientation de plans de graphène sécants (a.) et de plans de graphène superposés (b.)

Pour séparer et identifier tous les plans de graphène en fonction de leur orientation, le squelette de l'image est incorporé dans l'espace d'orientation. Cependant, celui-ci est complexe, paraît discontinu et difficilement identifiable dans certaines régions de l'image. Une connectivité de seconde génération est alors utilisée <sup>[60]</sup>. Deux groupes d'objets X et Y sont considérés connectés si et seulement s'ils sont connectés après application d'un opérateur  $\psi$ .

Le choix de l'opérateur basé sur des opérations de fermeture est décrit dans l'article lié au développement de cet outil <sup>[54]</sup>. Un des points principaux de cette étude est de distinguer et de quantifier l'empilement des plans de graphène. Un empilement ou unité structurale de base (USB) est un groupement de plans de graphène appartenant au même plan dans l'espace d'orientation et espacés d'une certaine distance interatomique (figure II.16 a.). Deux plans de graphène font partie du même empilement s'ils restent connectés après une fermeture opérée par un segment perpendiculaire à l'orientation du plan et de taille égale à la distance interatomique. Dans cette première étude, elle a été fixée à 0,34 nm, en tenant compte de la dimension des pixels de l'image (figure II.16 b.). Une fois qu'un empilement est identifié, des ouvertures successives y sont effectuées par un segment perpendiculaire de taille  $n \cdot 0,34$  nm jusqu'à la suppression de tous les objets (figure II.16 c.). Les empilements de  $n$  plans de graphène sont alors reconstruits et leur taille mesurée. Un histogramme bivarié de la longueur latérale de ces empilements ( $L_a$ ) en fonction du nombre de leurs plans de graphène et de leur orientation est obtenu.

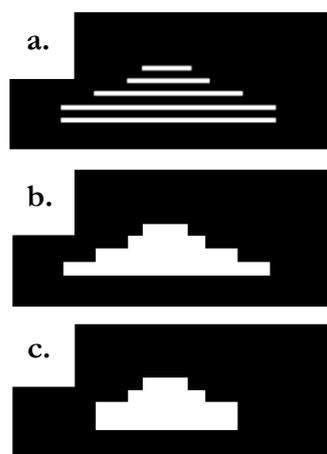


Figure II.16 – Empilement de plans de graphène (a.), fermeture de ces plans par un segment orthogonal (b.), ouverture de ces plans par le même segment (c.)

## 5. CARACTÉRISATION MÉCANIQUE

### 5.1 Comportement mécanique des composites en traction

Afin d'évaluer leur comportement mécanique, des essais de traction monotone sont effectués sur les composites SiC/SiC et C/SiC avec et sans interphase à température ambiante. La mesure des courbes contrainte-déformation permet, entre autres, de déterminer leur module d'élasticité, leur contrainte et leur déformation à la rupture.

Les éprouvettes ont pour dimensions : 60 mm en longueur, 8 mm en largeur et 1,2 mm en épaisseur. Ces échantillons sont fixés aux extrémités, par une colle structurale polyépoxyde (3M Scotch-Weld™ 9323 B/A), sur des rallonges métalliques. L'ensemble éprouvette-rallonge est installé sur la machine de traction INSTRON 2404. La partie supérieure de l'échantillon est vissée sur le capteur de force (HBM U10M), lui-même vissé sur la traverse mobile. Puis, la partie inférieure est fixée à la partie statique de l'appareil avec la colle « structurale ». Le capteur de force HBM U10M possède une capacité maximale de 25 kN. Les déformations longitudinales sont mesurées à l'aide d'un extensomètre INSTRON 2620-603, d'une longueur de 25 mm, fixé sur l'éprouvette. Les essais sont contrôlés en déplacement traverse à une vitesse variable comprise entre 0,05 mm/min et 0,2 mm/min. Un capteur d'émission acoustique (90 – 295 kHz) est utilisé pour détecter l'apparition de fissures au sein du composite et préciser les seuils d'endommagement des matériaux sollicités. Le signal recueilli se présente sous la forme d'un signal cumulé. Seuls les signaux au-delà de 50 décibels sont pris en compte afin de s'affranchir du bruit de fond.

En complément, des essais de traction cyclée ont été aussi effectués afin de caractériser l'endommagement des composites SiC/SiC et C/SiC avec ou sans interphase PyC par l'évolution des cycles de chargement/déchargement. Les cycles sont initiés à 0,05% de déformation pour une vitesse de 0,05 mm/min puis sont acquis pour des valeurs croissantes de  $n \cdot 0,05\%$  jusqu'à déformation à la rupture. Le nombre de cycles varie selon le comportement mécanique du matériau. Lorsque celui-ci possède une forte déformation à la rupture, jusqu'à 10 cycles de chargement/déchargement peuvent être réalisés avant rupture jusqu'à environ 0,5%. Pour chaque cycle chargement/déchargement, la force augmente donc progressivement jusqu'à rupture (figure II.17).

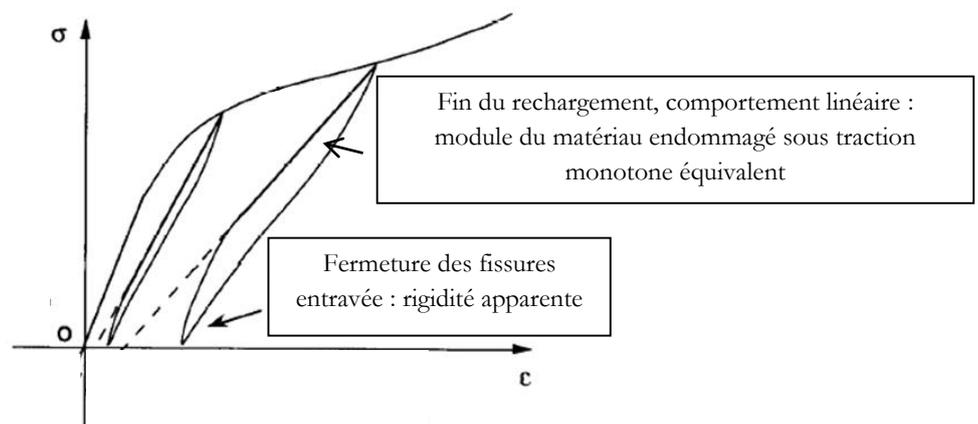


Figure II.17 - Représentation schématique d'un cycle chargement/déchargement pour un composite à matrice céramique [61]

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

De ces essais, l'évolution du module d'Young, normalisé sous forme d'un module réduit  $E/E_0$ , avec la contrainte ou la déformation atteinte au maximum de chaque cycle est extraite. La valeur limite du module réduit est obtenue lorsque la charge est entièrement supportée par les fibres. L'évolution de l'aire des cycles et de la largeur à mi-hauteur apporte aussi des informations sur l'énergie dissipée par frottement des fibres dans la matrice. Une importante multifissuration matricielle accompagnée de nombreuses décohésions fibre/matrice induit une forte dissipation d'énergie. Les déformations résiduelles sont mesurées après relâchement des contraintes en fin de cycle. Ces déformations sont associées à la non-refermeture des fissures matricielles, due aux éclats créés lors de l'endommagement de la matrice et aux phénomènes de décohésion et de glissement à l'interface F/M.

Les faciès de rupture des éprouvettes sont ensuite observés dans le sens longitudinal par microscopie optique (MICROVISION Instrument™) après essai de traction. La propagation des fissures au sein des composites SiC/SiC et C/SiC est analysée par la mesure du pas de fissuration au microscope optique. Les distances entre deux fissures consécutives sont mesurées pour chaque composite après essai de traction à la fois en surface et à cœur du composite (figure II.18). Les faciès de rupture sont observés au microscope électronique à balayage (MEB FEI Nova NanoSEM 450) pour identifier les modes de rupture et les longueurs de décohésion des fibres.



*Figure II.18 - Composite C/SiC dans son sens longitudinal après essai de traction avec mesures de distances entre deux fissures*

### 5.2 Contraintes résiduelles d'origine thermique

La présence de défauts au sein du composite conditionne sa rupture ultime. En fin d'élaboration des composites par CVI, le refroidissement à température ambiante peut engendrer des contraintes thermiques résiduelles au sein des fibres, de l'interphase et de la matrice [62]. Ces dernières sont dues à la différence des propriétés thermomécaniques et notamment des coefficients de dilatation thermique de ces différentes phases. Dans cette étude, ces contraintes résiduelles sont décomposées en trois composantes (axiales, radiales et circonférentielles) (figure

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.19). La sensibilité aux décohésions interfaciales sera donnée par les composantes radiales et les nucléations et propagation de fissures seront anticipées par les composantes circonférentielles et/ou axiales.

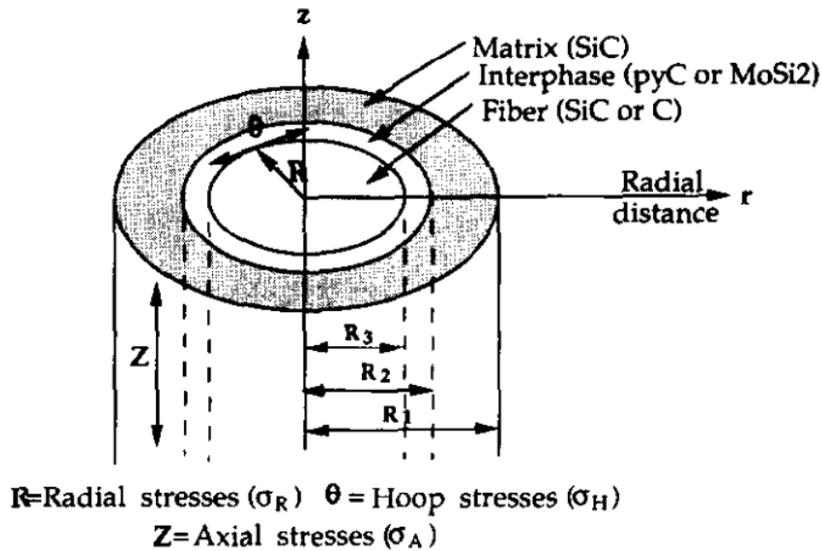


Figure II.19 – Contraintes au sein d'un micro-composite composé de trois cylindres (fibre, interphase et matrice) <sup>[62]</sup>

Les contraintes résiduelles des phases des matériaux composites étudiés sont calculées par une méthode analytique décrite par A. Michaux <sup>[63]</sup> sur un modèle de micro-composite dérivé du modèle de Z. Hashin <sup>[64]</sup>. Ce modèle s'appuie sur plusieurs hypothèses. Le composite est supposé de longueur infinie et les interfaces être parfaites. Les constituants présentent tous un comportement élastique linéaire et le champ de température dans le composite est uniforme. Le modèle utilisé intègre l'évolution des caractéristiques thermomécaniques de chaque constituant : le module longitudinal ou transversal ( $E_l$  et  $E_t$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), le coefficient de dilatation thermique longitudinal ou transversal ( $\alpha_l$  et  $\alpha_t$ ). Une équation polynomiale (7) est utilisée pour décrire l'évolution de ces grandeurs avec la température <sup>[63][65]</sup> :

$$Y = A.T^3 + B.T^2 + C.T + D \quad (7)$$

Où  $A$ ,  $B$ ,  $C$  and  $D$  sont des constantes,  $T$  la température (°C) dans l'intervalle 25-1000 °C et  $Y$  l'évolution des caractéristiques thermomécaniques. Les tableaux II.8 et II.9 résument l'ensemble des coefficients utilisés pour ces calculs.

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Caractéristique thermomécanique	Matrice SiC CVI	PyC
$E_l$ (MPa)	A = $-9,85.10^{-5}$ B = 0,136 C = - 71,1 D = $418.10^3$	D = $115.10^3$
$E_t$ (MPa)	= $E_l$	D = $30.10^3$
$\nu$	0,2	0,3
$\alpha_l$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	B = $-4,51.10^{-12}$ C = $9,36.10^{-9}$ D = $1,30.10^{-6}$	B = $-3,25.10^{-12}$ C = $5,71.10^{-9}$ D = $0,765.10^{-6}$
$\alpha_t$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	= $\alpha_l$	C = $2,00.10^{-9}$ D = $10.10^{-6}$

Tableau II.8 - Coefficients utilisés dans le modèle analytique pour le calcul des contraintes résiduelles d'origine thermique de la matrice SiC CVI et le PyC<sup>[66]</sup>

Caractéristique thermomécanique	Fibre HNS	Fibre TSA3	Fibre T300	Fibre T300THT
$E_l$ (MPa)	A = $-8,88.10^{-5}$ B = 0,123 C = - 64,1 D = $376.10^3$	A = $-9,11.10^{-5}$ B = 0,126 C = - 65,8 D = $387.10^3$	$230.10^3$	$250.10^3$
$E_t$ (MPa)	= $E_l$	= $E_l$	$23.10^3$	$25.10^3$
$\nu$	0,2	0,2	0,3	0,3
$\alpha_l$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	B = $-2,24.10^{-12}$ C = $4,75.10^{-9}$ D = $1,30.10^{-6}$	B = $-2,44.10^{-12}$ C = $5,88.10^{-9}$ D = $2,20.10^{-6}$	A = $-5,16.10^{-16}$ B = $-9,84.10^{-13}$ C = $4,04.10^{-9}$ D = $-4,05.10^{-7}$	A = $1,19.10^{-15}$ B = $-4,17.10^{-12}$ C = $5,68.10^{-9}$ D = $-8,58.10^{-7}$
$\alpha_t$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	= $\alpha_l$	= $\alpha_l$	B = $4,77.10^{-24}$ C = $-3,26.10^{-10}$ D = $5,76.10^{-6}$	B = $-6,03.10^{-13}$ C = $-1,17.10^{-9}$ D = $7,65.10^{-7}$

Tableau II.9 - Coefficients utilisés dans le modèle analytique pour le calcul des contraintes résiduelles d'origine thermique pour les fibres SiC et de carbone<sup>[66] [67] [68]</sup>

### 5.3 Comportement mécanique des composites en cisaillement

Les essais push-out ont été employés pour mesurer l'intensité des liaisons interfaciales des composites SiC/SiC et C/SiC, avec et sans interphase PyC. Cette technique consiste à appliquer une force sur une fibre selon la direction de son axe jusqu'à sa décohésion de la matrice et à mesurer son déplacement <sup>[69][70]</sup>. Elle permet de déterminer la contrainte de décohésion de la fibre au sein de la matrice et la contrainte de cisaillement interfaciale du composite <sup>[71][72]</sup>.

Les échantillons sont préparés selon une procédure expérimentale similaire à celle utilisée lors de la thèse d'Emilien Buet <sup>[4]</sup>. Après avoir été enrobés (résine G2 Roper Scientific), les composites sont polis à l'aide d'une Buehler Minimet 100 pour redimensionner leur longueur à 6 mm et leur largeur à 1 mm. Pour chercher à atteindre des forces de décohésion dans la gamme de forces disponibles, les échantillons de composites SiC/SiC renforcés par les fibres HNS et TSA3 sont amincis à des épaisseurs respectives de 150  $\mu\text{m}$  et 70  $\mu\text{m}$  (interface plus forte) et ceux des composites C/SiC à 90  $\mu\text{m}$ . L'obtention d'une surface plane et polie est nécessaire afin de repérer au microscope optique les fibres à indenter. Les échantillons sont fixés sur un support dont une fente en son milieu permet aux fibres indentées de glisser hors de la matrice.

Le nano-indenteur employé (Nanotest 550, Micro Materials Limited) présente une charge maximale applicable de 500 mN. Une pointe conique à base tronquée en diamant est utilisée à un déplacement constant de 5,5  $\text{mN}\cdot\text{s}^{-1}$ . Afin que la matrice n'interfère pas dans la mesure de la contrainte, la pointe présente un diamètre de 1,5  $\mu\text{m}$ , plus faible que celui de la fibre (de 7 à 13  $\mu\text{m}$ ). Une vingtaine de fibres par échantillon de composite a été indentée au cours de cette étude. La charge appliquée à la fibre et le déplacement à travers la matrice sont enregistrés en continu lors des essais push-out. La courbe force-déplacement obtenue est caractérisée par quatre domaines distincts (figure II.20), eux-mêmes subdivisés en plusieurs domaines <sup>[73][74]</sup>:

- un domaine de déformation comprenant deux étapes :
  - La zone (a) représente la compression élastique linéaire de la fibre. Elle s'arrête lorsque la décohésion F/M est initiée. Ainsi, à ce moment, la contrainte de décohésion est déterminée à partir de la force d'amorçage de la décohésion interfaciale ( $F_d$ ) appliquée sur la fibre à partir de la relation (8) :

$$\sigma_d = \frac{F_d}{\pi r_f^2} \quad (8)$$

Avec  $r_f$  le rayon des fibres et  $\sigma_d$  la contrainte de décohésion.

- La décohésion F/M s'opère dans la zone (b). La fibre se déchausse progressivement, phénomène s'accompagnant de déformations et de frictions à l'interface F/M. Ce domaine s'arrête lorsque la force  $F_g$  est atteinte, traduisant la décohésion totale de la fibre.
- Il s'ensuit un plateau caractéristique de la décohésion totale de la fibre (zone c) où la fibre glisse dans la matrice. La force nécessaire pour obtenir une décohésion totale de l'interface ( $F_g$ ), correspondant à la force au début du plateau, est mesurée et celle-ci est

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

reliée à la contrainte de cisaillement interfaciale par la relation (9). Avec les frictions au glissement, le plateau peut être légèrement incliné.

$$\tau_s = \frac{F_g}{2\pi r_f l_f} \quad (9)$$

Avec  $l_f$  la longueur des fibres et  $\tau_s$  la contrainte de cisaillement interfaciale.

- En zone (d), la fibre a glissée hors de la gaine matricielle et l'indenteur rentre en contact avec la matrice. Il s'agit de la fin du test. La région incurvée représente le déchargement total de l'indenteur.

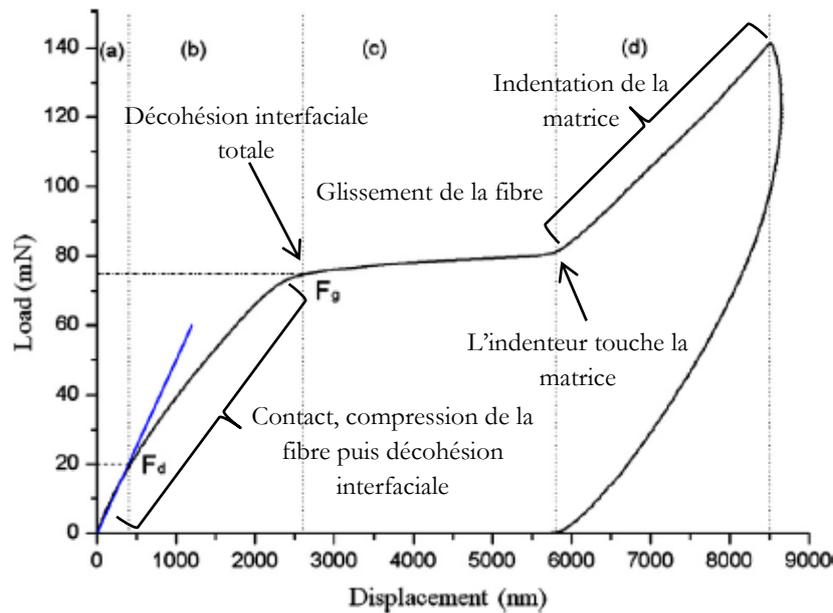


Figure II.20 - Courbes chargement-déplacement d'un essai push-out sur un composite à matrice céramique [73]

Plusieurs des composites étudiés présentent un couplage fibre/matrice très intense et ainsi des liaisons interfaciales qui, pour les longueurs de fibres  $l_f$  de nos échantillons, résistent au chargement limite (500 mN) pouvant être appliqué par l'équipement. Une réduction de l'épaisseur des échantillons en deçà de 70  $\mu\text{m}$  n'a pas permis de tester les composites, trop dégradés par cet amincissement. Pour pallier ces limitations techniques, les fibres des composites SiC/SiC et C/SiC ont aussi été indentées à l'aide d'un microduromètre. La force des liaisons fibre/matrice a été étudiée et comparée en fonction des différents composites. Le principe et la technique de préparation des échantillons sont les mêmes que ceux des tests push-out. Un microscope optique permet la sélection des zones d'indentation. Une force est ensuite exercée sur la fibre à l'aide d'une pointe diamantée de type Berkovitch. L'indenteur présente un diamètre du même ordre de grandeur que celui des fibres et viendra plus rapidement en contact avec la matrice.

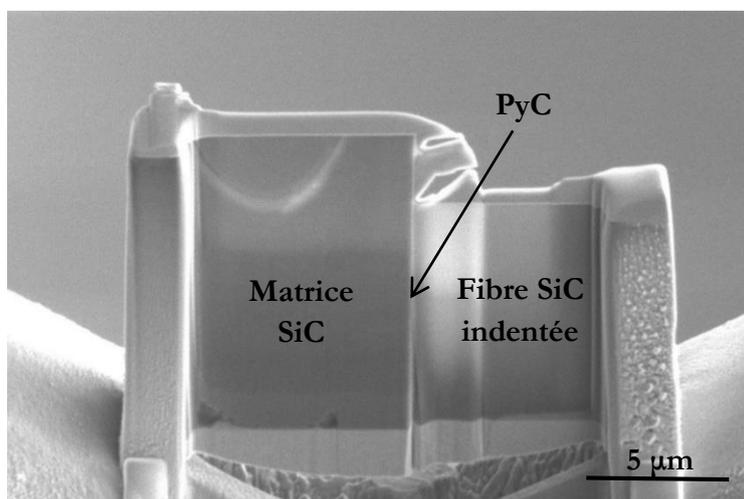
Contrairement aux tests push-out, les évolutions du chargement exercé sur la fibre ainsi que celle du déplacement ne sont pas enregistrées en continu. Les courbes charge-déplacement ainsi que

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

les forces d'amorçage de la décohésion interfaciale ne peuvent ainsi pas être déterminées. La seule information obtenue est celle du chargement permettant le déchaussement de la fibre. La force des liaisons interfaciales et donc la contrainte de cisaillement interfaciale des composites étudiés peuvent être évaluées et comparées par cette technique du fait que les échantillons soient tous préparés à la même épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ . Par la suite, les composites indentés par push-out ou par microdureté sont observés au microscope électronique à balayage (FEI Nova NanoSEM 450 et Zeiss Sigma FE) afin de valider les essais et de mesurer le diamètre de chaque fibre testée.

### 5.4 Observations des mécanismes locaux d'endommagement

Après avoir analysé le comportement mécanique des composites SiC/SiC et C/SiC par essais de traction et push-out, les fibres indentées ou déchaussées au sein des composites sont extraites par FIB (figure II.21). Une étude par METHR est réalisée afin de déterminer l'évolution de la structure des interphases carbonées après essais mécaniques ainsi que la région à l'origine de la décohésion F/M. Ces observations pourront amener à une meilleure compréhension de la différence d'intensité du couplage F/M des composites SiC/SiC et C/SiC.



*Figure II.21 - Lame mince obtenue par FIB d'une fibre SiC indentée au sein d'un composite SiC/PyC/SiC après essai push-out*

## 6. CONCLUSION

Ce chapitre aborde les différentes techniques utilisées afin de caractériser l'extrême surface des fibres SiC et de carbone étudiées ainsi que les régions interfaciales des composites qu'elles renforcent.

Dans un premier temps, la composition de l'extrême surface des fibres est évaluée par analyses physico-chimiques. L'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-MS) des fibres apporte des informations sur le désensimage de la fibre, première étape réalisée lors de la densification des composites. Des renseignements sur la réactivité et la nature des sites actifs présents en surface de fibres sont fournis par chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI) et par spectroscopie de photoélectrons.

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

L'organisation microstructurale de la surface des fibres et des premières couches de pyrocarbone est examinée par microscopie électronique en transmission, principalement en haute résolution, aux différentes étapes de fabrication des composites SiC/SiC et C/SiC. Plusieurs méthodes (PIPS, FIB, Ion Slicer) sont utilisées pour préparer les lames minces de fibres et de composites. Les différents artefacts générés par ces méthodes sont identifiés pour ne pas être associés à la microstructure de l'échantillon et entraîner de fausses interprétations. Après observation de ces échantillons, les clichés pris en haute résolution sont traités par des outils de caractérisation morphologique basés sur la morphologie mathématique. Des informations quantitatives sur l'arrangement spatial des plans de graphène sont obtenus, à la fois en surface de fibres mais aussi aux interphases des composites.

Par la suite, l'étude des propriétés mécaniques des composites SiC/SiC et C/SiC permet d'établir un lien entre la tolérance à la déformation des composites et la structure de la surface des fibres. Les caractéristiques mécaniques des composites sont comparées par des essais de traction monotone et cyclée en fonction de la nature des fibres et de la présence ou l'absence de l'interphase de pyrocarbone. Les propriétés interfaciales des composites sont quant à elles déterminées par essais push-out et de microdureté.

Ces caractérisations chimiques, microstructurales et mécaniques seront menées pour mieux comprendre l'influence des paramètres de surface de fibres qui conduisent au comportement mécanique des composites renforcés par les fibres TSA3. Suite à ces analyses, des solutions innovantes seront proposées pour optimiser le couplage fibre/matrice de ces composites.

### RÉFÉRENCES

- [1] Data sheet Nippon Carbone HNS fibers.
- [2] Data sheet UBE TSA3 fibers.
- [3] Data sheet T300 fibers.
- [4] E. Buet, “Manuscrit de thèse : Influence des caractéristiques de surface des fibres de type Hi-Nicalon S et Tyranno SA3 sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC,” Université de Haute-Alsace, 2012.
- [5] C. J. Keatch, D. Dollimore, *An introduction to thermogravimetry*, Heyden, 1975.
- [6] T. Hatakeyama and F. X. Quinn, *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*, 2nd ed. Chichester ; New York: Wiley, 1999.
- [7] S. Materazzi, “Mass spectrometry coupled to thermogravimetry (TG-MS) for evolved gas characterization: A review,” *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 33, no. 3, pp. 189–218, 1998.
- [8] E. Wirth, F. Guitteny, C. Mathonat, “Thermogravimétrie,” *Techniques de l'ingénieur*, 2014.
- [9] S. Mohammadi-Jam and K. E. Waters, “Inverse gas chromatography applications: A review,” *Advances in Colloid and Interface Science* vol. 212, pp. 21–44, 2014.
- [10] E. Brendlé and E. Papirer, “Surface Properties Characterization by Inverse Gas Chromatography (IGC) Applications,” *Powders and Fibers: Interfacial Science and Applications*, M. Nardin, pp. 47-122, 2006.
- [11] H. Balard, D. Maafa, A. Santini, and J. B. Donnet, “Study by inverse gas chromatography of the surface properties of milled graphites,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1198–1199, pp. 173–180, Jul. 2008.
- [12] A. Voelkel, “Physicochemical Measurements (Inverse Gas Chromatography),” *Gas Chromatography*, C. Poole, Elsevier, pp. 477–494, 2012.
- [13] E. Brendlé, “Rapport d'Adscientis n°4000655362/P5B5,” 2015.
- [14] E. Papirer, E. Brendle, F. Ozil, and H. Balard, “Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography,” *Carbon*, vol. 37, no. 8, pp. 1265–1274, 1999.
- [15] E. Papirer, A. Vidal, W. M. Jiao, and J. B. Donnet, “Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. II-Characterization of silica surfaces by inverse gas-solid chromatography at finite concentration,” *Chromatographia*, vol. 23, no. 4, pp. 279 – 285, 1987.
- [16] E. Brendlé and E. Papirer, “A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation 1. Method of evaluation,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 194, no. 1, pp. 207 – 216, 1997.
- [17] T. Hamieh, M.-B. Fadlallah, and J. Schultz, “New approach to characterise physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution - III. Determination of the acid-base properties of some solid substrates (polymers, oxides and

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

- carbon fibres): A new model,” *Journal of Chromatography A*, vol. 969, no. 1–2, pp. 37 – 47, 2002.
- [18] A. Voelkel, “Inverse gas chromatography in the examination of acid–base and some other properties of solid materials,” *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 99, pp. 465-477, 1996.
- [19] F. Thielmann, “Review: Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1037, no. 1, pp. 115-123, 2004.
- [20] Guy Hollinger, “Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS,” Ed. Techniques de l'ingénieur, 1986.
- [21] E. Buet, C. Sauder, S. Poissonnet, P. Brender, R. Gadiou, and C. Vix-Guterl, “Influence of chemical and physical properties of the last generation of silicon carbide fibres on the mechanical behaviour of SiC/SiC composite,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 3, pp. 547–557, 2012.
- [22] J.K. Kim, Y.-W. Mai, “Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites,” *Technology & Engineering*, Elsevier, 1998.
- [23] S. Contarini, S. P. Howlett, C. Rizzo, and B. A. De Angelis, “XPS study on the dispersion of carbon additives in silicon carbide powders,” *Applied Surface Science*, vol. 51, no. 3–4, pp. 177–183, 1991.
- [24] K. Shimoda, J.-S. Park, T. Hinoki, and A. Kohyama, “Influence of surface structure of SiC nano-sized powder analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy on basic powder characteristics,” *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 24, pp. 9450-9456, 2007.
- [25] A. Bismarck, R. Tahhan, J. Springer, A. Schulz, T. M. Klapötke, H. Zeil, and W. Michaeli, “Influence of fluorination on the properties of carbon fibres,” *Journal of fluorine chemistry*, vol. 84, no. 2, pp. 127 – 134, 1997.
- [26] T. J. Moravec and T. W. Orent, “Electron spectroscopy of ion beam and hydrocarbon plasma generated diamondlike carbon films,” *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 18, no. 2, pp. 226 – 228, 1980.
- [27] J. Charlier, V. Detalle, F. Valin, C. Bureau, and G. Lécayon, “Study of ultrathin polyamide-6,6 films on clean copper and platinum,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 15, no. 2, pp. 353 – 364, 1997.
- [28] F. Beguin, I. Rashkov, N. Manolova, R. Benoit, R. Erre, S. Delpoux, “Fullerene core star-like polymers - 1. Preparation from fullerenes and monoazidopolyethers,” *European Polymer Journal*, vol. 34, no. 7, pp. 905-915, 1998.
- [29] R. P. Socha, K. Laajalehto, and P. Nowak, “Influence of the surface properties of silicon carbide on the process of SiC particles codeposition with nickel,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 208, no. 1, pp. 267-275, 2002.
- [30] C. Vincent, H. Vincent, M. P. Berthet, T. Piquero, and J. Bouix, “ESCA characterization of boron and silicon carbide mixed layers deposited on HR and HM carbon fibres by RCVD: Properties of the as-coated fibres,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 27, no. 5, pp. 365 – 377, 1996.

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

- [31] N. M. D. Brown, J. A. Hewitt, and B. J. Meenan, “X-ray-induced beam damage observed during x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of palladium electrode ink materials,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 18, no. 3, pp. 187-198, 1992.
- [32] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders, 1976.
- [33] J. Hayache, L. Beauvier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, *Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique à transmission*, Publications de l’Université de Saint-Etienne, 2007.
- [34] M. H. Berger and A. R. Bunsell, “Thin foil preparation of small diameter ceramic or glass fibres for observation by transmission electron microscopy,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 12, no. 11, pp. 825–828, 1993.
- [35] P. J. Goodhew, “The sputtering of rough cylinders; applications to the thinning of fibres for transmission electron microscopy,” *Journal of Materials Science*, vol. 8, no. 4, pp. 581–589, 1973.
- [36] S. B. Warner, D. R. Uhlmann, and L. H. Peebles, “Ion etching of amorphous and semicrystalline fibres,” *Journal of Materials Science*, vol. 10, no. 5, pp. 758–764, 1975.
- [37] S. T. Kim and V. P. Dravid, “Focused ion beam sample preparation of continuous fibre-reinforced ceramic composite specimens for transmission electron microscopy,” *Journal of Microscopy*, vol. 198, no. 2, pp. 124 – 133, 2000.
- [38] J. Li, T. Malis, S. Dionne, “Recent advances in FIB-TEM specimen preparation techniques,” *Materials Characterization*, vol. 57, no. 1, pp. 64-70, 2006.
- [39] L. A. Giannuzzi and F. A. Stevie, *Introduction to focused ion beams: Instrumentation, theory, techniques and practice*, Springer, 2005.
- [40] P. Weisbecker and A. Guette, “Thin-Film preparation of C/C composites and CMC using the broad argon ion beam method,” *Processing 17th International Conference on Composite Materials*, Edinburgh, UK, 2007.
- [41] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*, 2nd ed. New York: Springer, 2008.
- [42] D. Crawford and H. Marsh, “High resolution electron microscopy of carbon structure,” *Journal of Microscopy*, vol. 109, no. 1, pp. 145 – 152, 1977.
- [43] M. Lentzen, B. Jahnen, C. L. Jia, A. Thust, K. Tillmann, and K. Urban, “High-resolution imaging with an aberration-corrected transmission electron microscope,” *Ultramicroscopy*, vol. 92, no. 3, pp. 233-242, 2002.
- [44] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius, and K. Urban, “A spherical-aberration-corrected 200 kV transmission electron microscope,” *Ultramicroscopy*, vol. 75, no. 1, pp. 53–60, 1998.
- [45] C. Esnouf, *Caractérisation microstructurale des matériaux: Analyse par les rayonnements X et électronique*, METIS LyonTech, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2011
- [46] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles, and F. Doux, “Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light,” *Journal of Materials Research*, vol. 15, no. 1, pp. 92–101, 2000.

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

- [47] B. Reznik and K. J. Hüttinger, “On the terminology for pyrolytic carbon,” *Carbon*, vol. 40, no. 4, pp. 621–624, 2002.
- [48] H.-S. Shim, R. H. Hurt, and N. Y. C. Yang, “A methodology for analysis of 002 lattice fringe images and its application to combustion-derived carbons,” *Carbon*, vol. 38, no. 1, pp. 29–45, 2000.
- [49] P. Pré, G. Huchet, D. Jeulin, J.-N. Rouzaud, M. Sennour, and A. Thorel, “A new approach to characterize the nanostructure of activated carbons from mathematical morphology applied to high resolution transmission electron microscopy images,” *Carbon*, vol. 52, pp. 239–258, 2013.
- [50] R. Vander Wal, A. Tomasek, M. Pamphlet, C. Taylor, and W. Thompson, “Analysis of HRTEM images for carbon nanostructure quantification,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 6, no. 6, pp. 555–568, 2004.
- [51] J.-M. Leyssale, J.-P. Da Costa, C. Germain, P. Weisbecker, and G. L. Vignoles, “Structural features of pyrocarbon atomistic models constructed from transmission electron microscopy images,” *Carbon*, vol. 50, no. 12, pp. 4388–4400, 2012.
- [52] B. Farbos, P. Weisbecker, H. E. Fischer, J.-P. Da Costa, M. Lalanne, G. Chollon, C. Germain, G. L. Vignoles, J.-M. Leyssale, “Nanoscale structure and texture of highly anisotropic pyrocarbons revisited with transmission electron microscopy, image processing, neutron diffraction and atomistic modeling,” *Carbon*, vol. 80, pp. 472–489, 2014.
- [53] J. P. Da Costa, P. Weisbecker, B. Farbos, J.-M. Leyssale, G. L. Vignoles, and C. Germain, “Investigating carbon materials nanostructure using image orientation statistics,” *Carbon*, vol. 84, pp. 160–173, 2015.
- [54] A. Borocco, C. Fellah, J. Braun, M.-H. Berger, and P. Dokládál, “Morphological Characterization of Graphene Plans Stacking,” in *ISMM 2017*, 2017.
- [55] N. Otsu, “A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms,” *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, vol. 9, no. 1, pp. 62, 1979.
- [56] M. Coster and J.-L. Chermant, “Précis d'analyse d'images,” *Ed. du CNRS*, 1989.
- [57] Y.-S. Chen and W.-H. Hsu, “An interpretive model of line continuation in human visual perception,” *Pattern Recognition*, vol. 22, no. 5, pp. 619–639, 1989.
- [58] M. Van Ginkel, L. J. Van Vliet, and P. W. Verbeek, “Applications of image analysis in orientation space,” *Fourth Quinquennial Review 1996-2001 Dutch Society for Pattern Recognition and Image Processing*, 2001.
- [59] M. A. Luengo-Oroz, *Spatially-variant structuring elements inspired by the neurogeometry of the visual cortex*, Mathematical Morphology and Its Applications to Image and Signal Processing, P. Soille, M. Pesaresi, G. K. Ouzounis, Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [60] J. Serra, “Connectivity on Complete Lattices,” *Journal of Mathematical Imaging and Vision*, vol. 9, no. 3, pp. 231 – 251, 1998.

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

- [61] G. Camus, L. Guillaumat, S. Baste, "Development of damage in a 2D woven C/SiC composite under mechanical loading: I. Mechanical characterization," *Composites Science and Technology*, vol. 56, n° 12, pp. 1363–1372, 1996.
- [62] J.-L. Bobet and J. Lamon, "Thermal residual stresses in ceramic matrix composites-I. Axisymmetrical model and finite element analysis," *Acta Metallurgica and Materialia*, vol. 43, no. 6, pp. 2241–2253, 1995.
- [63] A. Michaux, C. Sauder, G. Camus, and R. Pailler, "Young's modulus, thermal expansion coefficient and fracture behavior of selected Si–B–C based carbides in the 20–1200°C temperature range as derived from the behavior of carbon fiber reinforced microcomposites," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 12, pp. 3551–3560, 2007.
- [64] Z. Hashin, "Analysis of properties of fiber composites with anisotropic constituents," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 46, no. 3, pp. 543–550, 1979.
- [65] A. Michaux, "Manuscrit de thèse : Amélioration de la durée de vie de composites à matrice céramique à renforts carbone," Université Bordeaux I, 2003.
- [66] E. Buet, C. Sauder, D. Sornin, S. Poissonnet, J.-N. Rouzaud, C. Vix-Guterl, "Influence of surface fibre properties and textural organization of apyroc carbon interphase on the interfacial shear stress of SiC/SiCminicomposites reinforced with Hi-Nicalon S and Tyranno SA3 fibres," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 179–188, 2014.
- [67] C. Sauder, J. Lamon, and R. Pailler, "The tensile behavior of carbon fibers at high temperatures up to 2400 °C," *Carbon*, vol. 42, no. 4, pp. 715–725, 2004.
- [68] C. Pradere and C. Sauder, "Transverse and longitudinal coefficient of thermal expansion of carbon fibers at high temperatures (300K–2500K)," *Carbon*, vol. 46, no. 14, pp. 1874–1884, 2008.
- [69] N. Chandra and H. Ghonem, "Interfacial mechanics of push-out tests: theory and experiments," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, no. 3, pp. 575–584, 2001.
- [70] S. Jouannigot and J. Lamon, "Mesure de l'intensité de la liaison interfaciale fibre/matrice par essais de push-out/push-back, application aux composites carbone-carbone," *Matériaux & Techniques*, vol. 96, pp. 115–120, 2008.
- [71] H. Hatta, K. Goto, S. Ikegaki, I. Kawahara, M. S. Aly-Hassan, and H. Hamada, "Tensile strength and fiber/matrix interfacial properties of 2D- and 3D-carbon/carbon composites," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 4, pp. 535–542, 2005.
- [72] R. J. Kerans, P. D. Jero, T. A. Parthasarathy, "Issues in the control of fiber-matrix interface properties in ceramic composites," *Scripta metallurgica and materialia*, vol. 31, no. 8, pp. 1079–1084, 1994.
- [73] M. Rollin, S. Jouannigot, J. Lamon, and R. Pailler, "Characterization of fibre/matrix interfaces in carbon/carbon composites," *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 9, pp. 1442–1446, 2009.

## CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

- [74] F. Rebillat, J. Lamon, R. Naslain, “Interfacial Bond Strength in SiC/C/SiC Composite Materials, As Studied by Single-Fiber Push-Out Tests,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 81, n° 4, pp. 965–78, 1998.

**CHAPITRE 3**  
**CARACTÉRISATION DE SURFACE DES**  
**FIBRES**

## TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION.....	65
2. PROPRIÉTÉS DU CARBONE DE SURFACE DES FIBRES HNS.....	65
2.1 Désensimage des fibres HNS.....	65
2.2 Composition chimique de la surface des fibres HNS désensimées.....	70
2.3 Étude du carbone de surface des fibres HNS.....	73
2.3.1 Chimie de carbone de surface.....	73
2.3.2 Structure de carbone de surface.....	75
3. PROPRIÉTÉS DU CARBONE DE SURFACE DES FIBRES TSA3.....	76
3.1 Désensimage des fibres TSA3.....	76
3.2 Composition de surface des fibres TSA3 désensimées.....	78
3.3 Étude du carbone de surface des fibres TSA3 désensimées.....	81
3.3.1 Chimie de carbone de surface.....	81
3.3.2 Structure de carbone de surface.....	82
4. PROPRIÉTÉS DU CARBONE DE SURFACE DES FIBRES T300.....	83
4.1 Étude de l'étape de désensimage des fibres T300.....	83
4.2 Composition de surface des fibres T300.....	85
4.3 Étude du carbone de surface des fibres T300.....	87
4.3.1 Chimie de carbone de surface.....	87
4.3.2 Structure de carbone de surface.....	89
5. RÉACTIVITÉ DE SURFACE DES FIBRES.....	90
6. DISCUSSION GÉNÉRALE.....	91
7. CONCLUSION.....	93
RÉFÉRENCES.....	95

### 1. INTRODUCTION

L'extrême surface des fibres SiC et de carbone est étudiée afin de mieux comprendre l'influence de la chimie de surface de ces fibres sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC et C/SiC. D'après la synthèse bibliographique (chapitre I §3.4.1), les premiers nanomètres de la surface des fibres SiC sont riches en carbone mais la structure et l'origine de ce carbone ne sont pas encore établies. Or, cette surface carbonée contrôle le couplage interfacial et donc la tolérance à l'endommagement du composite. Il est primordial de mieux connaître les caractéristiques de cette surface, ce que nous avons entrepris grâce à différentes techniques de caractérisation, détaillées dans le chapitre précédent.

Dans un premier temps, la décomposition de l'ensimage des fibres est suivie par analyse thermogravimétrique couplée à de la spectrométrie de masse (ATG-MS). Le but est de savoir quelle part du carbone de surface des fibres est formée à cette étape. Ces analyses fournissent les températures de décomposition des polymères d'ensimage et les fractions restantes sur les fibres après un traitement thermique à haute température. Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont servi à visualiser l'impact du traitement thermique sur la surface des fibres. Par la suite, la spectroscopie de photoélectrons a permis la détermination de la composition et des liaisons de l'extrême surface des fibres désensimées. En parallèle, la surface des fibres désensimées est observée par microscopie électronique en transmission (MET), notamment en contraste de phase.

Afin de confirmer les résultats obtenus sur la chimie et la structure de surface des fibres par ces techniques, la réactivité de surface des fibres désensimées est évaluée par chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (IGC-DI). Ces analyses permettent de donner accès à des informations sur les couplages chimiques de la surface des fibres avec l'interphase en pyrocarbone et de les confronter aux hypothèses émises.

### 2. PROPRIÉTÉS DU CARBONE DE SURFACE DES FIBRES HNS

#### 2.1 Désensimage des fibres HNS

La décomposition de l'alcool polyvinylique (PVA), le polymère d'ensimage des fibres HNS, est étudiée par ATG, comme référence pour l'étude ultérieure du désensimage des fibres HNS. Il est difficile de connaître avec précision le polymère employé par le fabricant. C'est pour cette raison qu'un PVA de type Mowiol 4-88 ( $M_w \sim 31\,000$  Da) est choisi. Ces analyses thermiques sont réalisées dans des conditions proches ( $900^\circ\text{C}$  et  $10^{-3}$  mbar, soit un bon vide primaire) de celles du désensimage, première étape de la fabrication des composites dans le four CVI avec une rampe thermique de  $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

D'après la littérature, la décomposition thermique du PVA s'opère en deux étapes successives entre  $150^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . Au-delà de ces températures, la masse du résidu de polymère est stabilisée <sup>[1][2][3]</sup>. Dans le cas de cette étude, cette décomposition se déroule en trois étapes sur une plage de température équivalente (figure III.1 a.). Ces étapes successives, définies par les différents points d'inflexion, s'effectuent :

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

- de 150°C à 230°C pour une perte de masse de 25 % ;
- de 240°C à 300°C pour une perte de masse de 70 % ;
- de 350°C à 450°C pour une perte de masse de 85 %.

A la fin de l'analyse thermique, la masse résiduelle du PVA atteint 3,7 % de la masse initiale. La pyrolyse du PVA a formé des résidus carbonés observés sur les parois et à l'intérieur du creuset d'alumine, réceptacle de l'échantillon, après essai (figure III.1 b.).

L'évolution de la température et de la masse de l'ensimage sur les fibres HNS ensimées au cours de l'analyse thermogravimétrique est représentée en figure III.1 a. La variation de masse obtenue au cours de l'analyse thermogravimétrique est calculée par rapport à la masse d'ensimage théorique présent initialement sur les fibres HNS. La masse de l'ensimage diminue sur une plage de température similaire à celle observée lors de la décomposition du PVA seul (de 150°C à 500°C). Des pertes de masses successives calculées par rapport au pourcentage massique d'ensimage présent initialement sur les fibres sont aussi identifiées sur le profil de la courbe des fibres HNS :

- de 150°C à 230°C pour une perte de masse de 25 % ;
- de 240°C à 450°C pour une perte de masse de 50 %.

La perte de masse finale de l'ensimage des fibres HNS est équivalente à 55 % de la quantité d'ensimage présent initialement sur les fibres (1,13 % en masse des fibres HNS), donnée par le fabricant. Ces essais sont effectués cinq fois. Il est apparu que ces analyses sont reproductibles et que la perte de masse de l'échantillon est toujours plus faible que la quantité initiale d'ensimage présent en surface des fibres.

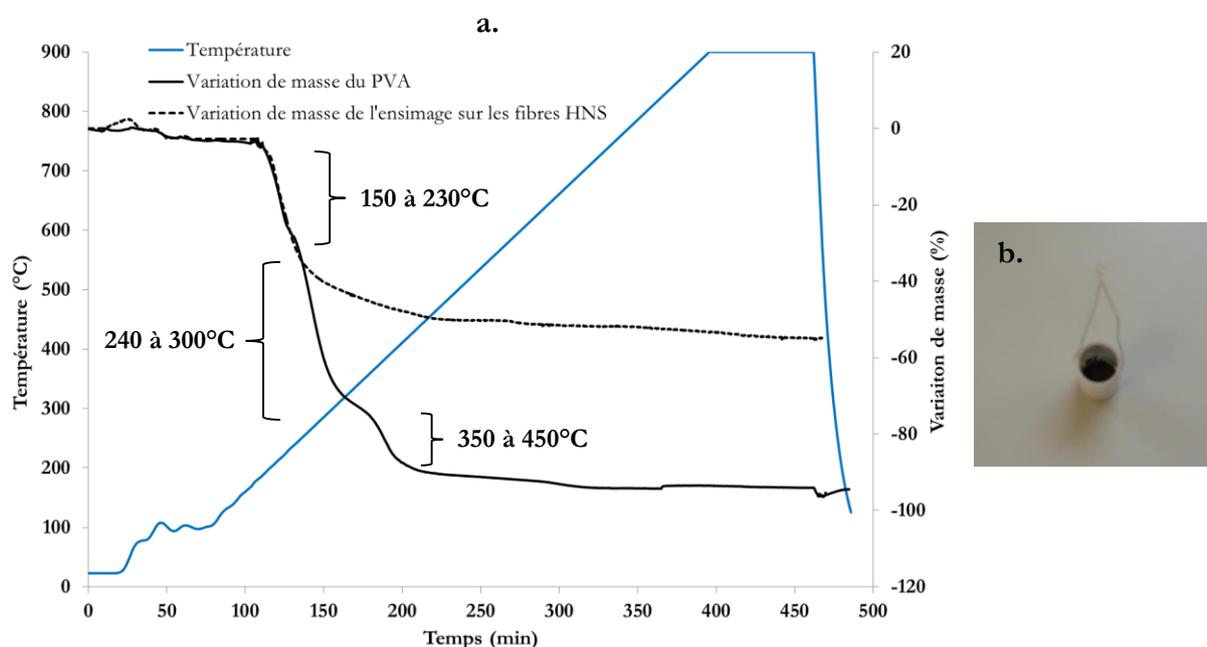
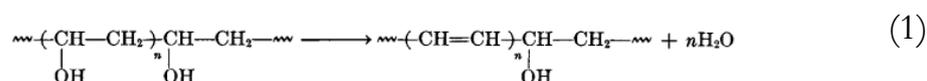


Figure III.1- Analyse thermogravimétrique du PVA sous vide jusqu'à 900°C : Variations de la température (courbe bleue), de la masse du PVA pur (noir, trait plein) et sur les fibres HNS (noir, pointillés), en tant qu'ensimage, en fonction du temps (a.) – Creuset d'alumine après essai, les résidus carbonés sont bien visibles (b.)

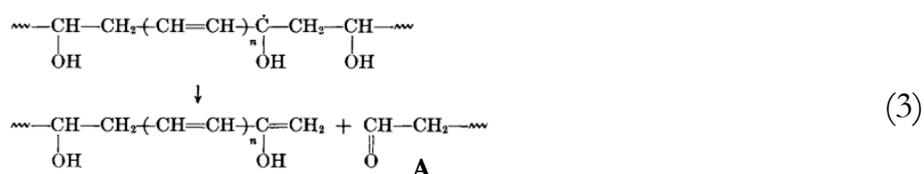
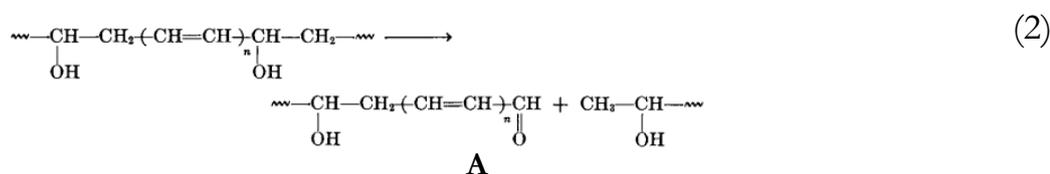
### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

Le couplage de l'analyse thermogravimétrie par la spectrométrie de masse permet d'obtenir des informations supplémentaires sur les mécanismes de décomposition thermique du PVA seul ou en tant qu'ensimage des fibres HNS. Par cette technique, H. Futama et H. Tanaka identifient l'eau, des groupements aldéhydes (l'acétaldéhyde, le crotonaldéhyde, le benzaldéhyde) et le phényl acétate comme produits principaux résultant de la dégradation du PVA <sup>[4]</sup>. Pour d'autres études <sup>[5]</sup>, aucune molécule à haute masse moléculaire n'est observée mais plutôt un nombre important de petites molécules comprenant l'eau, l'acétaldéhyde, comme produits majeurs, et le monoxyde de carbone. Au cours de ces travaux, les produits de décomposition diffèrent car le taux de groupements acétyles n'est pas le même en fonction de l'alcool polyvinylique utilisé pour l'analyse. Or, ces groupements chimiques influencent les mécanismes de dégradation de ce polymère.

Néanmoins, J. B. Gilbert et J. J. Kipling suggèrent que la première étape de cette décomposition thermique consiste toujours en une déshydratation de l'échantillon <sup>[6][7]</sup>. Autour de 200°C, des molécules d'eau sont éliminées pour conduire à la formation de macromolécules polyéniques conjuguées (réaction (1)).



Entre 300°C et 500°C, en fonction des études, la scission des liaisons C-C de la chaîne principale du polymère résulte en la formation de groupements terminaux carbonyles. La quantité d'aldéhydes formés est plus importante que celle des cétones car les réactions (2) et (3), décrites ci-après, permettent la formation d'aldéhydes (notés A) alors que seule la réaction (4) entraîne la production de cétones (notées C) <sup>[8]</sup>.



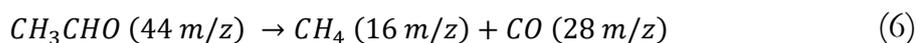
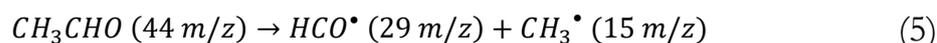
Dans notre étude thermogravimétrie, l'évolution des molécules émises est mesurée sur une gamme massique de 1 à 200 m/z, sachant que le spectromètre en lui-même peut également dissocier ces molécules. Ainsi, par exemple, une molécule émise à 200 m/z peut très bien être une espèce deux fois plus importante (400 m/z) ionisée deux fois. Les espèces ionisées les plus importantes présentent un rapport m/z inférieur à 45. Seules les molécules produites en quantités

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

significatives ( $m/z = 18, 28, 32$  et  $44$ ) sont représentées en figure III.2 a. lors de la décomposition du PVA et en figure III.3 a. lors du désensimage des fibres HNS. Les signaux obtenus lors de l'analyse thermogravimétrique des fibres HNS sont moins intenses que ceux obtenus lors de l'analyse du PVA car l'ensimage des fibres correspond à seulement 1,13 % du poids des fibres.

L'étape de déshydratation du PVA est bien observée au début des tests et pourrait être reliée à la première perte de masse observée lors de la décomposition thermique des échantillons. En effet, pour les fibres HNS, un pic, attribué à une étape de déshydratation ( $m/z = 18$ ), est observé à  $150^{\circ}\text{C}$ . Pour le PVA, plusieurs pics apparaissent sur la courbe correspondante : à  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$  et  $230^{\circ}\text{C}$ . Cela pourrait être dû à la différence de formulation entre le PVA pur utilisé (Mowiol) et la solution d'ensimage. Cette explication a déjà été mise en avant pour expliquer la discordance des résultats entre les études précédemment citées.

L'acétaldéhyde ( $m/z = 44$ ) est toujours mentionné comme étant le produit principal obtenu lors de la décomposition thermique du PVA. A ce rapport  $m/z$ , plusieurs pics apparaissent au cours des analyses thermiques du PVA (à  $200^{\circ}\text{C}$  et  $250^{\circ}\text{C}$ ) et des fibres HNS ensimées (à  $150^{\circ}\text{C}$  et  $330^{\circ}\text{C}$ ). L'acétaldéhyde peut aussi se dissocier selon deux mécanismes <sup>[9][10]</sup> (réactions (5) et (6)):



D'après les figures III.2 b. et III.3 b., la concentration des produits issus de cette dissociation ( $\text{HCO}^{\bullet}$ ,  $\text{CH}_3^{\bullet}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}$ ) augmente dans les mêmes intervalles de température que celles de l'acétaldéhyde. Ceci confirme la formation puis la décomposition de cette molécule, par ces deux réactions, à la fois au cours des essais thermogravimétriques du PVA pur mais aussi du PVA en tant qu'ensimage. L'émission des molécules présentant un rapport  $m/z$  de 28 ( $\text{CO}$  ou  $\text{N}_2$ ) est aussi particulièrement importante. En plus du monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), produit de décomposition de l'acétaldéhyde, une quantité résiduelle de diazote est présente dans l'atmosphère de l'enceinte du four de l'analyseur thermogravimétrique, mesurée par le spectromètre de masse tout au long de l'expérience. Le monoxyde de carbone et le diazote étant ionisés au même rapport  $m/z$ , il est difficile de différencier ces deux molécules ainsi que l'évolution de leur contribution au cours du cycle thermique. Au vu des signaux d'entrée de l'oxygène et du diazote, il pourrait être envisagé que le vide soit imparfait au cours de ces expériences.

La production d'oxygène ( $m/z = 32$ ) diminue vers  $350^{\circ}\text{C}$  pour les fibres HNS et  $600^{\circ}\text{C}$  pour le PVA, températures respectivement proches ou supérieures de celle atteinte lors de la dernière perte de masse de ces échantillons ( $400^{\circ}\text{C}$ ). Aux hautes températures, l'oxygène résiduel (atmosphère du four et fuite) induirait une oxydation des résidus carbonés de PVA, au vu des températures atteintes, et/ou des fibres HNS, en fin de test. Dès  $350^{\circ}\text{C}$ , l'augmentation du dioxyde de carbone ( $44 m/z$ ) pour les deux échantillons pourrait être corrélée à la décomposition thermique des résidus de polymère. Plusieurs composés de faible masse moléculaire, dont du monoxyde de carbone ( $28 m/z$ ), des particules carbonées et des COV sont aussi produits à ces hautes températures <sup>[11][12]</sup>.

## CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

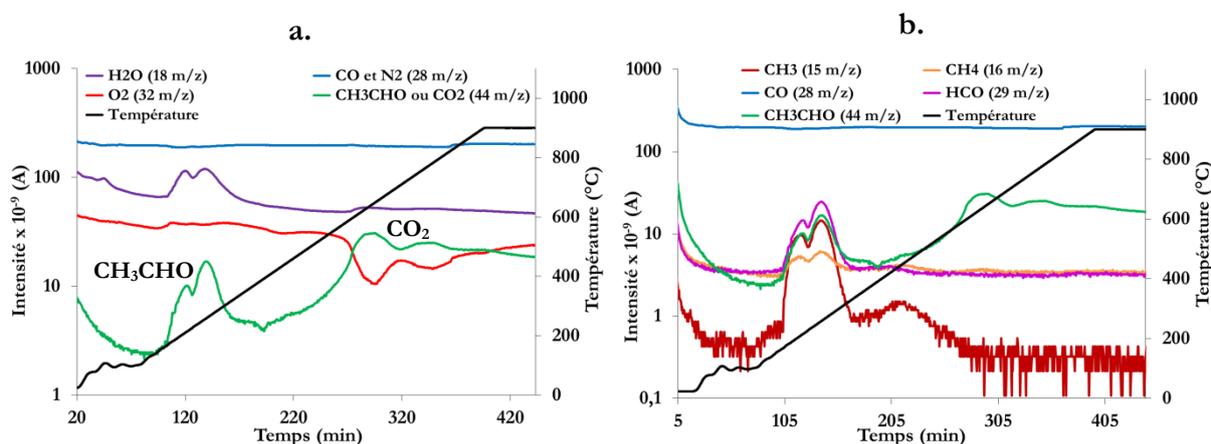


Figure III.2 - Analyse thermogravimétrique du PVA : Evolution en fonction du temps et de la température de l'intensité des espèces ionisées principales de décomposition thermique du PVA ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  et  $\text{CO}_2$ ) (a.) et  $\text{CH}_3\text{CHO}$  avec espèces produites au cours de la dissociation de cet aldéhyde ( $\text{HCO}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}$ ) (b.)

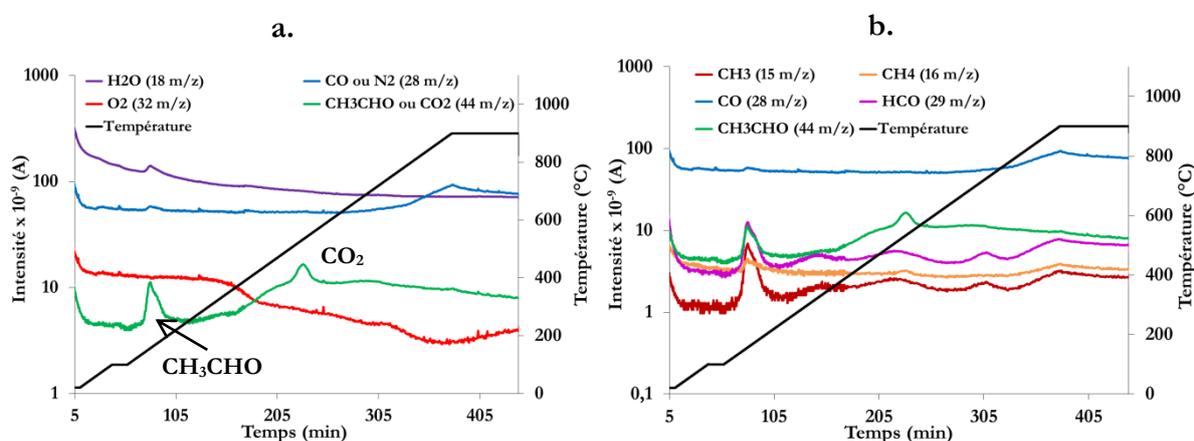


Figure III.3 – Analyse thermogravimétrique des fibres HNS ensimées : Evolution en fonction du temps et de la température de l'intensité des espèces ionisées principales de dégradation ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  et  $\text{CO}_2$ ) (a.) et  $\text{CH}_3\text{CHO}$  avec espèces produites au cours de la dissociation de cet aldéhyde ( $\text{HCO}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}$ ) (b.)

L'évolution de la concentration des différentes molécules ionisées au cours de la décomposition thermique du PVA et du désensimage des fibres HNS a ensuite été suivie avec un cycle thermique présentant un palier à 900 °C de 48 heures. L'allongement de ce palier a pour but d'observer si la production d'espèces gazeuses issues de la masse résiduelle, obtenue en fin du test thermogravimétrique précédent, continue à évoluer ou atteint un palier. Cependant, la concentration de ces espèces reste constante au cours des 48 heures supplémentaires. La masse résiduelle du PVA pur ou en tant qu'ensimage, en fin de test, est toujours plus faible que la quantité initiale de PVA mis dans le creuset d'alumine ou présent sur les fibres HNS.

Des divergences importantes existent entre l'étude de la décomposition du PVA pur et de celle de l'ensimage des fibres HNS. Si dans les deux cas, des espèces de même nature sont émises, l'évolution de l'intensité de ces gaz n'est pas équivalente et leur réaction ne s'opère pas aux mêmes températures. Une perte de masse supplémentaire est observée sur le profil de courbe de la variation de masse du PVA pur. De plus, la fraction de masse résiduelle obtenue lors de l'analyse thermogravimétrique des fibres HNS ensimées est plus importante, ce que nous tendons

## CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

là encore à l'expliquer par la différence de composition chimique entre le polymère utilisé comme référence d'analyse et la solution d'ensimage appliquée sur les fibres HNS.

Afin d'expliquer la perte de masse incomplète à la fin de l'analyse thermogravimétrique des fibres HNS ensimées, les fibres HNS désensimées sont observées au MEB (figure III.4 a.). La présence de particules est constatée en leur surface. D'après des microanalyses EDS effectuées sur les plus grosses d'entre elles, l'élément majoritairement détecté est le carbone. Leur distribution spatiale est hétérogène : des zones très chargées alternant avec des zones dépourvues en particules sur plusieurs microns (figure III.4 b.). Ces particules non sphériques peuvent atteindre des dimensions allant d'une centaine de nanomètres à un micromètre.

Les analyses thermogravimétriques ont montré que la masse d'ensimage présente sur les fibres n'est probablement pas entièrement consommée. La présence de particules noires est constatée à l'intérieur du creuset qui contenait le PVA seul. Ainsi, celles observées sur les fibres seraient le résidu solide de la pyrolyse du polymère d'ensimage des fibres HNS. Ces mêmes résidus carbonés devaient alors se retrouver en surface des fibres après le premier traitement thermique avant le dépôt de PyC dans l'enceinte CVI.

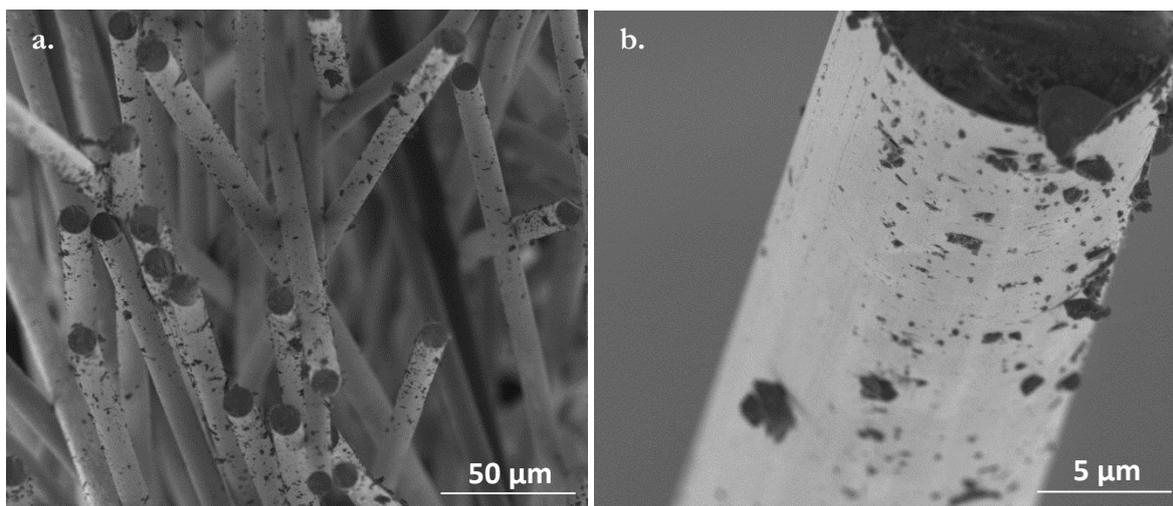


Figure III.4 - Clichés MEB de fibres HNS désensimées à un grossissement  $\times 500$  (a.) et  $\times 8000$  (b.)

### 2.2 Composition chimique de la surface des fibres HNS désensimées

D'après les précédents résultats, l'étape de désensimage pourrait avoir un impact significatif sur la chimie de surface des fibres HNS. C'est pourquoi, il a été cherché à mieux caractériser ce carbone sur les fibres désensimées, par spectroscopie de photoélectrons à haute résolution, sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL. Au cours de cette étude, les échantillons sont irradiés par un rayonnement synchrotron dont l'énergie est modulable. La composition chimique de l'extrême surface des fibres a pu être obtenue à 400, 700 et 1000 eV à température ambiante mais aussi après un traitement thermique à 900°C. En effet, les échantillons de fibres désensimées sont retraités thermiquement à 900°C dans l'enceinte de la ligne TEMPO afin de recréer un environnement proche de celui dans lequel se trouvent les fibres après désensimage. Cependant,

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

ce traitement est effectué sous ultravide ( $10^{-8}$  mbar) et non sous vide primaire comme dans le four CVI.

Pour rappel, plus l'énergie du faisceau X incident est élevée, plus l'épaisseur sondée va être importante. En effet, les photoélectrons émis subissent des diffusions multiples avant de pouvoir s'échapper de l'échantillon pour aller vers le détecteur. Le pouvoir d'arrêt donné par la formule de Bethe permet d'estimer le libre parcours moyen des électrons en fonction de l'énergie du faisceau incident (tableau III.1) <sup>[13][14]</sup>. La profondeur sondée est presque doublée entre 400 et 1000 eV.

Energie (eV)	Libre parcours moyen des électrons (nm)
400	1,2
700	1,7
1000	2,2

*Tableau III.1 – Libre parcours moyen des photoélectrons dans une fibre SiC en fonction de l'énergie du faisceau incident*

La figure III.5 a. représente le spectre de photoémission de la surface des fibres HNS par rayonnement synchrotron à 700 eV d'énergie. D'après cette analyse, le carbone est l'élément majoritaire de la surface des fibres HNS. L'oxygène et le silicium sont aussi perçus sur le spectre d'émission (pics  $O_{1s}$  et  $Si_{2p}$ ). A 400 eV, le pic  $O_{1s}$  ne peut être observé étant donné que son énergie de liaison est de 510 eV. Le calcium ( $Ca_{2p}$ ) est aussi détecté. La présence de cette impureté pourrait être directement liée au bain d'ensimage (polymère d'ensimage mis en solution aqueuse) dans lequel sont conditionnées les fibres.

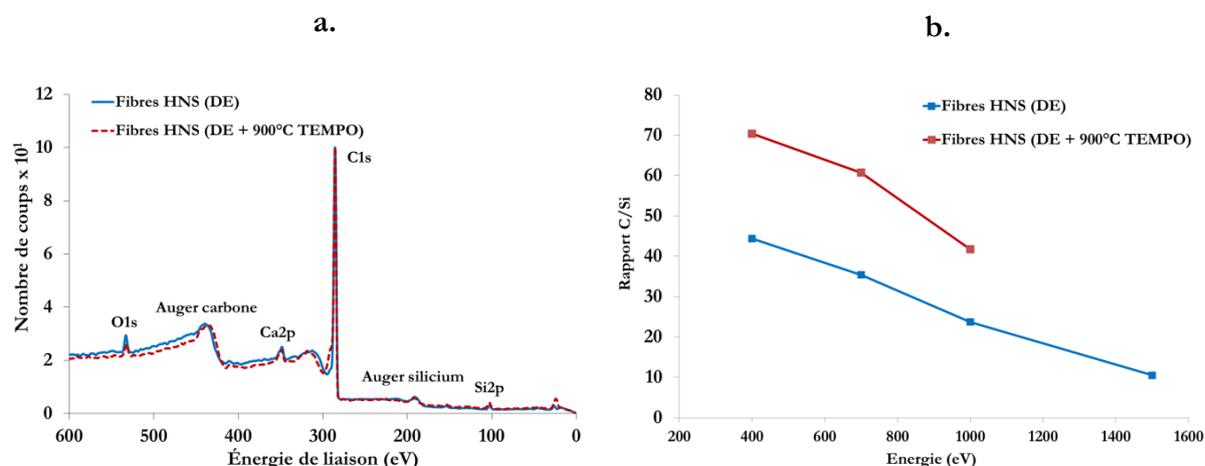
Le pourcentage atomique des éléments chimiques précédemment énoncés est mesuré en fonction de l'énergie du faisceau incident sauf pour le pic  $O_{1s}$ , non visible à 400 eV, (tableau III.2). Le rapport C/Si est aussi évalué pour s'affranchir de ce problème. Dans ce tableau, DE signifie que les fibres analysées sont désensimées et DE + 900°C que les fibres désensimées ont subis, au préalable, un traitement thermique à 900°C avant leur analyse.

D'une région sondée à l'autre, la composition de surface des fibres HNS varie peu, à l'échelle des 10  $\mu m$  de la taille de sonde. Par contre, lorsque l'épaisseur sondée augmente (i.e. énergie incidente plus élevée), la teneur en silicium et en oxygène s'accroît. La diminution de la valeur du rapport C/Si avec l'augmentation de l'énergie incidente confirme ce résultat (figure III.5 b.). Après traitement thermique in-situ, le taux de carbone augmente au détriment de l'oxygène et du silicium. Les modifications de la composition chimique de l'extrême surface des fibres HNS après traitement thermique seront explicitées à la suite de ce chapitre, grâce à l'étude des pics  $C_{1s}$  et  $Si_{2p}$ .

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

Energie (eV)	Traitement thermique	O <sub>1s</sub> (% at.)	C <sub>1s</sub> (% at.)	Si <sub>2p</sub> (% at.)	C/Si
400	DE	/	97,8 (± 0,6)	2,2 (± 0,2)	44,4
700		1,7 (± 0,2)	95,5 (± 0,2)	2,7 (± 0,1)	35,4
1000		3,3 (± 0,8)	92,6 (± 1,2)	3,9 (± 0,3)	23,7
1500 (XPS)		7,0	86,8	8,2	10,5
400	DE + 900°C	/	98,6 (± 0,4)	1,4 (± 0,9)	70,4
700		1,2 (± 0,7)	97,1 (± 1,9)	1,6 (± 1,2)	60,7
1000		1,7 (± 0)	96,0 (± 0,01)	2,3 (± 0,01)	41,7

**Tableau III.2 - Contributions chimiques en surface des fibres HNS désensimées en fonction de l'énergie du faisceau avant et après traitement in situ à 900°C (DE signifie désensimage et DE + 900°C désensimage suivi d'un traitement in situ à 900°C)**



**Figure III.5 - Spectres de photoémission à 700 eV de la surface des fibres HNS désensimées avant et après traitement in situ à 900°C (a.) et évolution du rapport C/Si des fibres HNS désensimées en fonction de l'énergie du faisceau avant et après traitement in situ à 900°C (b.)**

Afin de mieux comprendre l'évolution de l'environnement du silicium en fonction de l'énergie du faisceau incident et de l'influence du traitement thermique, le pic 2p du silicium est étudié (figures III.6 a et III.6 b). L'incertitude des valeurs mesurées aux énergies 400 et 1000 eV, sans traitement thermique préalable, n'est pas affichée étant donné que ces mesures n'ont été réalisées qu'une seule fois contrairement aux autres. La déconvolution de ce pic révèle deux contributions, attribuées généralement à SiO<sub>2</sub> et SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (tableau III.3). Les quelques pourcents atomiques de silicium de proche surface sont probablement intégrés dans une phase oxycarbure de silicium qui présente des fluctuations locales dans la concentration en oxygène allant jusqu'à la formation de clusters SiO<sub>4</sub> [15][16][17]. Ces clusters seraient plus fréquents en extrême surface. Contrairement à ce que l'on peut parfois lire dans la littérature [18][19], dans nos conditions expérimentales, nous ne décrivons pas ici l'existence d'une couche superficielle de silice [20]. Le carbure de silicium (SiC) ne contribue pas à la composition de l'extrême surface des fibres HNS. Les régions riches en SiC devraient être sondées à des énergies plus importantes. Le traitement effectué à 900°C dans l'enceinte de la ligne TEMPO au synchrotron se faisant sous ultravide pourrait décomposer la phase Si-C-O d'extrême surface plus riche en oxygène et ainsi expliquer la contribution plus importante du pic SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> par rapport au pic SiO<sub>2</sub> dans la déconvolution du pic Si<sub>2p</sub>.

## CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

Energie (eV)	Traitement thermique	SiO <sub>2</sub> (% at.)	SiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (% at.)
400	DE	68,3	31,7
700		60,2 (± 9,3)	39,7 (± 9,3)
1000		40,8	59,1
400	DE + 900°C (TEMPO)	21,5 (± 1,2)	78,4 (± 0,8)
700		27,3 (± 5,8)	72,7 (± 5,8)
1000		33,7 (± 21)	65,7 (± 21)

Tableau III.3 - Contributions chimiques du silicium de surface des fibres HNS en fonction de l'énergie du faisceau avant et après traitement *in situ* à 900°C (sachant que DE signifie désensimage et DE + 900°C (TEMPO) désensimage suivi d'un traitement *in situ* à 900°C) (pic Si<sub>2p</sub>)

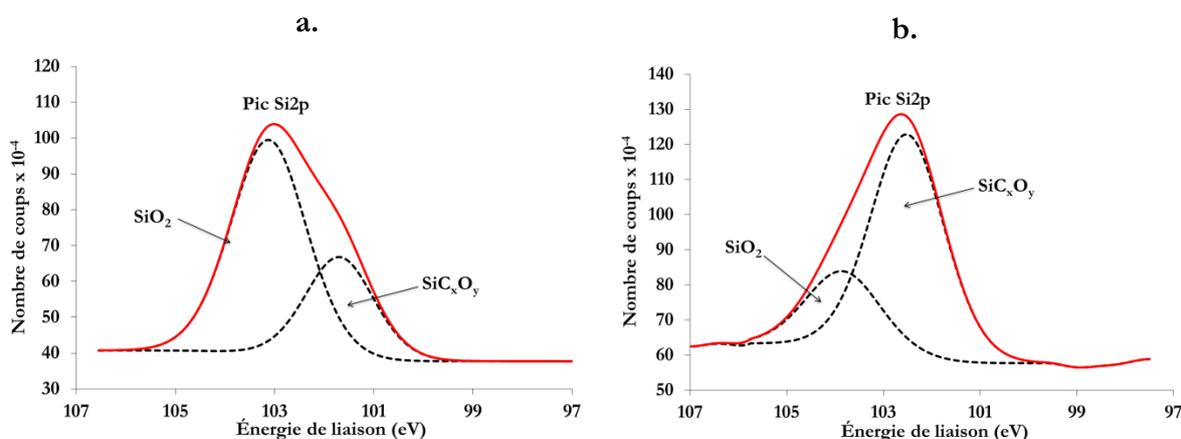


Figure III.6 - Spectres de photoémission du silicium de surface des fibres HNS à 700 eV avant (a.) et après traitement thermique à 900°C dans l'enceinte de la ligne TEMPO (b.) (pic Si<sub>2p</sub>)

### 2.3 Étude du carbone de surface des fibres HNS

#### 2.3.1 Chimie du carbone de surface

D'après les analyses de spectroscopie de photoélectrons, la surface des fibres HNS est constituée principalement de carbone. Afin d'obtenir plus d'informations sur le carbone de surface de ces fibres, le pic C<sub>1s</sub> est déconvolué. Les taux des différentes contributions du carbone sont répertoriés dans le tableau III.4 pour chaque énergie de faisceau employée. Avant traitement thermique, le pic C<sub>1s</sub> est large du fait de la forte contribution des liaisons carbone-oxygène (figure III.7 a.). Ces liaisons sont attribuées à la pollution présente en extrême surface des fibres. En effet, ce carbone de contamination pourrait se déposer en surface des fibres lorsqu'elles sont exposées à l'air.

D'après T. L. Barr et S. Seal <sup>[21]</sup>, ce carbone de contamination (« adventitious carbon ») provient d'hydrocarbures comprenant de nombreuses liaisons carbone-oxygène du type C-O-C et C-O. Le carbone de surface des fibres HNS, analysé au synchrotron, présente majoritairement ce type de liaisons. Par contre, les liaisons C=O, COOR, COOH sont difficilement identifiables sur le spectre de photoémission du pic C<sub>1s</sub>.

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

Après traitement thermique, le pic  $C_{1s}$  s'affine (figure III.7 b). Le traitement permet d'éliminer une grande partie du carbone de contamination. La contribution principale du pic devient celle des liaisons C-C et plus précisément des liaisons entre carbone  $sp^2$ . Les liaisons carbonées  $sp^3$  représentent aussi environ 20 % des liaisons carbonées en surface. Cette couche de carbone n'est donc pas entièrement composée d'unités graphitiques. La contribution des  $SiC_xO_y$ , quant à elle, augmente très légèrement après traitement thermique, ce qui rejoint ce qui a été vu lors de l'étude du pic  $Si_{2p}$ .

Energie (eV)	Traitement thermique	Csp <sup>2</sup> (% at.)	Csp <sup>3</sup> (% at.)	C-O-C (% at.)	C-O (% at.)	C=O (% at.)	COOR (% at.)	COOH (% at.)	SiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (% at.)
400	DE	26	19,5	43	6,6	1,7	0,6	0,5	2,1
700		23,6 (± 3,4)	18,3 (± 0,3)	47,9 (± 6,2)	6,8 (±3,7)	1,5 (±0,3)	0,4 (±0,1)	0,4 (±0,1)	1,2 (±0,6)
1000		20,5 (± 3,9)	18 (± 0,3)	50,9 (± 0,9)	6,9 (± 3,9)	1,8 (±0,8)	0,2 (±0,1)	0,4 (±0,1)	1,4 (±0,7)
400	DE + 900°C (TEMPO)	49,6 (± 4,7)	19,2 (± 0,7)	19,7 (± 3,9)	5,1 (±1,6)	0,7 (±0,1)	0,7 (±0,1)	2,0 (±1,6)	3,6 (±1,7)
700		47,3 (±3,1)	19,0 (±0,7)	21,0 (±3,4)	5,7 (±0,6)	1,5 (±0,7)	1,0 (±0,1)	1,0 (±0,1)	3,7 (±2,6)
1000		44,8 (±1,1)	18,6 (±0,6)	25 (±0,6)	3,2 (±1,3)	3,1 (±0,3)	1,0 (±0,2)	0,8 (±0,1)	3,5 (±0,4)

Tableau III.4 - Contributions chimiques du pic  $C_{1s}$  des fibres HNS en fonction de l'énergie du faisceau avant et après traitement *in situ* à 900°C (sachant que DE signifie désensimage et DE + 900°C (TEMPO) désensimage suivi d'un traitement *in situ* à 900°C) (pic  $C_{1s}$ )

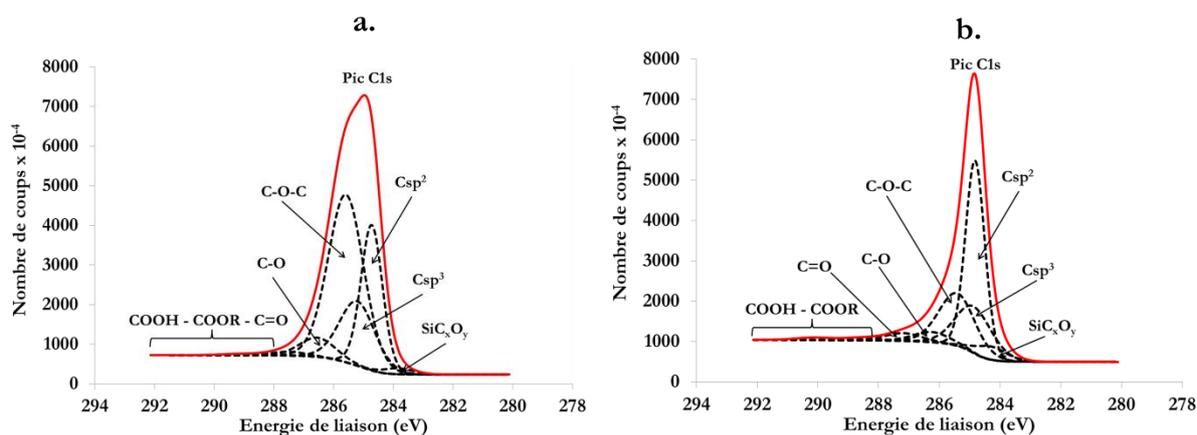
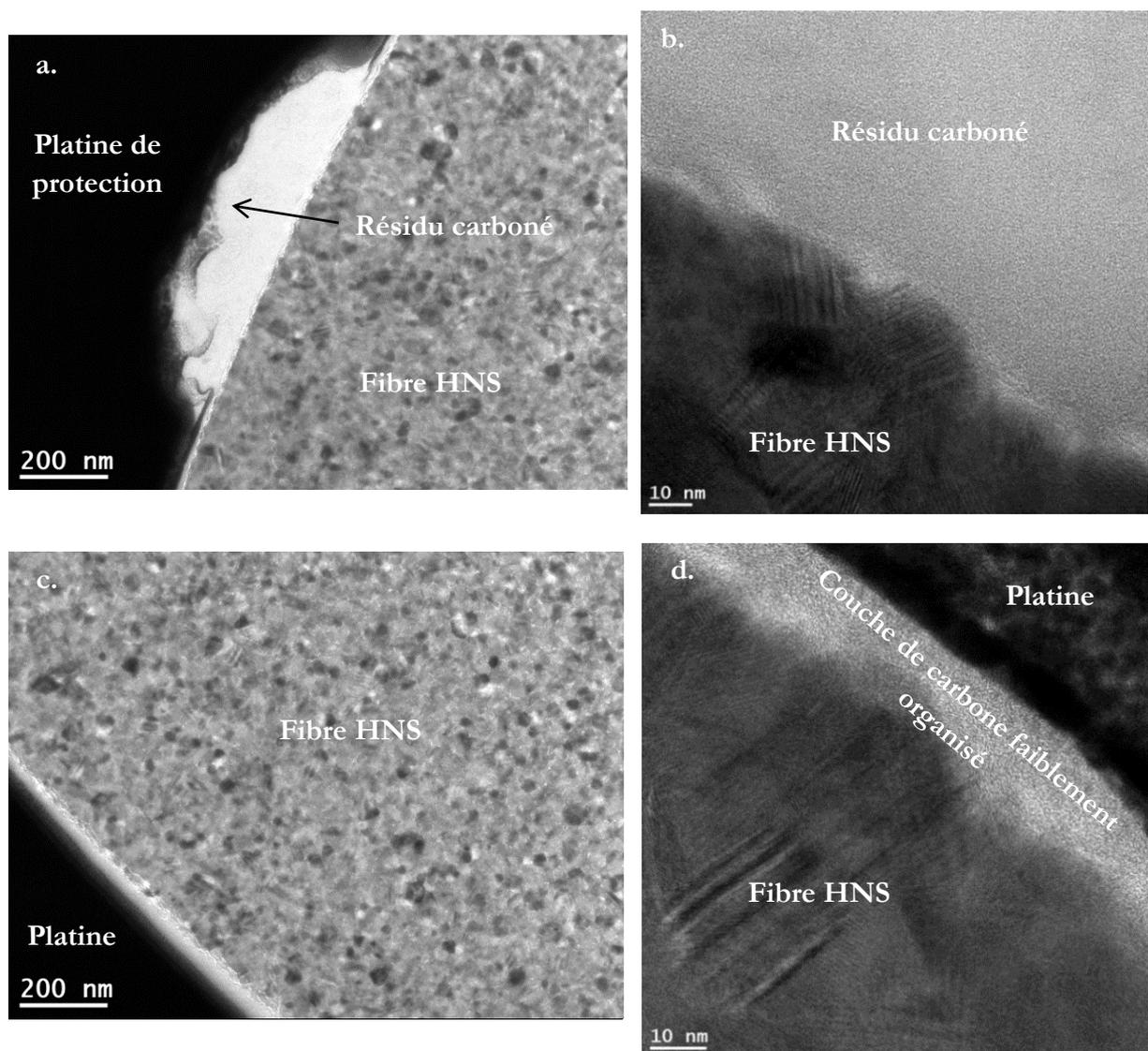


Figure III.7 - Spectres de photoémission du carbone de surface des fibres HNS à 700 eV avant (a.) et après traitement thermique à 900°C dans l'enceinte de la ligne TEMPO (b.) (pic  $C_{1s}$ )

## CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

### 2.3.2 Structure du carbone de surface

Par la suite, la surface des fibres HNS désensimées est observée par MET. Lors de l'élaboration de la lame mince, un résidu carboné provenant de la pyrolyse du polymère d'ensimage a été observé (figure III.8 a.). Cette particule de carbone a une épaisseur de 200 à 300 nm. La présence d'une couche de carbone d'une épaisseur d'une dizaine de nanomètres est aussi constatée tout le long de la surface des fibres (figure III.8 b.). En haute résolution, les structures de ces deux régions de surface de fibre HNS ont été comparées. Le résidu carboné est constitué de carbone faiblement organisé (figure III.8 c) et la couche de carbone de surface de fibre présente une organisation structurale similaire à celle de ce résidu (figure III.8 d.).



*Figure III.8 - Clichés MET en champ clair (a.) et METHR (b.) d'une fibre HNS présentant un résidu carboné en surface et clichés MET en champ clair (c.) et METHR (d.) d'une fibre HNS présentant une couche de carbone en surface (coupe FIB dans le sens transversal de la fibre)*

### 3. PROPRIÉTÉS DU CARBONE DE SURFACE DES FIBRES TSA3

#### 3.1 Désensimage des fibres TSA3

Au cours du traitement thermique effectué à 900°C sous vide, la décomposition du polyoxyéthylène (POE ( $M_w \sim 100\,000$  Da) ou PEG pour polyéthylène glycol), constituant l'ensimage des fibres TSA3, est supposée se dérouler en une seule étape de 290°C à 360°C [22] [23]. Pour les essais réalisés (figure III.9), la perte de masse finale du POE est de 95 % et celle des fibres TSA3 de 93 % par rapport au pourcentage initial d'ensimage (0,59 % en masse des fibres TSA3, donnée fabricant). A la fin du test, la quantité de résidus carbonés retrouvée sur les parois du creuset d'alumine, après pyrolyse du POE et désensimage des fibres, est plus faible que dans le cas de l'ensimage des fibres HNS.

De même que lors l'analyse thermogravimétrique du PVA et des fibres HNS, l'utilisation d'une rampe thermique de 2,5°C/min lors de la montée en température à 900°C permet de limiter les artefacts de mesure. Cela conduit à obtenir une courbe de la perte de masse du POE ou des fibres TSA3 par rapport au temps sans fluctuation de masse de l'échantillon.

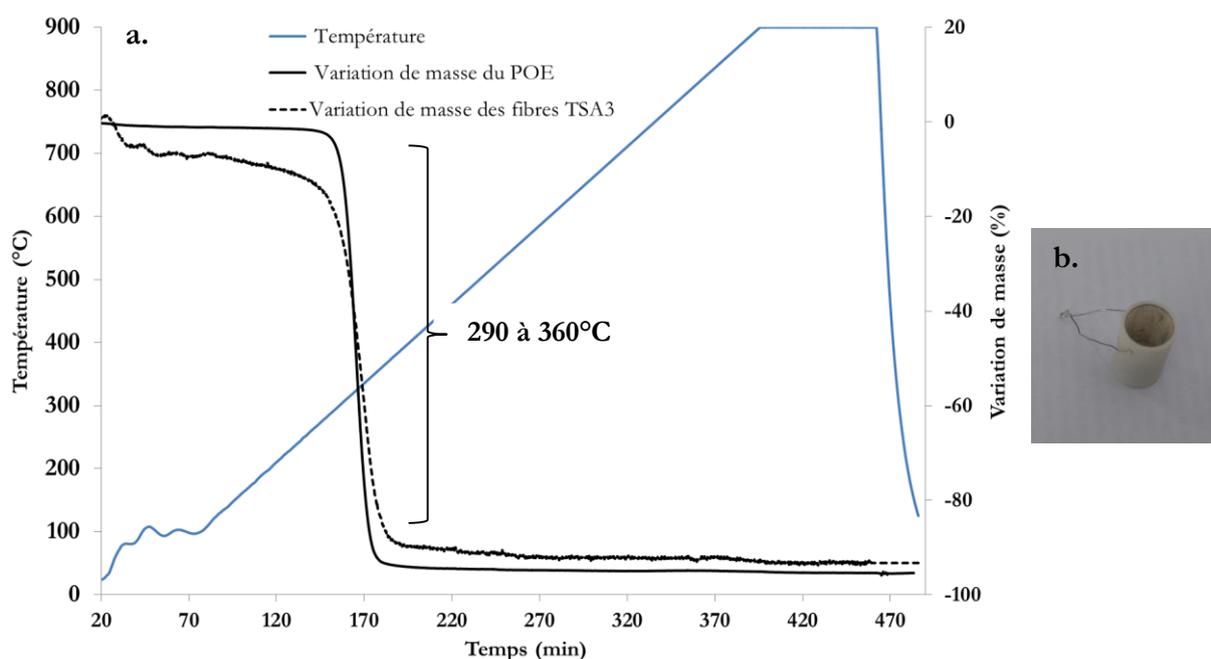
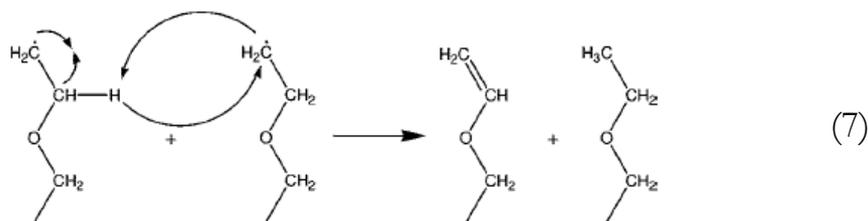


Figure III.9 - Analyse thermogravimétrique du POE sous vide jusqu'à 900°C : Température, variation de masse du POE pur et sur les fibres TSA3, en tant qu'ensimage, en fonction du temps (a) – Creuset d'alumine après essai (b)

La pyrolyse du POE est initiée par une scission de sa chaîne principale et l'élimination d'espèces volatiles présentant une large distribution de poids moléculaires [24][25]. Cette fragmentation de la chaîne carbonée induit un nombre important de radicaux libres. Un transfert inter-moléculaire d'hydrogène s'effectue sur les terminaisons  $-CH_2^{\bullet}$  ou  $-O^{\bullet}$  de l'espèce oligomérique, produisant des fins de chaîne saturées  $-CH_3$  ou  $-OH$  et la formation de fonctions alcène ( $C = C$ ) [26] (réaction de dismutation radicalaire) (réaction (7)).

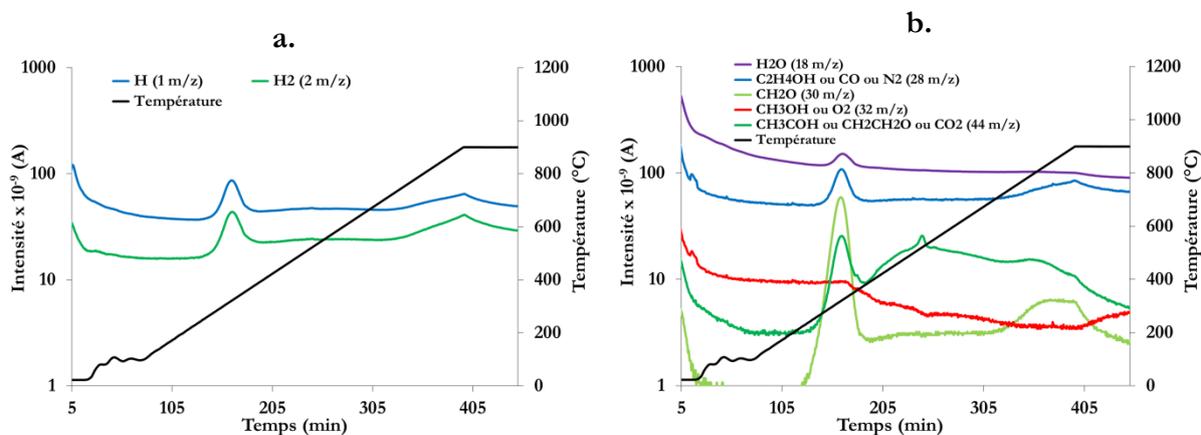
### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES



Par la suite, ces chaînes se décomposent en molécules de faible masse moléculaire stables, principalement sous forme : de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), d'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), de formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), d'acétaldéhyde ( $\text{CH}_3\text{COH}$ ), d'oxyde d'éthylène ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) et d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [27].

L'évolution des concentrations des molécules émises, au cours des analyses thermogravimétriques du POE et des fibres TSA3 ensimées, est mesurée par spectrométrie de masse. Les signaux sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés pour l'étude du PVA et des fibres HNS. Seules les molécules de rapport masse/charge de 1, 2, 18, 30, 32 et 44 sont produites en quantités importantes. D'après l'analyse des molécules émises au cours du cycle thermique, la réaction de dismutation radicalaire du POE a bien lieu lors de la perte de masse de l'échantillon (observée par analyse thermogravimétrique). En effet, vers  $300^\circ\text{C}$ , une hausse du signal de l'hydrogène ( $m/z = 1-2$ ) est remarquée pour le POE pur et pour les fibres ensimées (figures III.10 a. et III.11 a.). A cette température, les intensités des signaux de l'eau (18  $m/z$ ), du méthanol (32  $m/z$ ), du formaldéhyde (30  $m/z$ ), de l'acétaldéhyde (44  $m/z$ ), de l'oxyde d'éthylène (44  $m/z$ ) augmentent, ce qui rend compte de la décomposition de la chaîne principale du POE sous la forme de ces molécules (figures III.10 b. et III.11 b.).

Pour les fibres TSA3, il est constaté que ces molécules sont émises en concentrations plus faibles. D'ailleurs, le signal du formaldéhyde (30  $m/z$ ) est trop faible pour pouvoir être étudié et n'a pas été ajouté sur la figure III.11 b. A partir de  $350^\circ\text{C}$ , une diminution de l'oxygène (32  $m/z$ ) est observée, marquant une oxydation des résidus de POE et/ou de la surface des fibres TSA3. Cette consommation d'oxygène par l'échantillon est suivie d'une augmentation aux environs de  $500^\circ\text{C}$  du dioxyde de carbone (44  $m/z$ ), liée à la décomposition thermique du polymère. Dès  $800^\circ\text{C}$ , plusieurs composés de faible masse moléculaire dont du monoxyde de carbone (28  $m/z$ ), de l'oxyde d'azote (30  $m/z$ ), des COV mais aussi du dioxygène sont produits.



**Figure III.10 - Analyse thermogravimétrique du POE : Evolution en fonction du temps et de la température de l'intensité des principales espèces ionisées de décomposition thermique : H et  $\text{H}_2$  (a.),  $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  (b.)**

## CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

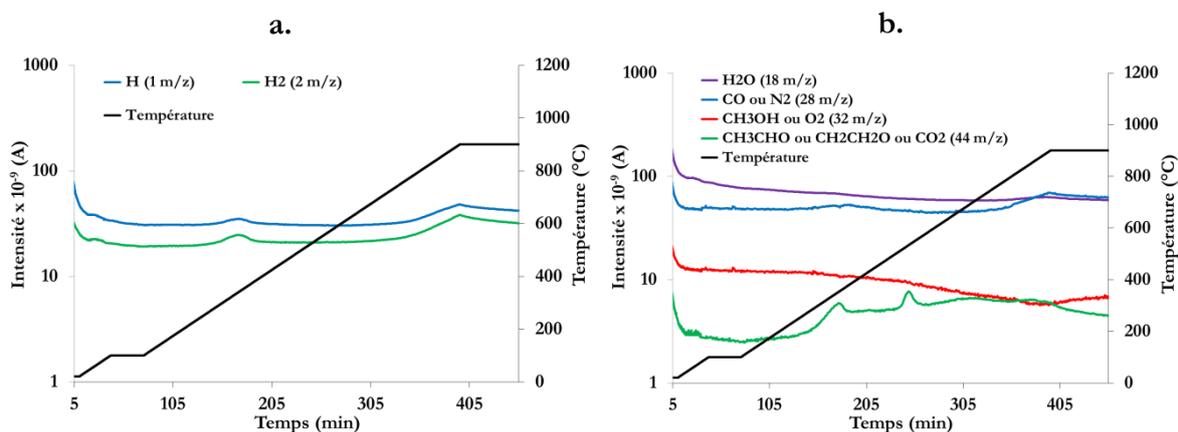


Figure III.11 - Analyse thermogravimétrique des fibres TSA3 ensimées : Evolution en fonction du temps et de la température de l'intensité des espèces ionisées principales de dégradation : H, H<sub>2</sub> (a.), H<sub>2</sub>O, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> (b.)

L'évolution de l'émission des molécules ionisées au cours de la décomposition thermique du POE pur et en tant qu'ensimage sur les fibres TSA3 ensimées a ensuite été étudiée avec un cycle thermique présentant un palier en température (900°C) de 48h. Aucune des espèces suivies ne semblent évoluer au cours de ce palier, mettant en évidence le fait que le polymère est bien éliminé au cours de ce cycle jusqu'à 900°C. Ceci se vérifie sur les observations MEB : à cette échelle, les fibres TSA3 désensimées présentent une surface propre, sans amas de carbone pyrolytique, (figures III.12 a. et III.12 b.). L'analyse de la chimie de l'extrême surface et les observations MET auront pour objectif d'augmenter la résolution de nos analyses.

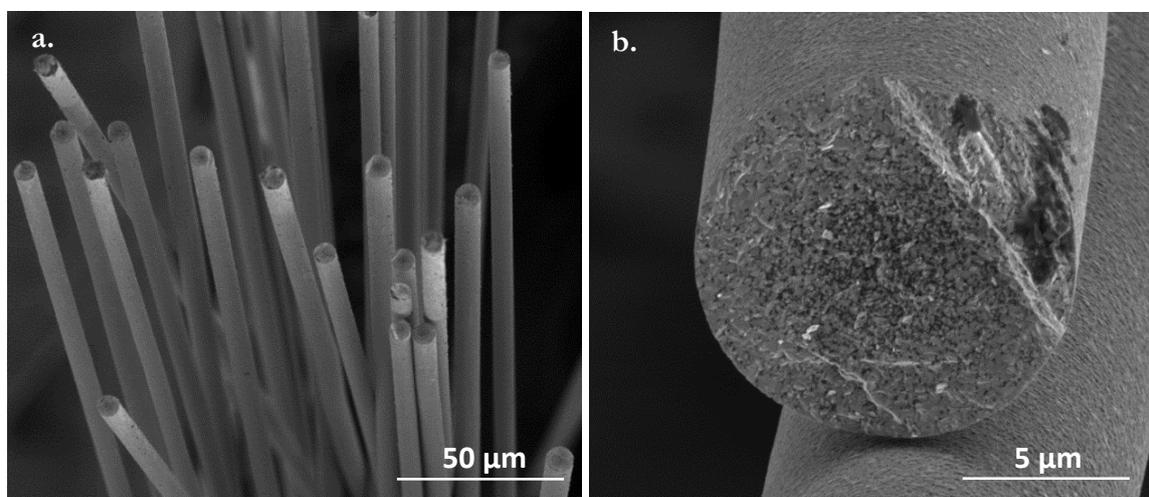


Figure III.12 - Clichés MEB de fibres TSA3 désensimées à un grossissement x 500 (a.) et x 8000 (b.)

### 3.2 Composition de surface des fibres TSA3 désensimées

D'après les résultats précédents, le POE, polymère d'ensimage des fibres TSA3, est quasiment entièrement dégradé lors de sa pyrolyse par un traitement thermique sous vide à 900°C. La composition de la surface des fibres TSA3 est donc attendue comme étant différente de celle des fibres HNS. Le tableau III.5 donne les contributions chimiques déterminées en surface des fibres TSA3 en fonction de l'énergie du faisceau incident (synchrotron et XPS). Les spectres de

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

photoémission de la surface des fibres TSA3, à 700 eV, obtenus à température ambiante et après traitement thermique in-situ à 900°C (enceinte TEMPO) sont présentés en figure III.13 a.

Plusieurs pointés sont effectués sur l'ensemble des fibres TSA3. La surface des fibres TSA3 est composée à plus de 90% at de carbone. La teneur en silicium des fibres TSA3 (figure III.13 b.) est plus importante que ceux des fibres HNS (et donc le rapport C/Si plus faible). Les pourcentages de silicium et d'oxygène augmentent, bien que faiblement, avec l'épaisseur sondée. Certaines impuretés comme le calcium (Ca2p) sont aussi présentes en surface des fibres TSA3, provenant probablement de la pollution des fibres au cours de leur fabrication. A 700 eV, après traitement thermique dans l'enceinte de la ligne TEMPO, la contribution du silicium peut varier de 2,4 à 5 % at. en fonction de la région sondée. Cette variation du pourcentage atomique du silicium révèle que l'épaisseur de la couche de carbone de surface des fibres TSA3 semble hétérogène mais, du fait que le silicium soit détectée en plus grande quantité, plus fine que celle des fibres HNS.

Energie (eV)	Traitement thermique	O <sub>1s</sub> (% at.)	C <sub>1s</sub> (% at.)	Si <sub>2p</sub> (% at.)	C/Si
400	DE	/	95,7 (± 1,4)	4,3 (± 1,1)	22,2
700		1,8 (± 0,4)	94,1 (± 1,6)	4,1 (± 1,2)	22,9
1000		2,3 (± 0,2)	92,3 (± 1,1)	5,4 (± 0,9)	17,1
1500		7,7	81,2	10,5	7,7
400	DE + 900°C (TEMPO)	/	97,4 (± 1,2)	2,6 (± 0,9)	37,5
700		2,0 (± 0,1)	94,3 (± 1,9)	3,7 (± 1,7)	25,5
1000		3,6 (± 0,2)	91,2 (± 1,9)	5,2 (± 1,8)	17,5

Tableau III.5 - Contributions chimiques en surface des fibres TSA3 désensimées en fonction de l'énergie du faisceau avant et après traitement in situ à 900°C (sachant que DE signifie désensimage et DE + 900°C (TEMPO) désensimage suivi d'un traitement in situ à 900°C)

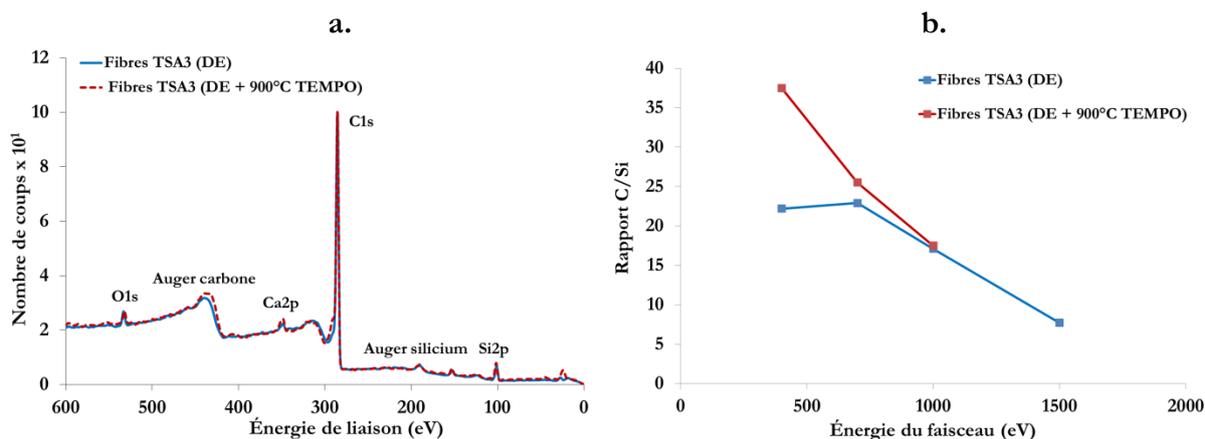


Figure III.13 - Spectres de photoémission à 700 eV de la surface des fibres TSA3 désensimées avant et après traitement in situ à 900°C (a.) et évolution du rapport C/Si des fibres TSA3 désensimées en fonction de l'énergie du faisceau avant et après traitement in situ à 900°C (b.)

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

De la même façon que pour l'étude du pic Si<sub>2p</sub> des fibres HNS, l'incertitude des valeurs mesurées aux énergies 400 et 1000 eV, à température ambiante, n'est pas affichée pour les fibres TSA3. Des différences sont observées au cours de l'analyse de la composition de surface des fibres TSA3 comparativement à celles effectuées en surface des fibres HNS. Pour la déconvolution du pic Si<sub>2p</sub>, la contribution des liaisons Si-C a dû être ajoutée afin d'ajuster le spectre de photoémission (tableau III.6). Il est remarqué que l'incertitude des différentes contributions du silicium est forte. En fonction de la région des fibres TSA3 analysée, la composition de leur surface varie. A 1000 eV, la contribution des liaisons Si-C correspondant à celle des grains SiC de la fibre est déjà élevée et constitue la majeure partie du silicium (figure III.14 a.). A température ambiante, la quantité de groupements SiO<sub>4</sub> est plus importante en proche surface (400 eV) que pour une épaisseur sondée plus grande (700, 1000 eV) phénomène déjà observé pour les fibres HNS. Après traitement thermique à 900°C, sous ultravide dans l'enceinte de la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL, le carbure de silicium reste l'élément majoritaire et la phase Si-C-O de surface a pu se décomposer, réduisant la contribution des groupements SiO<sub>4</sub> (figure III.14 b.).

Energie (eV)	Traitement thermique	SiO <sub>2</sub> (% at.)	SiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (% at.)	SiC (% at.)
400		49,8	11,2	39
700	DE	26,6 (± 5,6)	17,5 (± 1,2)	55,9 (± 6,8)
1000		6,1	31,5	62,4
400	DE +900°C	17,9 (± 4,2)	26,9 (± 4,6)	55,2 (± 3,5)
700	(TEMPO)	12,6 (± 2,3)	30,2 (± 7,6)	57,1 (± 9,9)
1000		2,4 (± 3,5)	33,4 (± 1,9)	64,2 (± 1,5)

Tableau III.6 - Contributions chimiques du silicium de surface des fibres TSA3 désensimées en fonction de l'énergie du faisceau avant et après traitement *in situ* à 900°C (sachant que DE signifie désensimage et DE + 900°C (TEMPO) désensimage suivi d'un traitement *in situ* à 900°C) (pic Si<sub>2p</sub>)

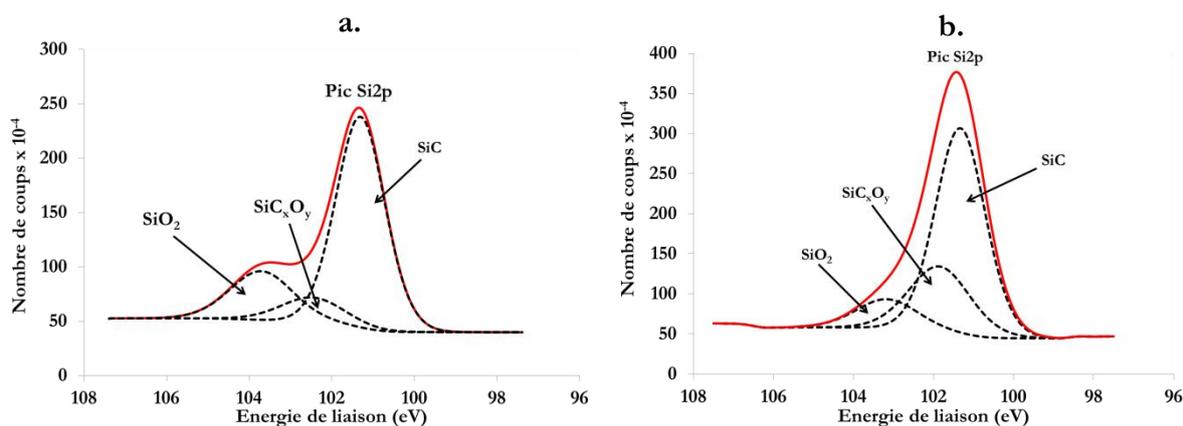


Figure III.14 - Spectres de photoémission du silicium de surface des fibres TSA3 à 700 eV avant (a.) et après traitement thermique à 900°C dans l'enceinte de la ligne TEMPO (b.) (pic Si<sub>2p</sub>)

### 3.3. Étude du carbone de surface des fibres TSA3 désensimées

#### 3.3.1 Chimie du carbone de surface

Tout comme les fibres HNS, la surface des fibres TSA3 est composée essentiellement de carbone. L'évolution des contributions du pic  $C_{1s}$  en fonction de l'épaisseur sondée est ainsi étudiée au préalable et après traitement thermique (tableau III.7). Au vu de l'incertitude importante reliée aux pourcentages des contributions composant le carbone de surface, il est, une nouvelle fois, observé que la composition de surface des fibres TSA3 fluctue en fonction des régions analysées.

La surface de ces fibres présente une forte contribution des liaisons C-C, principalement d'hybridation  $sp^2$  (figure III.15 a.). Plus l'épaisseur sondée augmente, plus la contribution des liaisons carbone-carbone diminue au profit de celle des liaisons carbone-oxygène (notamment C-O-C),  $SiC_xO_y$  et Si-C. Le fort pourcentage de liaisons C-O-C rend compte de la présence de carbone de contamination. La proportion de liaisons C-C hybridés  $sp^3$  est, quant à elle, moins importante en surface des fibres TSA3 qu'en surface des fibres HNS. La contribution des liaisons C=O, COOR, COOH est faible. Après traitement thermique, une très nette diminution de la contribution des liaisons C-O accompagnée d'une augmentation du taux de  $Csp^2$  et d'un taux de  $Csp^3$  constant ( $\approx 10\%$  at.), sont notées (figure III.15 b.). Le carbone de contamination a été éliminé.

Toutefois, la même observation est réalisée lorsque l'échantillon est sondé en profondeur : les taux de Si-C et de  $SiC_xO_y$  augmentent. L'extrême surface des fibres TSA3 est donc riche en liaisons carbonées (principalement  $Csp^2$ ). Concernant les liaisons Si-C et les oxycarbures de silicium, leur présence est détectée dès 400 eV. L'épaisseur de la couche de carbone est donc plus faible que celle des fibres HNS et ainsi, les grains SiC sont plus proches de l'extrême surface des fibres.

Energie (eV)	Traitement thermique	$Csp^2$ (% at.)	$Csp^3$ (% at.)	C-O-C (% at.)	C-O (% at.)	C=O (% at.)	COOR (% at.)	COOH (% at.)	$SiC_xO_y$ (% at.)	Si-C (% at.)
400		46,7	8,0	31,4	6,3	3,6	1,4	0,6	2,0	/
700	DE	41,7 ( $\pm 7,0$ )	8 ( $\pm 1,0$ )	34,8 ( $\pm 4,0$ )	8,7 ( $\pm 2,5$ )	2,7 ( $\pm 0,6$ )	0,6 ( $\pm 0,1$ )	0,4 ( $\pm 0,02$ )	0,5 ( $\pm 0,4$ )	2,5 ( $\pm 1,1$ )
1000		31,4	7,9	36,6	8,6	3,7	1,3	1,8	3,5	5,2
400		56,3 ( $\pm 11$ )	8,2 ( $\pm 0,7$ )	23,4 ( $\pm 7,8$ )	3,8 ( $\pm 0,4$ )	1,7 ( $\pm 0,4$ )	0,5 ( $\pm 0,1$ )	0,9 ( $\pm 0,4$ )	4,5 ( $\pm 2,0$ )	1,0 ( $\pm 0,1$ )
700	DE + 900°C (TEMPO)	49,6 ( $\pm 4,0$ )	8,8 ( $\pm 0,3$ )	29,6 ( $\pm 3,4$ )	4,3 ( $\pm 0,4$ )	2,3 ( $\pm 0,8$ )	0,3 ( $\pm 0,2$ )	0,4 ( $\pm 0,1$ )	2,5 ( $\pm 0,4$ )	2,3 ( $\pm 1,0$ )
1000		35,4 ( $\pm 3,4$ )	9,3 ( $\pm 0,8$ )	34,0 ( $\pm 1,9$ )	5,4 ( $\pm 0,1$ )	4 ( $\pm 0,2$ )	2,7 ( $\pm 0,1$ )	3,1 ( $\pm 0,4$ )	3,0 ( $\pm 0,8$ )	3,4 ( $\pm 0,8$ )

Tableau III.7 - Contributions du pic  $C_{1s}$  des fibres TSA3 en fonction de l'énergie du faisceau avant et après traitement in situ à 900°C (sachant que DE correspond au désensimage et 900°C (TEMPO) au traitement effectué dans l'enceinte de la ligne TEMPO à 900°C)

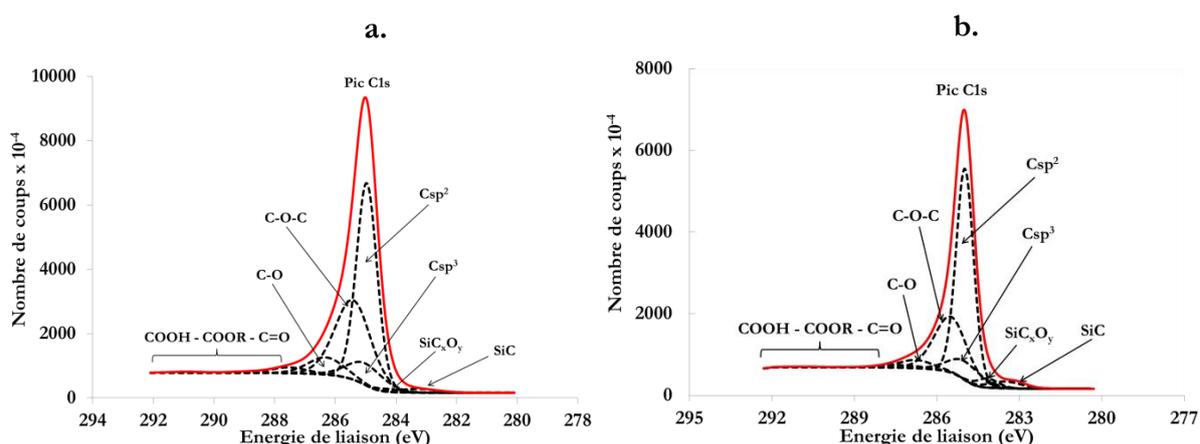


Figure III.15 - Spectres de photoémission du carbone de surface des fibres TSA3 à 700 eV avant (a.) et après traitement thermique à 900°C dans l'enceinte de TEMPO (b.) (pic C1s)

### 3.3.2 Structure du carbone de surface

Les fibres TSA3 désensimées sont observées au MET haute résolution (figure III.16). Ces observations confirment les résultats obtenus par spectroscopie de photoélectrons X. Après désensimage, l'extrême surface des fibres TSA3 est constituée d'une couche de carbone très organisée, expliquant la forte contribution de carbone sp<sup>2</sup> du pic C<sub>1s</sub>. Cette couche s'avère discontinue. La nucléation des plans carbonés de surface de ces fibres ne se produit pas sur toutes les facettes des grains SiC d'où la différence de composition de surface de ces fibres en fonction de la zone sondée. C'est également pour cela que les liaisons Si-C sont mises en évidence même pour les plus faibles énergies de faisceau d'analyse en spectrométrie de photoélectrons X, i.e. profondeurs sondées.

Du carbone faiblement organisé est aussi observé entre et au-dessus des rubans de carbone turbostratique de surface des fibres TSA3 sur une épaisseur de quelques nanomètres. Après désensimage, la perte de masse finale des fibres TSA3 présente une valeur très proche de celle du pourcentage d'ensimage présent initialement en leur surface. Néanmoins, une masse résiduelle doit rester présente en surface de fibre et proviendrait des résidus carbonés de pyrolyse du polymère d'ensimage.

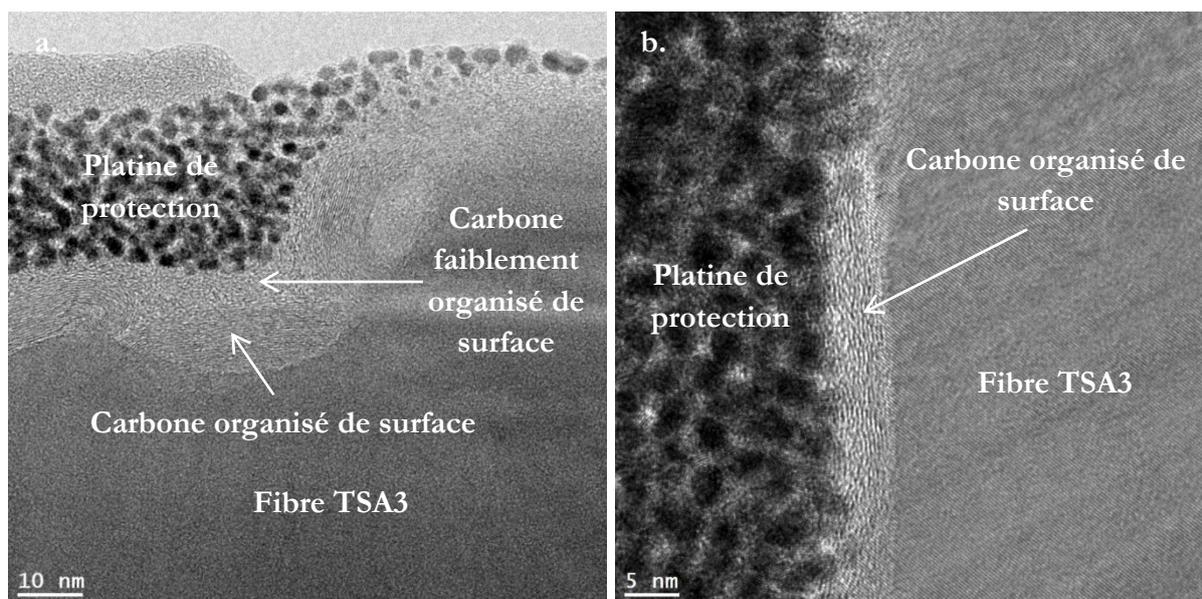


Figure III.16 - Clichés METHR de la surface d'une fibre TSA3 désensimée (a. et b.) (coupe FIB dans le sens transversal de la fibre)

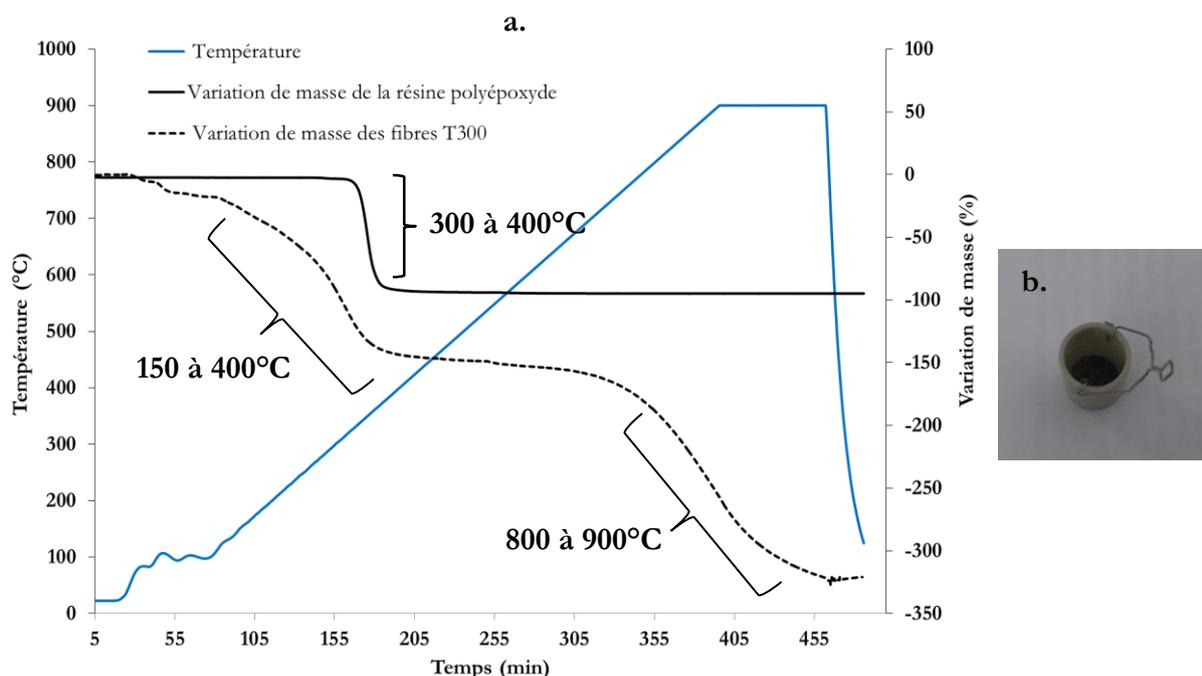
### 4. PROPRIÉTÉS DU CARBONE DE SURFACE DES FIBRES T300

#### 4.1 Étude de l'étape de désensimage des fibres T300

Ne connaissant pas la formulation exacte du polymère d'ensimage des fibres T300, une résine polyépoxyde d'enrobage à froid (Specifix-20) a été utilisée comme polymère de référence. De la même manière que l'oxyde de polyéthylène (POE), la résine polyépoxyde se décompose en une étape (figure III.17 a.). Ce polymère se décompose majoritairement entre 300°C et 400°C (90 %). A plus haute température, la perte de masse se poursuit plus lentement pour atteindre 95 % de la masse initiale de la résine à la fin du cycle thermique. Des résidus carbonés sont observés en faible quantité au fond du creuset d'alumine après analyse thermogravimétrique (figure III.17 b.). Le profil de courbe associé à la variation de masse des fibres T300 en fonction de la température est différent de celui acquis au cours de la dégradation thermique de la résine polyépoxyde. La décomposition des fibres T300 s'effectue entre 150°C et 400°C avec une perte de masse de 130 % par rapport au pourcentage initial d'ensimage. Ensuite, une deuxième perte de masse de 320 % par rapport au pourcentage initial d'ensimage est observée entre 800°C et la fin du palier à 900°C.

La perte de masse finale des fibres T300 est largement supérieure au taux d'ensimage présent initialement sur ces fibres, estimé à 1 % par le fabricant. La première perte de masse des fibres correspond vraisemblablement à leur désensimage, même si la dégradation s'amorce à plus faible température que pour le polymère pur. La stabilité thermique des résines polyépoxydes dépend de leur structure, de la nature de leur agent durcissant, de leur teneur en chlore et de leur vitesse de durcissement. Or, la composition exacte de l'ensimage des fibres T300 n'est pas connue. Ces caractéristiques (précédemment citées) pourraient être différentes de celles de la résine polyépoxyde témoin utilisée et pourraient expliquer la variation de température observée au cours de ces analyses.

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES



**Figure III.17 - Analyse thermogravimétrique de la résine polyépoxyde sous vide jusqu'à 900°C : Température et variation de masse de la résine polyépoxyde pure et sur les fibres T300, en tant qu'ensimage, en fonction du temps (a.) – Creuset en alumine après essai (b.)**

Pour étudier l'origine de la deuxième perte de masse des fibres aux alentours du palier en température, l'analyse thermogravimétrique a été couplée à la spectrométrie de masse. Les espèces ionisées ayant un rapport  $m/z$  de 16, 18, 26, 27, 28, 30, 32 et 44 sont émises en grandes quantités. La dégradation thermique de la résine polyépoxyde est caractérisée par la scission aléatoire de la chaîne principale. La perte d'atomes d'hydrogène, de groupes pendants et d'autres groupements organiques de faible masse moléculaire se produisent vers 300°C [28]. A cette température, la décomposition thermique de la résine conduit à la formation d'espèces gazeuses telles que l'oxyde d'azote (NO), l'eau (H<sub>2</sub>O), le méthane (CH<sub>4</sub>), l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), l'acide cyanhydrique (HCN) et des hydrocarbures (figures III.18 a. et b.) [29] [30]. Ces molécules sont aussi émises au cours du désensimage des fibres T300 (figures III.19 a. et b.). A 500°C, le signal du dioxygène diminue et celui du CO<sub>2</sub> augmente de la même manière que lors des analyses thermogravimétriques effectuées sur les fibres SiC et leur polymère d'ensimage. A 700°C, l'intensité des espèces ionisées à 14 et 28  $m/z$  augmentent au cours de l'analyse thermogravimétrique des fibres T300 alors que celle des espèces ionisées à 32  $m/z$  (dioxygène) baisse. Selon M. Guigon [31], l'azote (14  $m/z$ ) présent dans la composition des fibres de carbone est éliminé sous la forme de diazote (28  $m/z$ ), à partir de cette température, et ce jusqu'à 1600°C.

Cette évolution de la composition chimique des fibres expliquerait la deuxième perte de masse importante observée au-delà de 800°C au cours de l'analyse thermogravimétrique des fibres T300. Lorsque le palier à 900°C a été prolongé jusqu'à 48h au cours d'une seconde analyse thermogravimétrique, aucune évolution supplémentaire n'a été constatée concernant les espèces ionisées à 28, 32 et 44  $m/z$ . Ainsi, le pic obtenu pour les molécules de diazote en début de palier ne continue pas à progresser. Il faudrait augmenter la température du cycle thermique pour engendrer une élimination plus importante des groupements azotés des fibres de carbone.

## CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

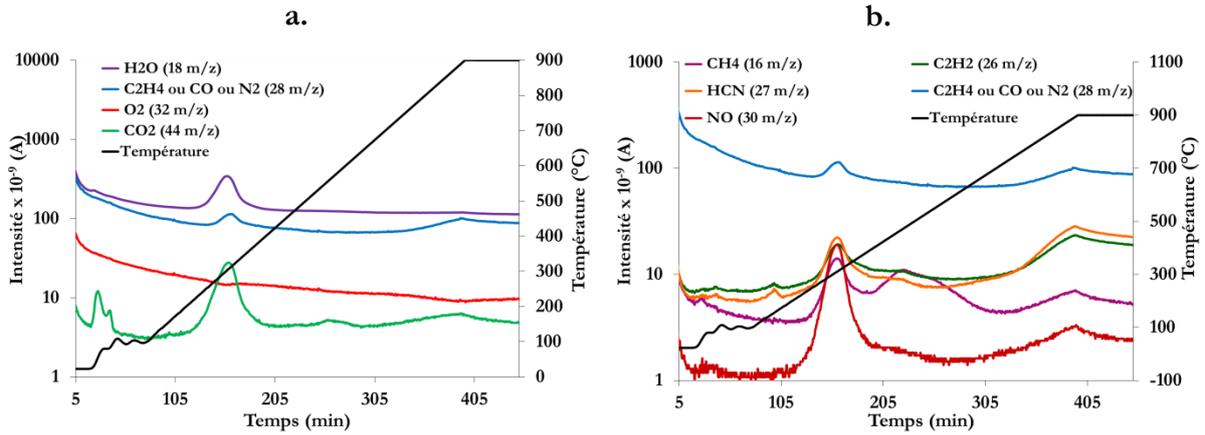


Figure III.18 - Evolution de l'intensité des espèces ionisées lors de l'analyse thermogravimétrique de la résine polyépoxyde et de la température en fonction du temps :  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  (a.),  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $HCN$ ,  $C_2H_4$ ,  $NO$  (b.)

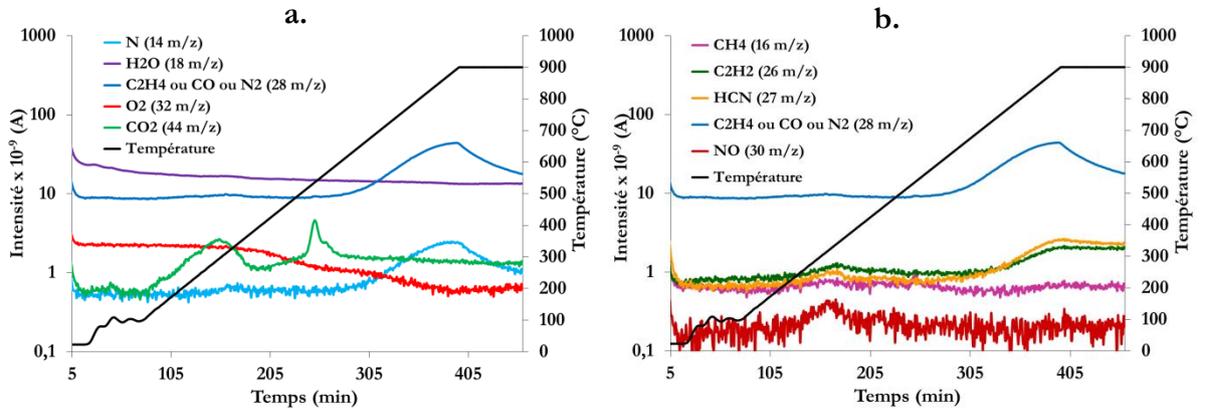


Figure III.19 - Evolution de l'intensité des espèces ionisées lors de l'analyse thermogravimétrique des fibres T300 ensimées et de la température en fonction du temps :  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $N$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  (a.),  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $HCN$ ,  $C_2H_4$ ,  $NO$  (b.)

### 4.2 Composition de surface des fibres T300

Après avoir été désensimées, la composition chimique de surface des fibres T300 brutes est comparée à celle des fibres T300 ayant subi un traitement thermique à  $1600^\circ\text{C}$  sous argon pendant deux heures (T300THT). Au vu de la littérature, la structure et la chimie de la fibre évoluent après ce traitement<sup>[31]</sup>. Ces mesures du pourcentage de carbone ( $C_{1s}$ ), d'oxygène ( $O_{1s}$ ), d'azote ( $N_{1s}$ ) et de silicium ( $Si_{2p}$ ) n'ont été réalisées qu'une seule fois par échantillon et par énergie. A  $400\text{ eV}$  avant et après traitement thermique, le pic  $O_{1s}$  n'a pas pu être mesuré comme expliqué aux paragraphes 2.2 et 3.2.

Pour les fibres de carbone, le libre parcours moyen des électrons a été estimé en fonction de l'énergie du faisceau incident par la même méthode que pour les fibres SiC (tableau III.8). Le graphite a été pris comme référence pour pouvoir calculer le pouvoir d'arrêt lié au libre parcours moyen des électrons, donné par la formule de Bethe.

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

Energie (eV)	Libre parcours moyen des électrons (nm)
400	1,4
700	2,0
1000	2,7

*Tableau III.8 – Libre parcours moyen des photoélectrons dans une fibre de carbone en fonction de l'énergie du faisceau incident*

D'après les tableaux III.9 et III.10 ainsi que la figure III.20, comme attendu, la surface de ces fibres est principalement composée de carbone ( $\approx 90\%$  at.). Des différences sont tout de même observées entre les fibres T300 et T300THT désensimées. La teneur en azote est réduite pour les fibres T300THT (resp. 1,3 % at. pour les fibres T300 brutes et 0,8 % at. pour les fibres T300THT à 700 eV) <sup>[32] [33]</sup>. Le traitement à 1600°C permet bien d'extraire l'azote au cœur et en surface de la fibre de carbone <sup>[34]</sup>. De plus, il est remarqué, pour ces fibres de carbone que ce pourcentage d'azote décroît en fonction de la profondeur sondée (énergie incidente plus importante). Cette tendance est aussi remarquée pour la teneur en oxygène de ces deux fibres. Lorsque les fibres T300 et T300THT sont retraitées thermiquement jusqu'à 900°C dans l'enceinte de la ligne TEMPO, leur pourcentage d'azote augmente. Cela pourrait être dû au fait que le traitement thermique effectué in situ permet d'éliminer la pollution de surface de ces fibres, rendant plus visibles les éléments les composant.

Pour les deux fibres, la présence de silicium est notée alors qu'il ne devrait pas être présent dans leur composition. La contribution de cet élément est surtout détectée en extrême surface et semble légèrement diminuer après traitement thermique in situ à 900°C. La présence de silicium peut être attribuée à sa volatilisation au cours du désensimage dans le four CVI ayant vocation à faire des dépôts PyC et SiC. En effet, la littérature ne fait état de la présence de cet élément en surface du matériau que rarement et sans en préciser son origine <sup>[35]</sup>.

Fibres T300					
Energie (eV)	Traitement thermique	O <sub>1s</sub> (% at.)	N <sub>1s</sub> (% at.)	C <sub>1s</sub> (% at.)	Si <sub>2p</sub> (% at.)
400	DE	/	/	98,5	1,5
700		2,5	1,3	94,7	1,5
1000		2,9	1,6	93,9	1,8
1500 (XPS)		3,3	1,9	93,7	1,1
400	DE + 900°C (TEMPO)	/	/	98,8	1,2
700		1,7	2,0	94,4	1,9
1000		2,1	4,0	92,2	1,7

*Tableau III.9 - Contributions chimiques en surface des fibres T300 désensimées en fonction de l'énergie du faisceau avant et après traitement in situ à 900°C (DE correspond au désensimage, 1600°C (Ar) au traitement thermique effectué sur les fibres sous argon pendant 2 heures et 900°C (TEMPO) au traitement effectué dans l'enceinte de la ligne TEMPO à 900°C)*

Fibres T300THT					
Energie (eV)	Traitement thermique	O <sub>1s</sub> (% at.)	N <sub>1s</sub> (% at.)	C <sub>1s</sub> (% at.)	Si <sub>2p</sub> (% at.)
400	DE + 1600°C (Ar)	/	/	97,9	2,1
700		2,7	0,8	94,3	2,2
1000		3,3	0,7	93,5	2,5
400	DE + 1600°C (Ar) + 900°C (TEMPO)	/	/	98,2	1,8
700		1,9	0,9	95,8	1,3
1000		2,1	1,0	95,7	1,2

Tableau III.10 - Contributions chimiques en surface des fibres T300THT désensimées en fonction de l'énergie du faisceau avant et après traitement in situ à 900°C (DE correspond au désensimage, 1600°C (Ar) au traitement thermique effectué sur les fibres sous argon pendant 2 heures et 900°C (TEMPO) au traitement effectué dans l'enceinte de la ligne TEMPO à 900°C)

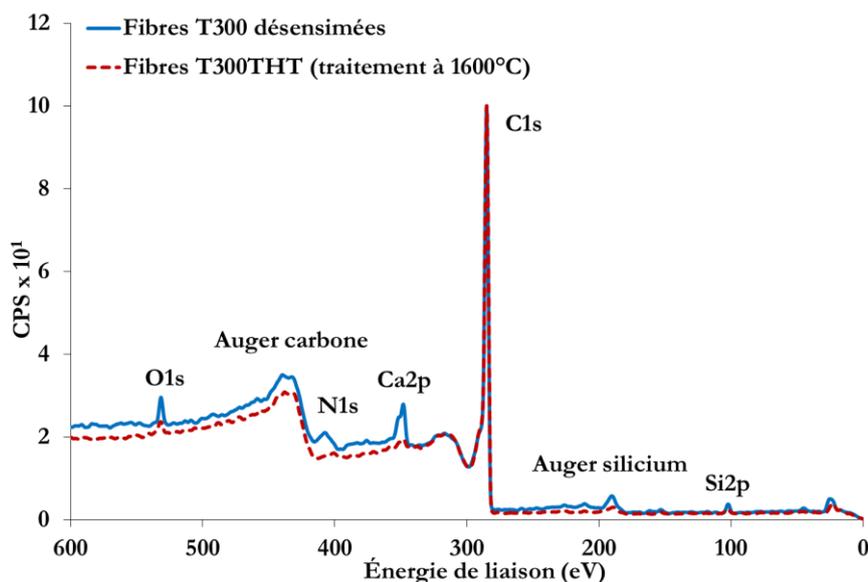


Figure III.20 - Spectres de photoémission de la surface des fibres T300 désensimées et T300THT à 700 eV (sans traitement préalable à 900°C dans l'enceinte TEMPO)

### 4.3 Étude du carbone de surface des fibres T300

#### 4.3.1 Chimie du carbone de surface

D'après les analyses du chapitre 4.2, le traitement thermique à 1600°C modifie la composition de surface des fibres T300. Afin d'obtenir des informations plus précises, le pic C1s est déconvolué et ses contributions étudiées (tableaux III.11 et III.12). Ces mesures n'ont pu être réalisées qu'une seule fois par échantillon (T300 et T300THT) à 700 eV avant traitement thermique à 900°C dans l'enceinte de TEMPO et à 400, 700 et 1000 eV après ce traitement thermique à 900°C. La surface des fibres T300 désensimées et T300THT est constituée principalement de liaisons C-C (Csp<sup>2</sup> et Cps<sup>3</sup>). Cependant, une fraction importante de liaisons C-O-C compose aussi la surface de ces

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

fibres notamment celle des fibres T300 désensimées. La forte proportion de liaisons C-O-C et C-O en surface des fibres de carbone pourrait être expliquée par la présence de carbone de contamination (« adventitious carbon »), déjà observé au cours des études concernant les fibres HNS et TSA3. L'analyse des contributions du pic C1s rejoint ce qui a été vu précédemment. La présence des liaisons C-N est plus importante en surface des fibres T300 désensimées par rapport aux fibres T300THT. Après traitement thermique à 900°C dans l'enceinte de la ligne TEMPO, la proportion de liaisons C-O-C et C-O en surface des deux fibres baisse. La pollution de surface a bien été éliminée. Le carbone des fibres T300 brutes et T300THT est donc surtout engagé dans des liaisons C-C (essentiellement hybridés sp<sup>2</sup>) dont la contribution, plus importante pour les fibres T300THT, diminue en profondeur (figures III.21 a et III.21 b). Néanmoins, il est remarqué que les liaisons carbone-oxygène sont toujours présentes au sein de la composition des fibres T300 et T300THT même après ce retraitement in situ à 900°C. D'ailleurs, la proportion de liaisons C=O, COOR et COOH, dont la présence favorise de façon importante la réactivité de surface des fibres et les liaisons fibre/matrice au sein des composites <sup>[36]</sup>, est importante en surface de ces fibres de carbone. Il aurait été intéressant d'obtenir la composition de surface de ces fibres à d'autres énergies de faisceau qu'à 700 eV avant traitement in situ à 900°C. L'évolution des liaisons carbone-oxygène aurait pu être comparée, notamment pour les liaisons C-O, COOH, C=O.

#### Fibres T300

Energie (eV)	Traitement thermique	Csp <sup>2</sup> (% at.)	Csp <sup>3</sup> (% at.)	C-O-C (% at.)	C-N (% at.)	C-O (% at.)	C=O (% at.)	COOR (% at.)	COOH (% at.)
700	DE	31,1	8,3	44,8	10,4	2,2	2,0	0,4	0,8
400	DE + 900°C (TEMPO)	66,7	7,2	9,8	10,6	2,7	1,3	0,7	1,1
700		54,5	7,7	10,6	16,5	6,2	2,1	1,1	1,3
1000		39,6	7,6	17,2	17,8	6,8	4,3	3,2	3,5

Tableau III.11 - Contributions du pic C1s des fibres T300 désensimées en fonction de l'énergie du faisceau avant et après traitement in situ à 900°C (abréviations DE et DE+900°C (TEMPO) voir tableau III.9)

#### Fibres T300THT

Energie (eV)	Traitement thermique	Csp <sup>2</sup> (% at.)	Csp <sup>3</sup> (% at.)	C-O-C (% at.)	C-N (% at.)	C-O (% at.)	C=O (% at.)	COOR (% at.)	COOH (% at.)
700	DE + 1600°C (Ar)	49,9	6,4	37,6	4,9	0,4	0,7	0,07	0,07
400	DE + 1600°C (Ar) + 900°C (TEMPO)	68,1	6,1	13,2	5,0	4,8	0,9	1,1	4,2
700		58,2	8,3	13,9	7,1	3,7	3,1	1,6	3,5
1000		51,8	6,5	16,3	7,4	7,2	4,1	3,1	3,6

Tableau III.12 - Contributions chimiques du pic C1s des fibres T300THT en fonction de l'énergie du faisceau avant et après traitement in situ à 900°C (abréviations DE+1600°C (Ar) et DE+1600°C (Ar) +900°C (TEMPO) voir tableau III.10)

## CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

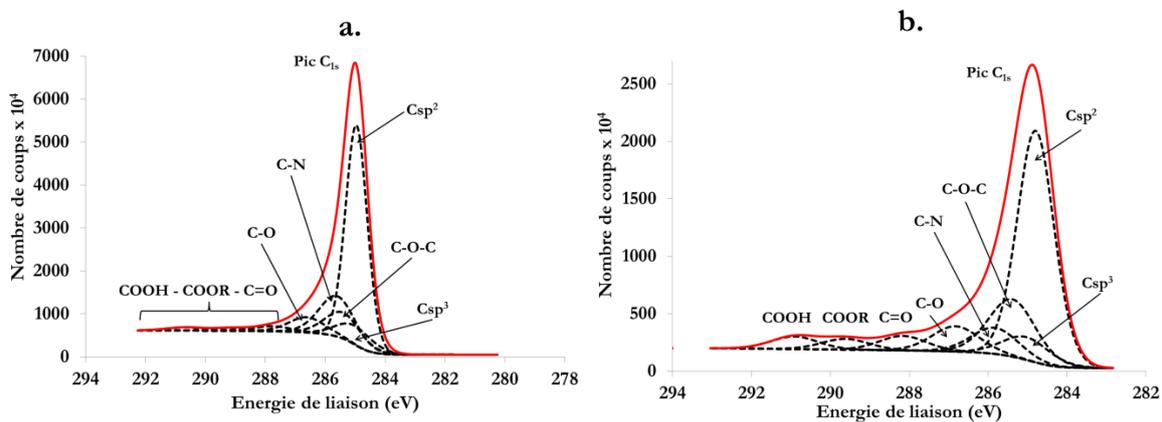


Figure III.21 - Spectres de photoémission du carbone de surface des fibres T300 désensimées (a.) et des fibres T300THT à 700 eV après traitement thermique à 900°C dans l'enceinte de TEMPO (b.) (pic C1s)

### 4.3.2 Structure du carbone de surface

Les observations METHR des fibres T300 et T300THT révèlent une restructuration des plans carbonés après traitement thermique à 1600°C (figures III.22 a. et III.22 b.). Selon la littérature, la distance inter-réticulaire entre les plans se réduit <sup>[31]</sup>. Cette réorganisation s'explique par la diminution des défauts de bords de plan et la perte d'atomes d'azote en périphérie des USB isolées, qui se regroupent pour former un empilement des couches de carbone. Cela s'accompagne aussi par la formation de nano-pores. La surface des fibres T300THT est ainsi plus organisée que celle des fibres T300.

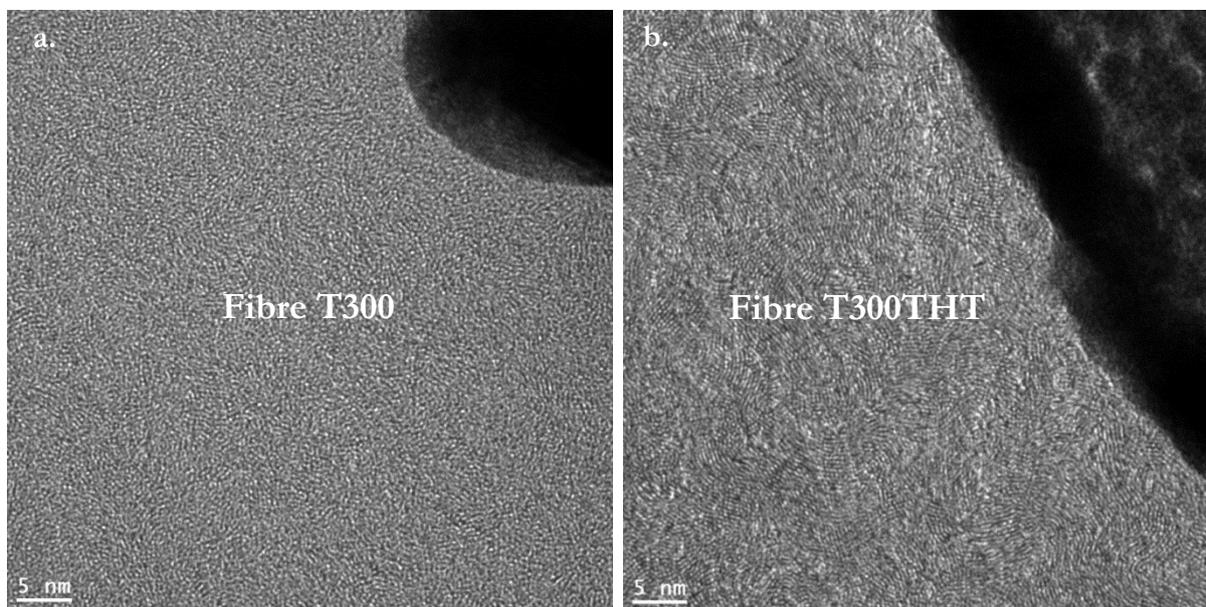


Figure III.22 - Clichés METHR de la surface des fibres T300 (a.) et T300THT (b.) (coupe FIB dans le sens transversal de la fibre)

## 5. RÉACTIVITÉ DE SURFACE DES FIBRES

La surface des fibres étudiées a également été caractérisée par chromatographie gazeuse inverse (CGI). Plusieurs mesures sont réalisées, pour chaque échantillon, afin d'évaluer la reproductibilité de l'expérience. Ces essais ont confirmés une contamination de la surface des fibres. Les valeurs de  $\Delta G_a$  sont du même ordre de grandeur entre les fibres SiC ( $\sim 4$  kJ/mol) et entre les fibres de carbone ( $\sim 3,5$  kJ/mol) gouvernées par le carbone de contamination, de résidus carbonés issus de la pyrolyse d'ensimage (figure III.23 a.). Leurs composantes dispersive ( $\gamma_s^d$ ), dépendante des forces de London, sont également similaires (figure III.23 b.). La légère augmentation de la composante dispersive de l'énergie pour les fibres TSA3 est probablement due à la forte nanorugosité de la fibre.

La variation d'enthalpie libre d'adsorption spécifique ou polaire ( $\Delta G_a^{sp}$  ou ISP) n'évolue pas non plus entre les fibres (20-25 kJ/mol) (figure III.23 c.). Seules les fibres HNS présentent une composante polaire plus importante, de l'ordre de 43 kJ/mol ce qui explique la plus forte interactivité avec les molécules polaires notamment avec l'isopropanol (figure III.23 d.). L'affinité des fibres HNS avec cette molécule renseigne sur le fait que leur surface est fortement hydroxylée, de par la présence du carbone de contamination riche en liaisons C-O-C et C-O. Cependant, la taille des grains des fibres HNS peut être aussi à considérer. Le petit rayon de courbure de ces grains SiC (10 à 50 nm), apportant une plus grande réactivité de surface, pourrait favoriser une oxydation superficielle de la fibre HNS par rapport à la fibre TSA3, dont la taille des grains de SiC est plus importante (200 à 400 nm).

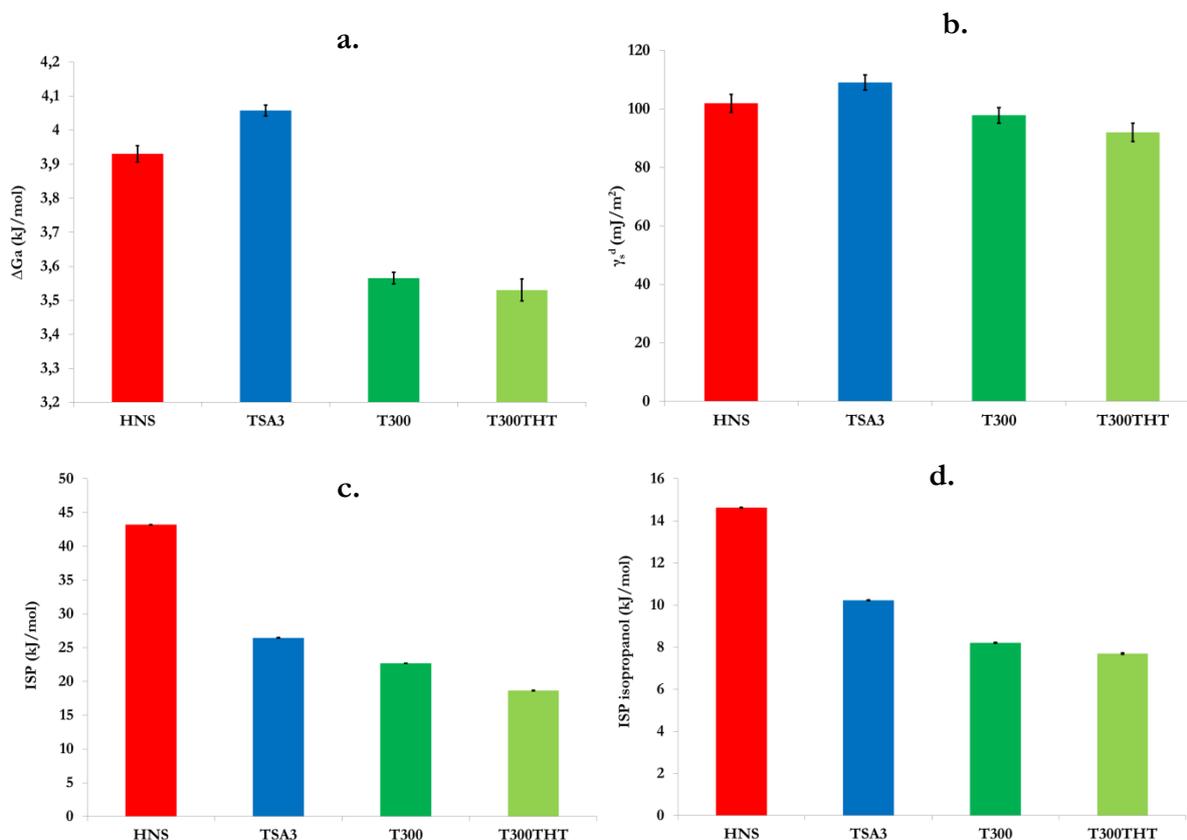


Figure III.23 - Enthalpie libre d'adsorption (a.), ses composantes dispersive (b.) et polaires (c.) ainsi que l'interaction de l'isopropanol (d.) pour chaque surface des fibres SiC et de carbone étudiée

## 6. DISCUSSION GÉNÉRALE

D'après les résultats obtenus, les extrêmes surfaces des fibres HNS, TSA3 et T300 sont riches en carbone mais possèdent des structures et des compositions en liaisons carbonées différentes ( $Csp^2$ ,  $Csp^3$ , C-O, C-Si,  $SiC_xO_y$ , C-N) selon la nature des fibres employées. Ces différences ne sont pas dues uniquement aux variations de structure des fibres, la composition de leur polymère d'ensimage et leur mode de dégradation doivent être également pris en compte.

Après désensimage, des résidus carbonés similaires à ceux présents au sein du creuset d'alumine, produit de la pyrolyse du PVA, sont observés en surface des fibres HNS. Ces résidus expliquent que la perte de masse incomplète à la fin de l'analyse thermogravimétrique des fibres HNS ensimées n'atteint pas la masse de l'ensimage présent initialement sur ces fibres. Une enquête auprès du fabricant a révélé que la quantité d'ensimage renseignée était tout de même précise et qu'une hétérogénéité de cette dernière ne peut expliquer à elle seule les résultats obtenus. D'après les observations MET, une couche de carbone faiblement organisé est visible tout le long de la surface des fibres. Cette couche n'étant pas observée en surface des fibres HNS ensimées, son origine est corrélée à l'étape de désensimage (figure III.24 a.). Des particules carbonées, de dimension pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres, sont aussi constatées en surface et présentent une structure similaire à celle de la couche recouvrant ces fibres. Les disparités de taille de ces résidus carbonés résultent d'hétérogénéités dans l'épaisseur du PVA déposée, engendrées par la technique d'ensimage des fibres, comme le montre la figure III.24 b. La spectroscopie de photoélectrons montre que ce carbone est surtout composé essentiellement des liaisons C-C, hybridées  $sp^2$  mais également  $sp^3$ . La surface des fibres n'est donc pas composée d'unités graphitiques. La faible organisation microstructurale de cette couche de carbone est proche de celle fréquemment observée pour du carbone amorphe <sup>[37][38][39]</sup>, étant donné qu'il est le produit de la décomposition thermique d'un polymère (en l'occurrence du PVA) à haute température.

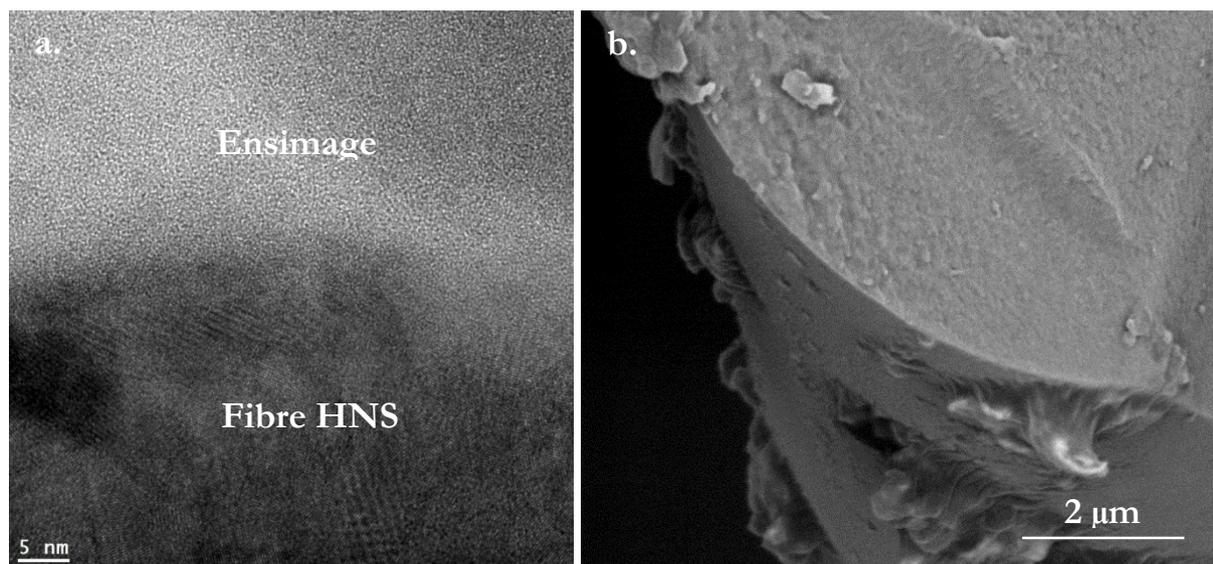
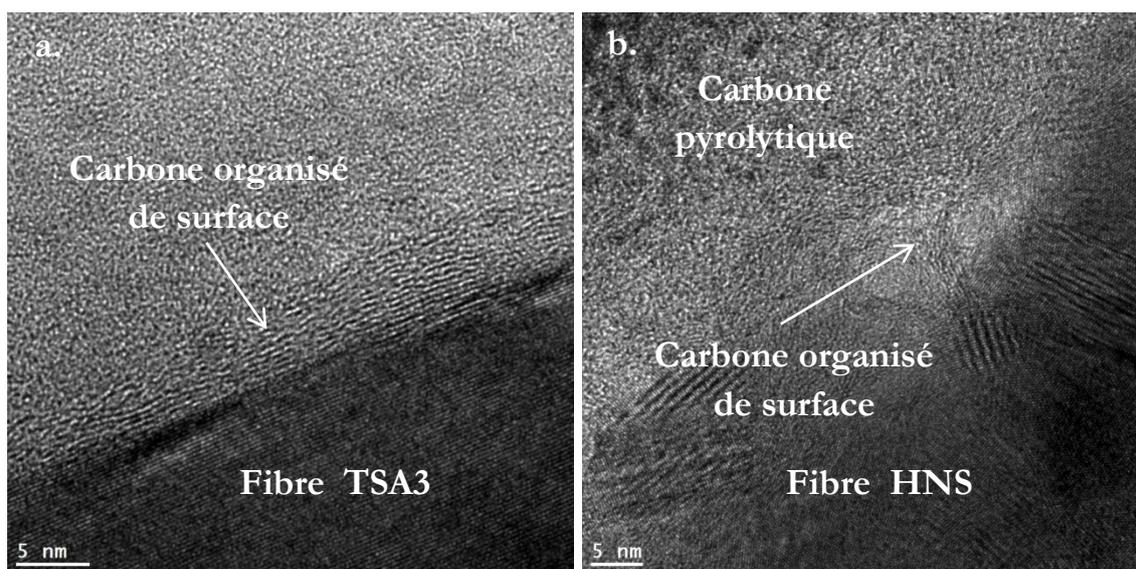


Figure III.24 - Clichés METHR (a.) (amincissement au PIPS dans le sens longitudinal de la fibre) et MEB (b.) d'une fibre HNS ensimée

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

Contrairement au PVA, la décomposition thermique du POE engendre peu de résidus carbonés, laissant une faible masse résiduelle en surface des fibres TSA3. Une couche de carbone très organisée est observée en surface des fibres SiC ensimées (figure III.25 a.). Ainsi, pour ces fibres, le carbone de surface est déjà présent avant désensimage et a pour origine le procédé de fabrication de ces fibres et plus particulièrement la chimie de leur précurseur. Les groupements –CH<sub>3</sub> pendants du précurseur sont responsables de cet apport de carbone libre qui se développe en amas turbostratique le long des faces {111} des grains de SiC lors de leur élaboration <sup>[40][41]</sup>.

Ceci est confirmé par la spectroscopie de photoélectrons où une majorité de liaisons entre carbone hybridés sp<sup>2</sup> a été détectée en surface des fibres TSA3. Cette étude a permis aussi de constater que le carbure de silicium était détecté en très proche surface des fibres TSA3. De plus, la composition et les liaisons de surface (C, Si et O) sont obtenues avec une dispersion plus élevée que celle acquise au cours de l'analyse de surface des fibres HNS liées à la présence de grains de SiC non recouverts par du carbone. Ce carbone turbostratique est également détecté en surface des grains SiC des fibres HNS, sous la couche de carbone faiblement organisée résultant du désensimage (figure III.25 b.). De même organisation microstructurale qu'en surface des fibres TSA3, sa présence est moins importante du fait de la pyrolyse sous hydrogène au cours de la dernière étape de fabrication des fibres HNS. De plus, la taille des grains SiC des fibres TSA3 favorise la croissance d'un carbone turbostratique plus étendu sur leurs larges facettes.



*Figure III.25 - Cliché METHR d'une fibre TSA3 ensimée (a.) (amincissement au PIPS dans le sens longitudinal de la fibre) et d'une fibre HNS désensimée (b.) (coupe FIB dans le sens transversal de la fibre)*

Concernant les fibres T300, la composition et la structure de leur extrême surface évolue en fonction du traitement thermique effectué et plus particulièrement de la température employée à cet effet. Lors du désensimage de ces fibres à 900°C, le polymère d'ensimage puis les atomes d'azote présents au sein de la composition des fibres sont progressivement éliminés, d'après les analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse. De ce fait, la perte de masse à la fin de l'analyse thermogravimétrique est trois fois supérieure à la quantité d'ensimage présent initialement en surface des fibres T300 ensimées. Après traitement thermique des fibres à 1600°C sous argon, leur surface est principalement constituée de liaisons C-C de type sp<sup>2</sup> et la teneur en

## CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

azote a fortement diminuée à cette température permettant l'accroissement des longueurs  $L_a$  et  $L_c$  des amas de carbone. Cette élimination des atomes de bords de plans diminue la réactivité de surface des fibres après traitement thermique. Cependant, les liaisons C-O restent toujours présentes dans la composition des fibres T300THT, notamment les liaisons C=O, COOH et C-O, associées à de sites actifs favorisant les liaisons fibre/matrice.

Cette étude des caractéristiques de surface des fibres de SiC et de carbone a mis en évidence une pollution carbonée en surface des fibres lorsque les fibres sont exposées à l'air, à l'atmosphère du four CVI ou de l'analyseur thermogravimétrique. Pour les fibres de carbone, du silicium est également présent en surface des fibres sous la forme de silice. En effet, l'ensimage des fibres de carbone peut contenir dans sa formulation un agent de couplage silane. Cette hypothèse pourrait être avancée étant donné le manque d'informations quant à la composition chimique exacte de l'ensimage des fibres T300<sup>[43][44]</sup>. Cependant, une seconde hypothèse pourrait être avancée. En effet, ces fibres de carbone sont désensimées en même temps que les fibres SiC dans le four CVI. L'environnement à l'intérieur du four CVI, dans lequel des dépôts de SiC ont eu lieu, pourrait occasionner une redéposition de silicium sur leur surface. Lorsque ces fibres sont retraitées à 900°C, dans la chambre de préparation du synchrotron, sous ultravide ( $10^{-10}$  mbar), cette redéposition ainsi que le carbone de contamination diminuent fortement, voire disparaissent.

## 7. CONCLUSION

Cette étude a permis de mieux comprendre les différences de composition chimique et de structure de surface des fibres SiC et de carbone, qui peuvent influencer directement sur l'intensité du couplage F/M des composites que ces fibres renforcent. L'extrême surface des trois fibres désensimées étudiées est riche en carbone dont l'origine, la composition chimique et la structure diffèrent.

La dégradation thermique du polymère d'ensimage des fibres HNS au cours de l'étape de désensimage est à l'origine du carbone faiblement organisé présent en leur surface. Ce carbone est présent sous la forme d'une couche constituée essentiellement de liaisons C-C ( $Csp^2$  et  $Cps^3$ ) et ou d'amas dispersés en surface de ces fibres.

Le carbone présent en surface des fibres TSA3 désensimées ne provient pas de la dégradation du POE mais est associé au carbone libre se développant autour des grains SiC lors de l'élaboration de ces fibres. Il est fortement organisé et riche en liaisons C-C ( $Csp^2$ ). Du carbone libre est aussi observé autour des grains SiC des fibres HNS mais en plus faible quantité du fait du traitement sous pression partielle d'hydrogène lors de la pyrolyse de la fibre. Cette couche carbonée recouvrant les grains de SiC étant discontinue, le carbure de silicium est visible dès de faibles épaisseurs pour les fibres TSA3.

La chimie et la structure des fibres T300 évoluent après l'étape de désensimage à 900°C ou de traitement thermique à 1600°C. Les atomes d'azote sont éliminés de la composition des fibres de carbone à ces températures. Les plans carbonés se réorganisent, réduisant leur distance inter-réticulaire conjointement à la formation de nano-porosités. La surface des fibres T300THT présente une organisation microstructurale plus grande.

### **CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES**

Par ces résultats, il a été démontré que l'action d'un traitement thermique à haute température, 900 et 1600°C dans le cadre de cette étude, modifie la composition chimique et la structure de fibres HNS, TSA3 et T300 et pourrait aussi influencer leur réactivité de surface.

### RÉFÉRENCES

- [1] B. J. Holland and J. N. Hay, “The thermal degradation of poly(vinyl alcohol),” *Polymer*, vol. 42, no. 16, pp. 6775 – 6783, 2001.
- [2] B. Rimez, H. Rahier, G. Van Assche, T. Artoos, M. Biesemans, and B. Van Mele, “The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, no. 4, pp. 800-810, 2008.
- [3] R. T. Rogue, K. L. Ackley, and V. Majidi, “Evaluation of high molecular weight species produced during thermal degradation of poly(vinyl alcohol),” *International Journal of Polymer Analysis Characterization*, vol. 3, no. 3, pp. 193– 202, 1997.
- [4] H. Futama and H. Tanaka, “The Thermal Decomposition of Polyvinyl Alcohol Using Mass Spectrometer,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 12, no. 4, pp. 433, 1957.
- [5] K. Ettore and P. F. Váradi, “Pyrolysis-gas chromatographic technique: Effect of temperature on thermal degradation of polymers,” *Analytical Chemistry*, vol. 35, no. 1, pp. 69 – 73, 1963.
- [6] J. B. Gilbert, J. J. Kipling, B. McEnaney, and J. N. Sherwood, “Carbonization of polymers I- Thermogravimetric analysis,” *Polymer*, vol. 3, no. C, pp. 1–10, 1962.
- [7] D. F. Varfolomeev and A. I. Stekhun, “Nature of distribution of sulfur in slow coking of liquid products from thermal treatment of coal,” *Solid Fuel Chemistry*, vol. 17, no. 4, pp. 102, 1983.
- [8] Y. Tsuchiya and K. Sumi, “Thermal Decomposition Products of Polyvinyl Chloride,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 17, no. 12, pp. 364-366, 1967.
- [9] B. C. Shepler, J. M. Bowman, and B. J. Braams, “Quasiclassical trajectory calculations of acetaldehyde dissociation on a global potential energy surface indicate significant non-transition state dynamics,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 34, pp. 8282 – 8285, 2007.
- [10] P. L. Houston and S. H. Kable, “Photodissociation of Acetaldehyde as a Second Example of the Roaming Mechanism,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, no. 44, pp. 16079-16082, 2006.
- [11] P. Thomas, J. Guerbois, G. Russell, and B. Briscoe, “FTIR study of the thermal degradation of poly(vinyl alcohol),” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 64, no. 2, pp. 501–508, 2001.
- [12] J. Gilman, D. Vanderhart, and T. Kashwagi, “Thermal-Decomposition Chemistry of Poly(vinyl alcohol) - Char Characterization and Reactions with Bismaleimides,” *Fire and Polymers II*, Chapter 11, pp. 161-185, 1995.
- [13] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, “Calculations of electron inelastic mean free paths. VIII. Data for 15 elemental solids over the 50-2000 eV range,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 37, no. 1, pp. 1–14, 2005.

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

- [14] M. Krawczyk, L. Zommer, A. Kosinski, J. Sobczak, and A. Jablonski, “Measured electron IMFPs for SiC,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 38, no. 4, pp. 644–647, 2006.
- [15] L. Bois, J. Maquet, F. Babonneau, and D. Bahloul, “Structural characterization of sol-gel derived oxycarbide glasses. 2. Study of the thermal stability of the silicon oxycarbide phase,” *Chemistry of materials*, vol. 7, no. 5, pp. 975-981, 1995.
- [16] P. Le Coustumer, M. Monthieux, and A. Oberlin, “Understanding Nicalon® fibre,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 11, no. 2, pp. 95-103, 1993.
- [17] G. Chollon, R. Pailler, R. Naslain, F. Laanani, M. Monthieux, and P. Olry, “Thermal stability of a PCS-derived SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon),” *Journal of materials science*, vol. 32, no. 2, pp. 327-347, 1997.
- [18] P. Le Coustumer, M. Monthieux, and A. Oberlin, “Further studies of the stability of PCS-based ceramic fibres at high temperatures. I: Oxidation behaviour,” *British ceramic transactions*, vol. 94, no. 5, pp. 177-184, 1995.
- [19] Vahlas, Constantin, Fadela Laanani, and Marc Monthieux. “Thermodynamic Approach to the Oxidation of Hi-Nicalon Fiber,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 9, pp. 2514-2516, 1999.
- [20] E. Bouillon, D. Mocaer, J. F. Villeneuve, R. Pailler, R. Naslain, M. Monthieux, A. Oberlin, C. Guimon, and G. Pfister, “Composition-microstructure-property relationships in ceramic monofilaments resulting from the pyrolysis of a polycarbosilane precursor at 800 to 400° C,” *Journal of materials science*, vol. 26, no. 6, pp. 1517-1530, 1991.
- [21] T. L. Barr and S. Seal, “Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 13, no. 3, pp. 1239-1246, 1995.
- [22] A. Choukourov, A. Grinevich, O. Polonskyi, J. Hanus, J. Kousal, D. Slavinska, and H. Biederman, “Vacuum Thermal Degradation of Poly(ethylene oxide),” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 10, pp. 2984–2989, 2009.
- [23] M. Jakić, N. S. Vrandečić, and I. Klarić, “Thermal degradation of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blends: Thermogravimetric analysis,” *Polymer degradation and stability*, vol. 98, no. 9, pp. 1738-1743, 2013.
- [24] M. M. Fares, J. Hacaloglu, and S. Suzer, “Characterization of degradation products of polyethylene oxide by pyrolysis mass spectrometry,” *European Polymer Journal*, vol. 30, no. 7, pp. 845-850, 1994.
- [25] S. L. Madorsky and S. Straus, “Thermal Degradation of Polyethylene Oxide and Polypropylene Oxide,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 36, pp. 183-194, 1959.
- [26] P. de Sainte Claire, “Degradation of PEO in the Solid State: A Theoretical Kinetic Model,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 10, pp. 3469–3482, 2009.
- [27] K. Pielichowski and K. Flejtuch, “Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 73, no. 1, pp. 131-138, 2005.

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

- [28] L.-H. Lee, “Mechanisms of Thermal Degradation of Phenolic Degradation Schemes of Epoxy Resins,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 3, no. 3, pp. 859-882, 1965.
- [29] M. B. Netman, B. M. Kovarskaya, L. I. Golubenkova, A. S. Strizhkova, I. I. Levantovskaya, and M. S. Akutin, “The Thermal Degradation of Some Epoxy Resins,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 56, no. 164, pp. 383-389, 1962.
- [30] D. Q. Dao, T. Rogaume, J. Luche, F. Richard, L. Bustamante Valencia, and S. Ruban, “Thermal degradation of epoxy resin/carbon fiber composites: Influence of carbon fiber fraction on the fire reaction properties and on the gaseous species release,” *Fire and Materials*, vol. 40, no. 1, pp. 27-47, 2016.
- [31] M. Guigon, “Manuscrit de thèse : Relation entre la microtexture et les propriétés mécaniques et électriques des fibres de carbone ex-polyacrylonitrile,” Université de Technologie de Compiègne, 1985.
- [32] Z. Dai, F. Shi, B. Zhang, M. Li, and Z. Zhang, “Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion,” *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 15, pp. 6980-6985, 2011.
- [33] Z. Dai, B. Zhang, F. Shi, M. Li, Z. Zhang, and Y. Gu, “Effect of heat treatment on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion,” *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 20, pp. 8457-8461, 2011.
- [34] J. J. Sha, J. X. Dai, J. Li, Z. Q. Wei, J.-M. Hausherr, and W. Krenkel, “Influence of thermal treatment on thermo-mechanical stability and surface composition of carbon fiber,” *Applied Surface Science*, vol. 274, pp. 89–94, 2013.
- [35] C. Vincent, H. Vincent, M. P. Berthet, T. Piquero, and J. Bouix, “ESCA characterization of boron and silicon carbide mixed layers deposited on HR and HM carbon fibres by RCVD: Properties of the as-coated fibres,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 27, no. 5, pp. 365 – 377, 1996.
- [36] P. Baudry, “Manuscrit de thèse : Etude du résidu carboné et de la liaison fibre/matrice lors de la pyrolyse de composites carbone/phénolique,” Université de Bordeaux I, 2004.
- [37] J. Robertson, “Amorphous carbon,” *Advances in Physics*, vol. 35, no. 4, pp. 317-374, 1986.
- [38] J. Robertson, “Diamond-Like Carbon Films, Properties and Applications,” *Comprehensive Hard Mater*, vol. 3. pp. 101-139, 2014.
- [39] M. G. Beghi, A. C. Ferrari, K. B. K. Teo, J. Robertson, C. E. Bottani, A. Libassi, and B. K. Tanner, “Bonding and mechanical properties of ultrathin diamond-like carbon films,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 20, pp. 3804–3806, 2002.
- [40] T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura, and T. Nagasawa, “High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200°C,” *Nature*, vol. 391, p. 773-775, 1998.
- [41] T. Ishikawa, S. Kajii, T. Hisayuki, K. Matsunaga, T. Hogami, and Y. Kohtoku, “New type of sintered SiC fiber and its composite material,” *Key Engineering Materials*, vol. 164–165, pp. 15-18, Trans Tech Publications, 1999.

### CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATION DE SURFACE DES FIBRES

- [42] D. Cojean, M. Monthieux, “Unexpected behaviour of interfacial carbon in SiC-SiC composites during oxidation,” *British ceramic. Transactions and Journal*, vol. 91, no. 6, pp. 188-195, 1992.
- [43] S. P. Kashikar, L. J. L. Brandt, “Glass fiber product for making perform products,” Brevet WO 2008147746, 2008.
- [44] A. Malho Rodrigues, “Manuscrit de thèse : Préparation de dispersions aqueuses d’ensimage thermoplastique à usage aéronautique et spatial,” Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2015

## **CHAPITRE 4**

# **ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES SIC/SIC et C/SIC**

## TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION.....	99
2. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE DES INTERPHASES CARBONÉES AU SEIN DES COMPOSITES RENFORCÉS PAR LES FIBRES HNS .....	99
2.1 Fibres HNS revêtues de PyC .....	99
2.2 Composite HNS/SiC .....	102
2.3 Composite HNS/PyC/SiC .....	105
3. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE DES INTERPHASES CARBONÉES AU SEIN DES COMPOSITES RENFORCÉES PAR LES FIBRES TSA3 .....	108
3.1 Fibres TSA3 revêtues de pyrocarbone .....	108
3.2 Composites TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC.....	110
4. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE DES INTERPHASES CARBONÉES AU SEIN DES COMPOSITES RENFORCÉS PAR LES FIBRES T300 et T300THT .....	112
4.1 Fibres T300 et T300THT revêtues de pyrocarbone.....	112
4.2 Composites T300/SiC et T300THT/SiC .....	115
4.3 Composites T300/PyC/SiC et T300THT/PyC/SiC.....	118
5. DISCUSSION GÉNÉRALE .....	121
6. CONCLUSION.....	124
RÉFÉRENCES.....	125

### 1. INTRODUCTION

Il a été vu au cours du chapitre précédent que la chimie et l'organisation microstructurale du carbone de surface différaient en fonction de la nature des fibres SiC et de carbone. Ces caractéristiques peuvent conduire à une intensité de couplage plus ou moins forte avec le pyrocarbone déposé à leur surface au cours de l'infiltration par CVI. En vue d'appréhender l'influence des propriétés de l'extrême surface des fibres sur la tenue mécanique des composites, l'interaction entre les fibres et le PyC est étudiée à chaque étape de la fabrication de ces composites. Dans un premier temps, l'organisation microstructurale de l'interphase de PyC lors de son dépôt (50 nm d'épaisseur, sans matrice SiC) sur les fibres désensimées est observée. Ensuite, les composites fibres/matrice SiC (i.e. sans interphase) et fibres/interphase PyC (50 nm d'épaisseur)/matrice SiC sont analysés afin d'établir un lien entre les propriétés de l'extrême surface des fibres et l'adhésion chimique à l'interface de ces matériaux. Ces échantillons sont observés par microscopie électronique en transmission (notamment en haute résolution). Cependant, une interprétation qualitative, voire quantitative, de la nanostructure du carbone en surface des fibres est souvent difficile à réaliser. Des outils de modélisation basés sur la morphologie mathématique ont été appliqués aux images MET. Ils contribuent ainsi à quantifier la distribution des plans des interphases carbonées et à décrire leur arrangement spatial. Parallèlement à cette analyse microstructurale, les contraintes résiduelles d'origine thermique sont aussi évaluées. En effet, en fin d'élaboration par CVI, le refroidissement à température ambiante génère des contraintes thermiques résiduelles au sein des phases du composite du fait de des différences de leurs coefficients de dilatation thermique. Il est important de prendre en compte ces contraintes qui peuvent entraîner une modification du couplage F/M, voire induire une fissuration des composites, et donc impacter le comportement mécanique macroscopique de ces matériaux.

### 2. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE DES INTERPHASES CARBONÉES AU SEIN DES COMPOSITES RENFORCÉS PAR LES FIBRES HNS

Les analyses par spectrométrie de photoélectrons X et par microscopies électroniques ont montré que la surface des fibres HNS est recouverte d'une phase riche en carbone faiblement organisée. Grâce à cette nouvelle étude, des informations supplémentaires sont obtenues sur l'architecture du pyrocarbone déposé à la surface des fibres HNS. En effet, l'observation des interphases carbonées, à chaque étape de fabrication du composite HNS/PyC/SiC, permettra de mieux appréhender le type de liaisons formées entre chacun des constituants présents dans la région interfaciale. Cela permettra aussi de savoir si le carbone faiblement organisé de surface des fibres est à l'origine de l'intensité idéale du couplage fibre/matrice de ces matériaux, déterminant quant à leur comportement élastique endommageable.

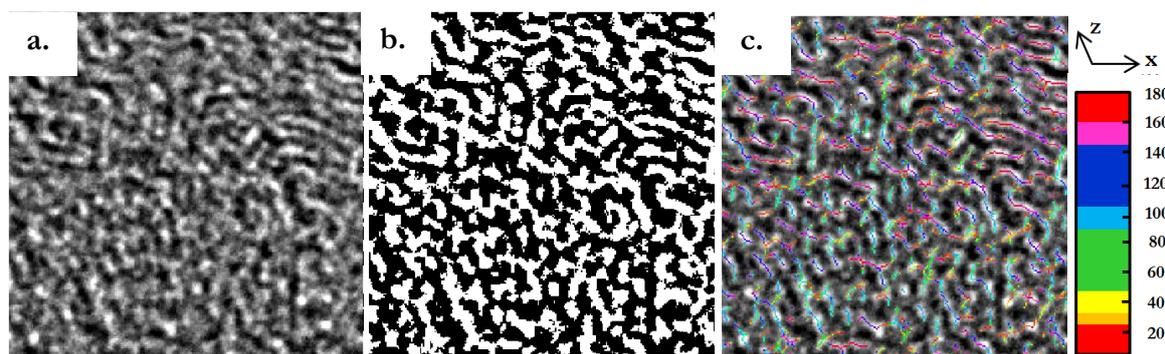
#### 2.1 Fibres HNS revêtues de PyC

Les paramètres microstructuraux du carbone de surface des fibres HNS sont étudiés grâce aux outils de traitement d'images MET basés sur la morphologie mathématique (chapitre II §4.3) <sup>[1]</sup>.

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

La première étape de ce traitement consiste à passer du cliché initial obtenu par microscopie en échelle de gris (figure IV.1 a.) à une image binaire (figure IV.1 b.) par un seuillage basé sur la méthode d'Otsu.

L'orientation locale de chacun des plans du carbone est obtenue par la combinaison du squelette de l'image binaire et de l'orientation locale obtenue de l'image en niveaux de gris (figure IV.1 c.). Une échelle de couleur représentant l'orientation des plans de graphène sera toujours indiquée sur ce type de figure, au cours de l'étude, ainsi que l'axe de l'image (x) et celle de la surface de la fibre (z). En effet, la surface de fibre n'étant pas orientée selon la même direction sur chaque cliché MET, il est important de représenter son orientation afin de mieux analyser celle des plans carbonés.



*Figure IV.1 – Illustration de la binéarisation et de la détection des plans graphène : Clichés METHR initial (a.), binéarisé (b.) et avec les orientations locales du carbone de surface des fibres HNS (c.)*

Par la suite, les unités structurales de base (USB) du carbone de surface des fibres HNS sont étudiées (figure IV.2 a.). Elles sont définies comme des domaines cohérents constitués d'empilements de plans de graphène orientés selon la même direction et séparés d'une distance pouvant être comprise entre environ 0,34 et 0,37 nm <sup>[2][3]</sup>. Les plans du carbone de surface sont intégrés dans un espace d'orientation où chaque plan horizontal contient des objets de même orientation (figure IV.2 b.). Les résultats sont alors présentés sous la forme d'un histogramme bivarié de la longueur latérale ( $L_a$ ) des plans carbonés empilés constituant les USB, en nm, en fonction du nombre de ces plans au sein de ces USB et de leur orientation. Les USB sont identifiées en franges de réseau « par des paquets de franges parfaites de 8 à 12 Å de longueur latérale et d'au moins deux franges », d'après M. Guigon <sup>[4]</sup>. Ainsi, les unités observées sur l'histogramme possédant moins de deux plans empilés et ayant une longueur latérale ( $L_a$ ) inférieure à 0,8 nm ne seront pas considérées (bruit de l'image METHR ou parties amorphes).

D'après cet histogramme, les USB du carbone de surface des fibres HNS sont de dimensions réduites (figure IV.2 c.). Les quelques empilements analysés comprennent un faible nombre de plans de graphène (3 plans empilés) associé à une longueur latérale  $L_a$  n'excédant pas 0,8 nm. Seules ces USB les plus étendues tendent à s'orienter selon l'axe x de l'image, soit à 90° de la surface de la fibre (plans vert et bleu clair) sur les clichés de la figure IV.2, sachant que l'axe de la fibre HNS est à 180° par rapport à cet axe x.

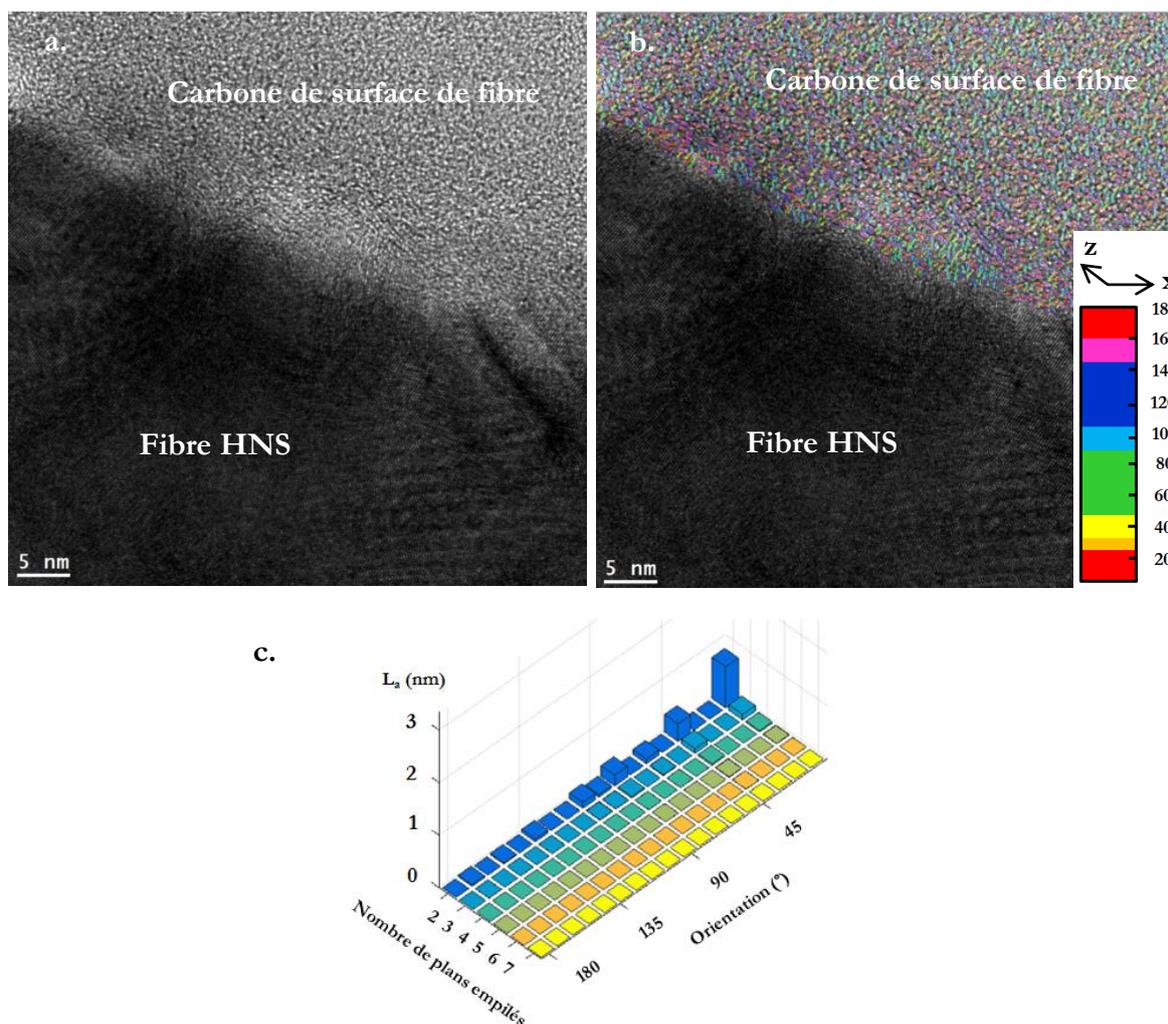


Figure IV.2 - Clichés METHR initial (a.) d'une fibre HNS désensimée et avec les orientations locales du carbone de surface des fibres HNS (b.) (coupe FIB dans le sens transversal de la fibre) ; histogramme de la longueur latérale ( $L_z$ ) des USB du carbone de surface de la fibre HNS (en nm) par rapport au nombre de plans empilés au sein de ces USB et de leur orientation (c.)

Une couche de PyC est déposée en surface des fibres HNS, plus précisément sur le carbone surfacique faiblement organisé (figure IV.3 a.). Sur ce cliché METHR, l'axe de la fibre HNS est positionné à  $120^\circ$ - $130^\circ$  par rapport à l'axe des abscisses de l'image (axe x) qui est pris pour référence afin de calculer les orientations locales des plans carbonés. Il est observé que les plans du carbone faiblement organisé de surface de fibre présentent toujours de multiples orientations avec une légère préférence pour une orientation perpendiculaire à la surface, comme vu en figure IV.2. Des plans de carbone turbostratique sont aussi observés en surface des fibres HNS. Ces plans, préférentiellement parallèles à la surface des fibres, ne semblent pas influencer l'orientation du carbone faiblement organisé de surface de fibre qui le recouvre. L'interphase de PyC, quant à elle, adopte une orientation préférentielle (figure IV.3 b.). L'histogramme bivarié montre qu'un grand nombre de plans du PyC sont orientés entre  $120$  et  $140^\circ$  (prédominance des plans bleu foncé sur l'image METHR traitée). Cette orientation suit celle de la surface des fibres HNS. Néanmoins, des orientations secondaires sont aussi remarquées jusqu'à certaines orientations orthogonales (à  $30^\circ$ , jaunes orange). La majorité des empilements, correspondant à ceux de l'interphase de PyC, présente bien une orientation proche de celle de l'axe des fibres (entre  $90$  et

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

130°). La longueur latérale des plans de graphène ( $L_a$ ) peut être supérieure à 3 nm et la hauteur de ces empilements atteindre jusqu'à 5 plans.

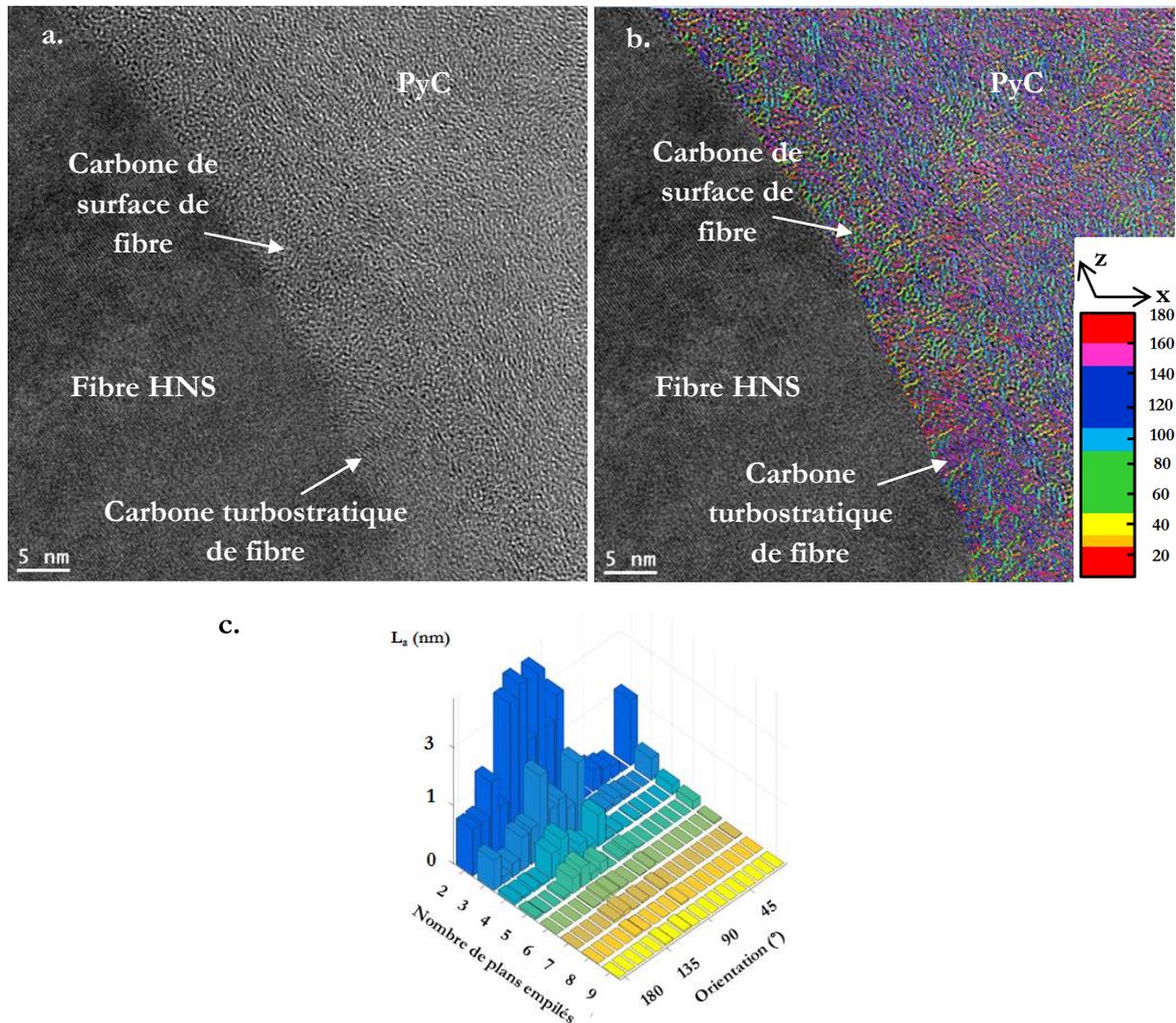


Figure IV.3 - Clichés METHR initial (a.) d'une fibre HNS revêtue de PyC et avec les orientations locales du PyC et du carbone de surface des fibres HNS (b.) (coupe FIB dans le sens transversal de la fibre) ; histogramme de la longueur latérale ( $L_a$ ) des USB du carbone de la fibre HNS revêtue de PyC (en nm) par rapport au nombre de plans empilés au sein de ces USB et à leur orientation (c.)

### 2.2 Composite HNS/SiC

Une couche de carbone faiblement organisé est observée à l'interface entre les fibres HNS et la matrice SiC du composite HNS/SiC (figure IV.4 a. et b.). Des profils semi-quantitatifs en STEM-EDX de cette interface sont effectués et confirment la présence d'une phase riche en carbone entre les fibres et la matrice du composite (figures IV.5 a. et b.). Cette phase contient également de l'oxygène. Cela confirme les résultats obtenus au cours du chapitre III §2.2 (résultats de spectroscopie de photoélectrons). Des clusters de carbone turbostratique sont aussi constatés en surface des fibres (figure IV.4 b.) et sont associés au carbone libre qui se développe préférentiellement parallèlement aux plans {111} des grains SiC, au cours de la fabrication des

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

fibres <sup>[5]</sup>. Néanmoins, l'apport de ce carbone fortement organisé est moindre par rapport à celui provenant des résidus carbonés du polymère d'ensimage.

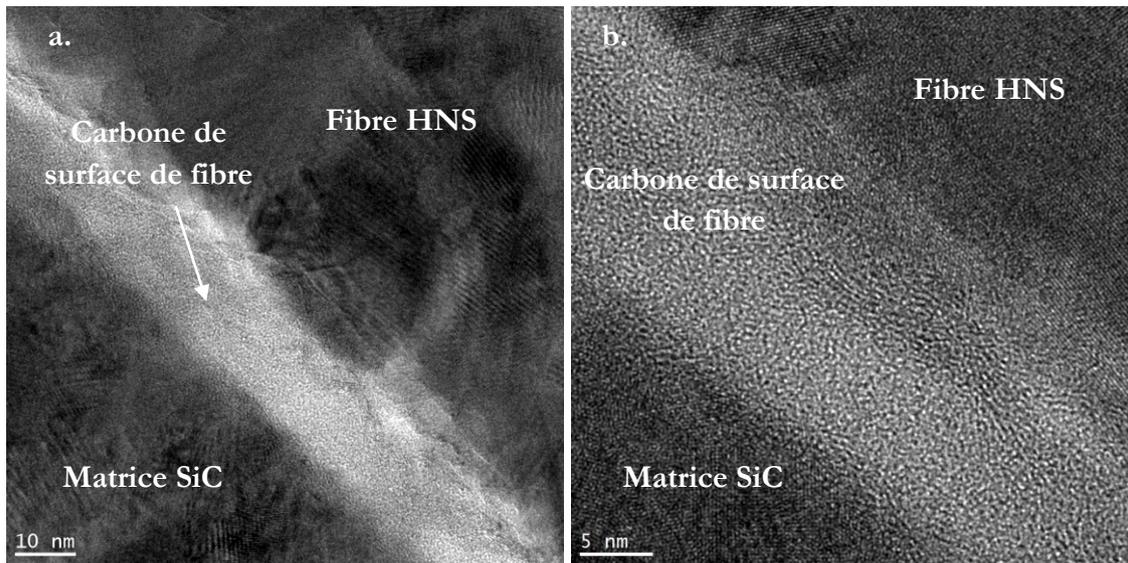


Figure IV.4 - Clichés METHR de l'interface fibre/matrice du composite HNS/SiC (a. et b.) (amincissement par Ion Slicer dans le sens transversal des fibres)

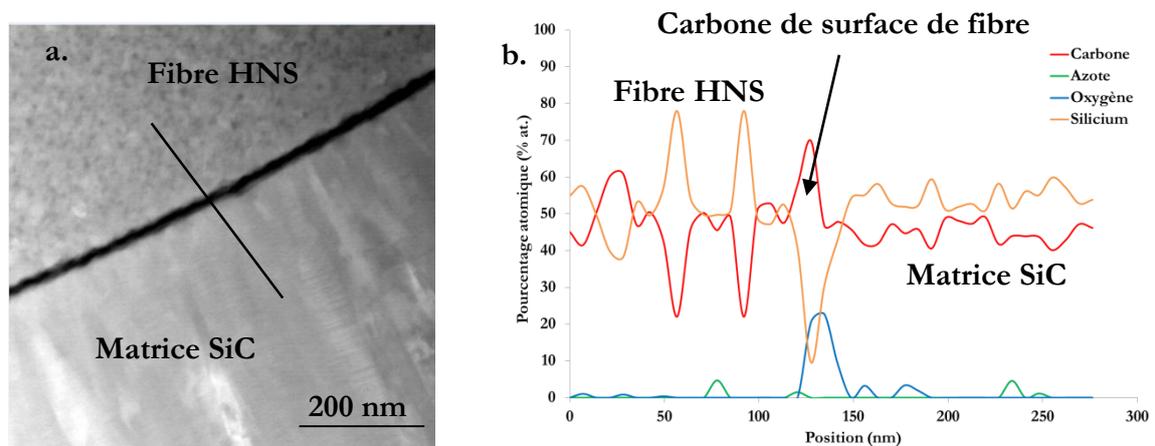


Figure IV.5 - Image du tracé du profil EDX à l'interface fibre/matrice du composite HNS/SiC (image SEM-HAADF) (a.) et profil semi quantitatif (% at), de l'azote, de l'oxygène et du silicium le long du profil sondé (b.)

Lors de ces observations MET, des zones de décohésion entre le carbone de surface des fibres HNS et la matrice SiC sont aussi observées localement (figure IV.6). En fin d'élaboration des composites par CVI, le refroidissement du composite pourrait entraîner la fissuration du composite provoquée par l'apparition de contraintes résiduelles d'origine thermique. Afin de savoir si l'origine des décohésions interfaciales peut être attribuée à la présence de ces contraintes, leur intensité est évaluée au sein des différents constituants du matériau. Le modèle utilisé, constitué d'une fibre revêtue d'une matrice SiC (microcomposite), considère l'évolution des coefficients de dilatation thermique, de Poisson et des modules d'Young de chaque phase du composite en fonction de la température (chapitre II §5.2) <sup>[6]</sup>. La figure IV.7 représente les contraintes résiduelles calculées pour le composite HNS/SiC.

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

Ces résultats indiquent que la matrice est en légères traction circonférentielle et compressions radiale et longitudinale. La fibre HNS est, quant à elle, en traction dans toutes les directions du modèle (axiale, radiale et circonférentielle). Les contraintes au sein du composite sont faibles, ne dépassant pas 50 MPa. Par conséquent, leur présence ne semble pas plaider en faveur de l'apparition de zones de décohésions à l'interface des composites HNS/SiC, par le seul effet des contraintes internes d'origine thermique. Cet endommagement semblerait ainsi provenir de la préparation de la lame mince par Ion Slicer. En effet, cette technique peut entraîner la fragilisation voir la rupture de l'échantillon, lors du pré-amincissement mécanique avant enrobage [7].

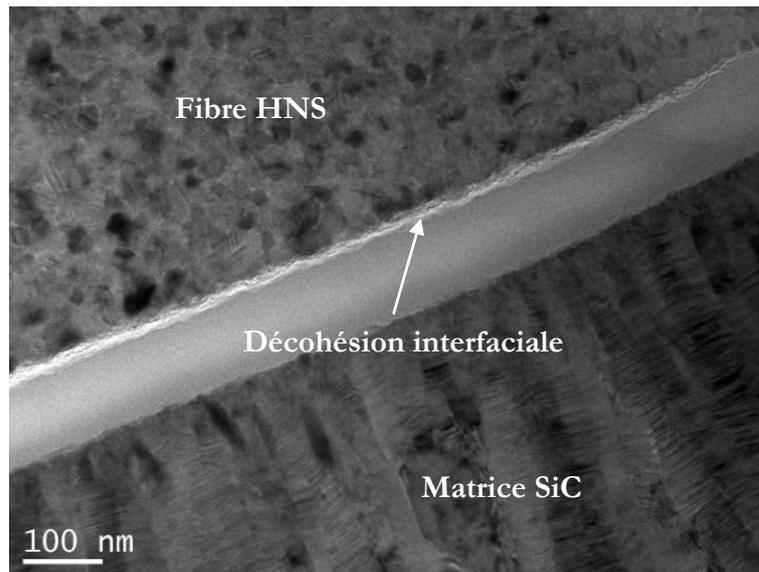


Figure IV.6 - Cliché MET en champ clair de la décohésion à l'interface fibre/matrice du composite HNS/SiC (comblée par la résine d'enrobage) (amincissement par Ion Slicer dans le sens transversal des fibres)

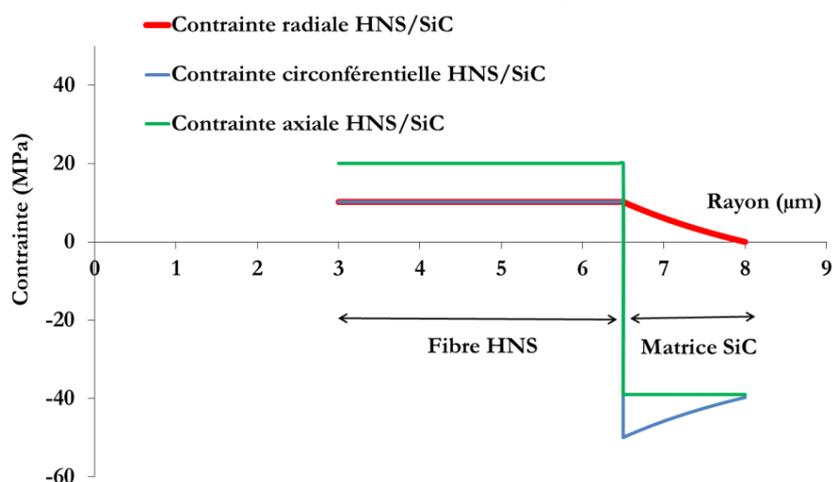
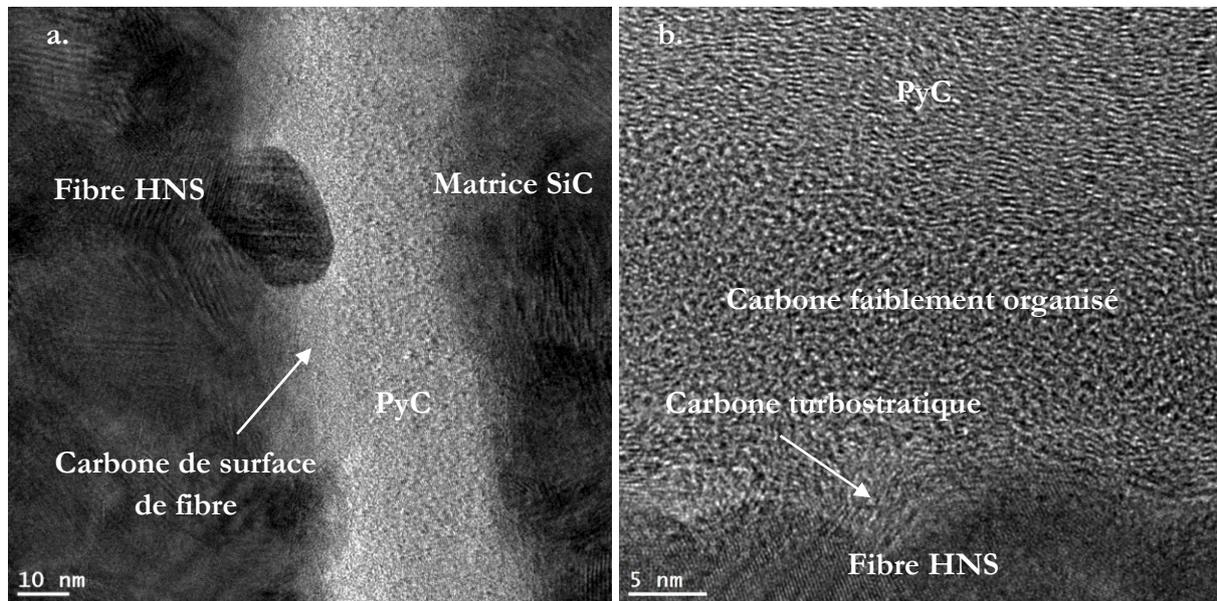


Figure IV.7 - Distribution des contraintes résiduelles d'origine thermique (radiales, circonférentielles et axiales) au sein du composite HNS/SiC

### 2.3 Composite HNS/PyC/SiC

Trois types de carbone sont observés à l'interface F/M du composite HNS/PyC/SiC : le carbone turbostratique de surface de fibre identifié comme faisant partie de la composition de la fibre (carbone turbostratique), le carbone faiblement organisé résultant de la dégradation thermique du polymère d'ensimage de la fibre et l'interphase de pyrocarbone (figures IV.8 a. et b.).



*Figure IV.8 - Clichés METHR de l'interface fibre/matrice du composite HNS/PyC/SiC (a. et b.) (amincissement par Ion Slicer dans le sens transversal des fibres)*

La nanostructure de l'interphase PyC est analysée grâce aux outils de morphologie mathématique. Sur la figure IV.9 a. qui illustre cette étude, l'axe de la fibre est aligné sur l'axe x de l'image. La majorité des plans du pyrocarbone sont parallèles à l'axe de la fibre (plans rouges orientés à 0° ou 180° par rapport à l'axe de la fibre). Encore une fois, les plans du PyC ne présentent pas une orientation locale unique. Cependant, les quelques plans dans le pyrocarbone perpendiculaires à la surface, qui ont été isolés par le programme (plans bleu clair) doivent être considérés avec prudence. Il semble s'agir d'une mauvaise interprétation du contraste.

Les paramètres microstructuraux des empilements des plans carbonés à l'interface fibre/PyC du composite HNS/PyC/SiC diffèrent de celle des fibres HNS revêtues de PyC. A l'interface du composite, les plans de PyC semblent mieux organisés en surface des fibres (quantité moindre de plans désorientés par rapport à l'axe des fibres). La hauteur d'empilement des unités structurales de base composant l'interface du composite présente une valeur similaire à celle obtenue pour l'interface des fibres HNS revêtues de PyC par l'association de 5 plans de graphène au maximum. Néanmoins, la longueur latérale ( $L_a$ ) de ces empilements peut être supérieure à 8 nm (figure IV.9 b.). Cette tendance a été vérifiée sur une dizaine d'images traitées. Or, les paramètres d'élaboration du PyC par CVI ne changent pas entre ces deux types d'échantillons (temps de maturation, précurseur identiques). Cependant, le substrat sur lequel se dépose cette couche de carbone n'est pas le même (fils pour les fibres revêtues de PyC et tissus pour les composites). La géométrie du substrat pourrait avoir une influence sur la première étape du dépôt de PyC, avec l'introduction d'un régime transitoire plus marqué pour le fil seul que pour le composite.

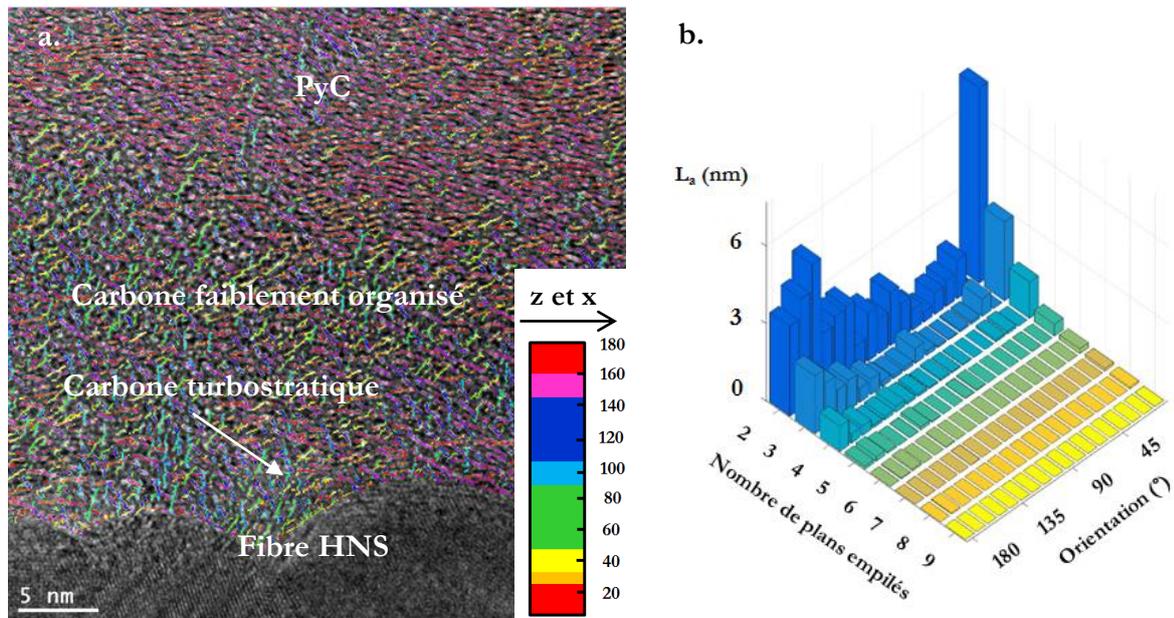


Figure IV.9 - Cliché METHR de l'interface F/M du composite HNS/PyC/SiC (a.) et histogramme de la longueur latérale ( $L_a$ ) des USB (en nm) par rapport au nombre de plans carbonés empilés au sein des USB et à leur orientation (b.)

Des décohésions interfaciales sont aussi observées pour les composites HNS/PyC/SiC (figure IV.10). Des profils EDX du carbone, silicium, oxygène et azote sont effectués de la matrice SiC à la fibre HNS en passant par l'interface du composite (figure IV.11 a.). La présence de la couche de carbone de surface de fibre et de l'interphase de PyC à l'interface du composite HNS/PyC/SiC est confortée par deux maxima sur le profil du carbone (figure IV.11 b.). Entre ces deux couches carbonées d'origine différente, les concentrations d'oxygène et d'azote augmentent alors que celles de carbone et de silicium diminuent. L'oxygène et l'azote sont des marqueurs chimiques de la résine polyépoxyde et de son durcisseur<sup>[8]</sup>. La décohésion a donc bien eu lieu à cette interface. Ainsi, au cours de la préparation de la lame mince du composite HNS/PyC/SiC, de la résine d'enrobage s'est infiltrée dans cette région. Le silicium détecté dans cette région provient certainement d'une re-déposition lors de l'amincissement ionique<sup>[9]</sup>.

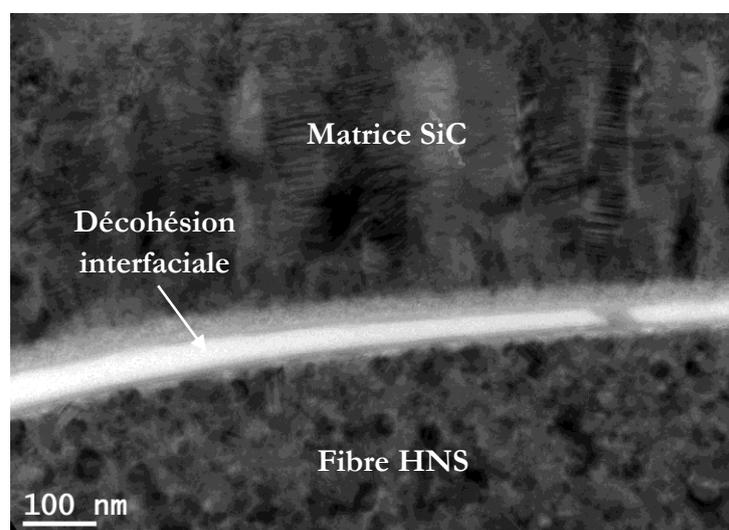


Figure IV.10 - Cliché MET de la décohésion à l'interface fibre/matrice du composite HNS/PyC/SiC

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

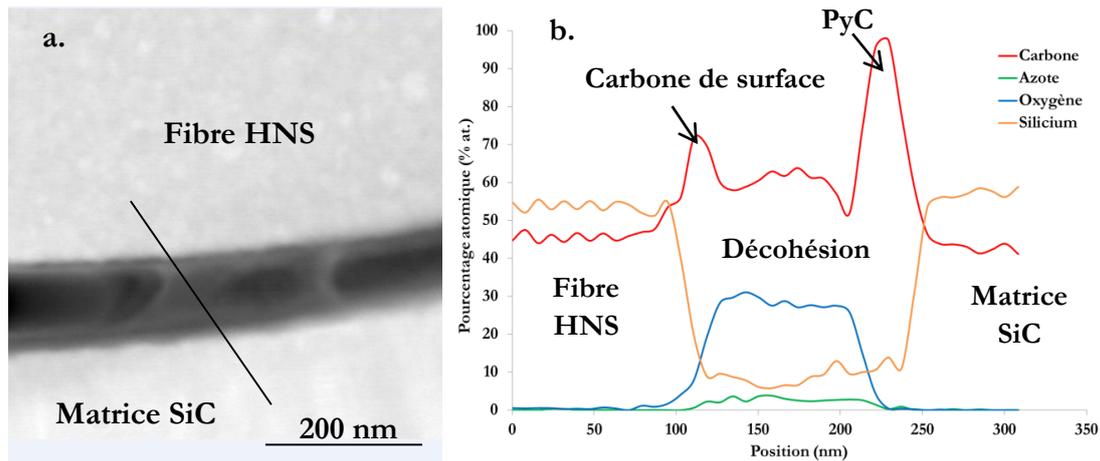


Figure IV.11 - Analyse de l'interface F/M du composite HNS/PyC/SiC : cliché STEM-HAADF (a.) et profil semi-quantitatif EDX (b.)

A nouveau, une évaluation des contraintes résiduelles radiales, circonférentielles et axiales d'origine thermique est réalisée pour chacune des phases (figure IV.12). Le modèle est constitué d'une fibre HNS revêtue d'une interphase PyC hautement anisotrope présentant une épaisseur de 50 nm et de matrice SiC de 1,5  $\mu\text{m}$ . Pareillement au composite HNS/SiC, les contraintes résiduelles s'exerçant sur les fibres et la matrice du composite HNS/PyC/SiC sont faibles et la contrainte résiduelle dans la matrice est inférieure à la contrainte de rupture du SiC élaborée par CVI ( $> 300$  MPa). Effectivement les composites renforcés par les fibres HNS ne développent pas de fissuration matricielle au refroidissement. L'interphase de PyC est quant à elle le siège de contraintes en traction dans le sens circonférentiel et en compression dans le sens axial, qui ont toutes deux plus élevées, de l'ordre de  $\pm 150$  MPa. Les effets de la contrainte circonférentielle en traction favorisant la nucléation de fissures devraient alors être compensés par ceux de la contrainte axiale en compression s'opposant à la propagation des fissures. La contrainte radiale de l'interphase est aussi trop faible pour engendrer l'apparition de décohésions. Au vu des résultats obtenus par MET et EDX et par ce modèle, les décohésions interfaciales observées dans les composites HNS/PyC/SiC, peuvent difficilement s'expliquer par des contraintes résiduelles d'origine thermique dans l'interphase.

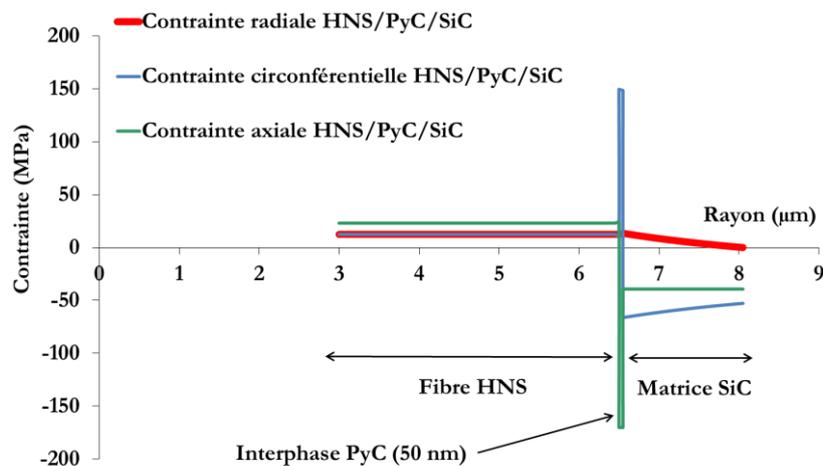


Figure IV.12 - Distribution des contraintes résiduelles d'origine thermique (radiales, circonférentielles et axiales) au sein du composite HNS/PyC/SiC

### 3. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE DES INTERPHASES CARBONÉES AUN SEIN DES COMPOSITES RENFORCÉES PAR LES FIBRES TSA3

Les fibres TSA3 présentent en leur surface une couche de carbone de structure turbostratique dont la croissance s'étend autour des grains SiC et est formée au cours de la fabrication des fibres [10][11][12]. Ce carbone a été aussi retrouvé en surface des fibres HNS mais en plus faible quantité. Ne recouvrant pas tous les grains de SiC, le carbone de surface des fibres TSA3 forme une couche discontinue qu'il convient d'étudier à chaque étape de fabrication du composite TSA3/PyC/SiC. L'organisation microstructurale des interphases carbonées, i.e. l'interphase et la surface des fibres riche en carbone, des composites renforcés par les fibres TSA3 est analysée et comparée à celle des composites renforcés par les fibres HNS. La différence d'intensité du couplage fibre/matrice entre ces deux composites sera mieux appréhendée.

#### 3.1 Fibres TSA3 revêtues de pyrocarbone

Après seuillage et mise en évidence des plans carbonés des images MET prises en haute résolution (figure IV.13 a.), l'organisation microstructurale du carbone de surface des fibres TSA3 est d'abord étudiée. L'histogramme bivarié (figure IV.13 c.) montre que les plans de graphène de ce carbone, représentés en vert ou en bleu clair (figure IV.13 b.), sont parallèles à la surface de la fibre. La valeur  $L_a$  de ce carbone est plus importante que celle du carbone de surface des fibres HNS (valeur deux fois plus élevée). La hauteur des empilements du carbone de surface des fibres TSA3 peut comprendre jusqu'à 8 plans empilés. La longueur latérale ( $L_a$ ), quant à elle, peut atteindre une valeur de 3 nm.

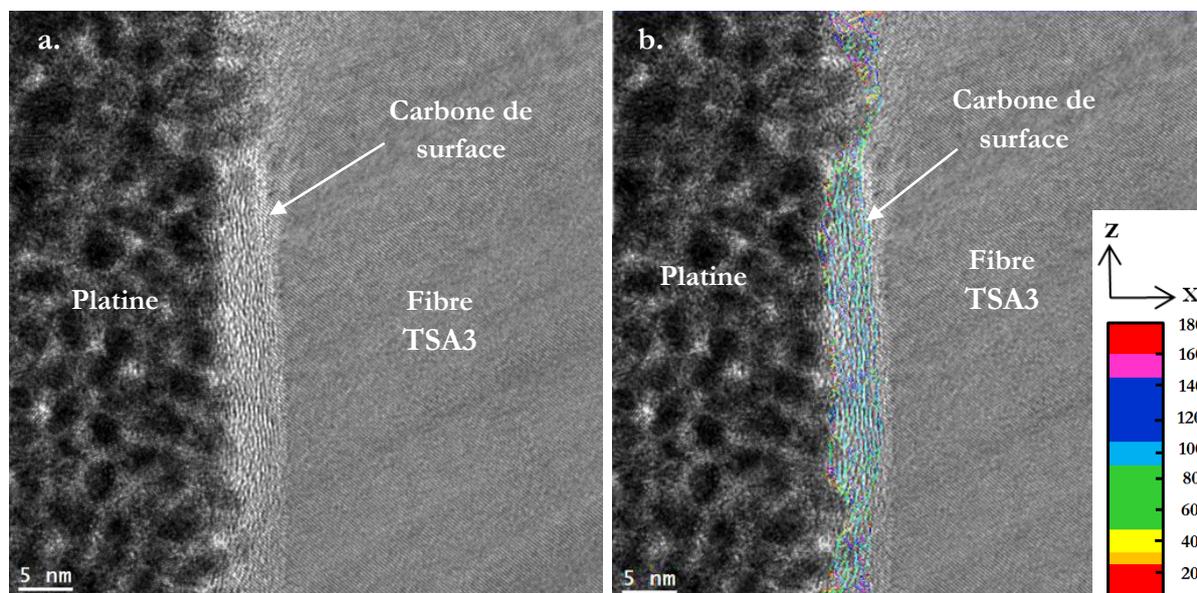


Figure IV.13 - Clichés METHR initial (a.) et avec les orientations locales (b.) de la surface des fibres TSA3 (amincissement par Ion Slicer dans le sens transversal des fibres)

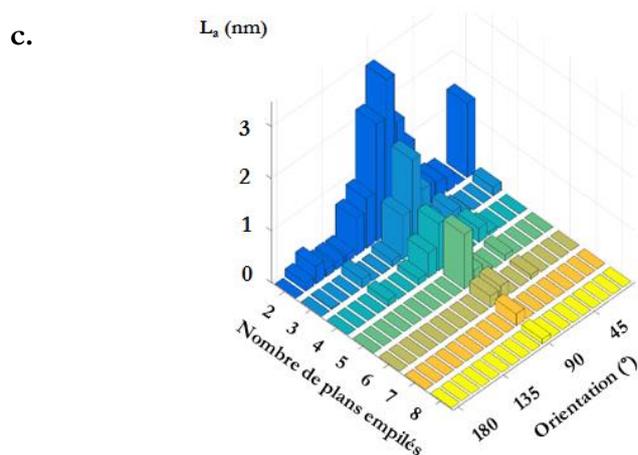


Figure IV.13 - Histogramme de la longueur latérale ( $L_a$ ) des USB du carbone de surface des fibres TSA3 (en nm) par rapport au nombre de plans empilés au sein de ces USB et à leur orientation (c.)

D'après les observations effectuées au MET, les plans de pyrocarbone sont orientés préférentiellement lorsqu'ils sont déposés sur le carbone turbostratique de surface des fibres, et cela sur toute l'épaisseur de l'interphase (figure IV.14 a.). Après traitement de l'image MET (figure IV.14 b.), il est observé que les plans du PyC et ceux du carbone de surface de fibre, représentés en rouges ou violets, sont parallèles à l'axe de la fibre (à  $160^\circ - 180^\circ$  par rapport à l'axe x). Quelques plans sont imagés en vert, soit perpendiculaires à la surface des fibres. Néanmoins, il s'agit certainement d'un artéfact dans le traitement du contraste. L'interphase PyC présente alors une organisation microstructurale plus importante lorsqu'elle est déposée sur une fibre TSA3 en comparaison à sur une fibre HNS. D'après la figure IV.14 c., les empilements des plans carbonés de l'interface fibre TSA3/PyC sont composés d'un nombre de 7 plans maximum, valeur plus élevée que celle du nombre de plans composant l'interface PyC/surface de fibres HNS. Ces empilements présentent aussi une longueur latérale maximale plus importante de 9 nm.

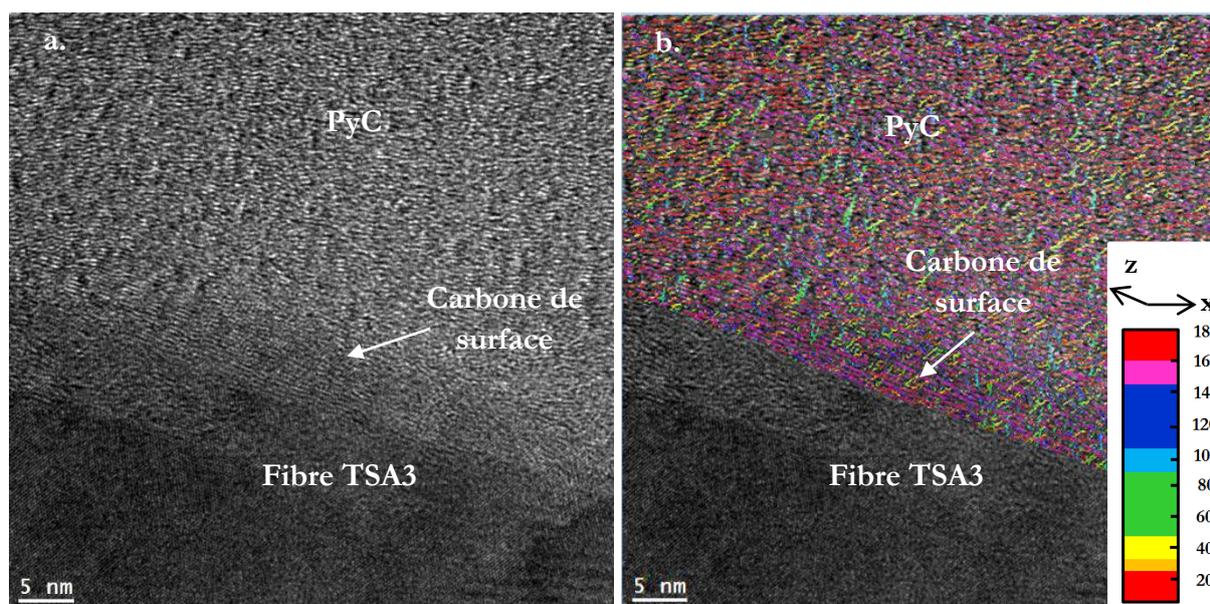
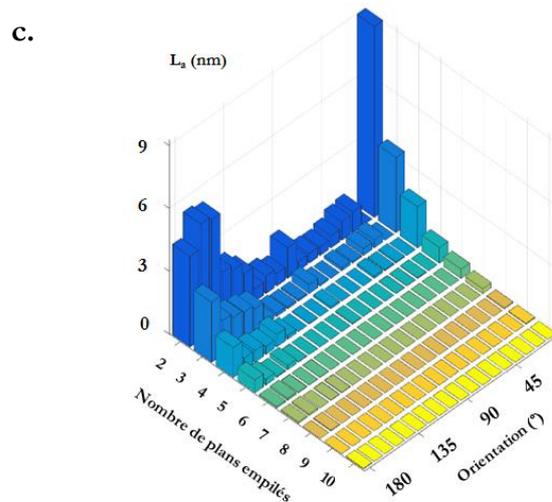


Figure IV.14 - Clichés METHR initial (a.) et avec les orientations locales (b.) d'une couche de PyC déposée sur le carbone de surface d'une fibre TSA3 (amincissement par Ion Slicer dans le sens transversal des fibres)



*Figure IV.14 - Histogramme de la longueur latérale ( $L_a$ ) des USB de l'interface fibre TSA3/PyC (en nm) par rapport au nombre de plans empilés au sein de ces USB et à leur orientation (c.)*

### 3.2 Composites TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC

La couche de carbone organisé est toujours identifiée en surface des fibres TSA3 du composite TSA3/SiC (figure IV.15 a.). Par ailleurs, il est à nouveau constaté que ce carbone turbostratique croît selon des plans privilégiés par rapport aux facettes  $\{111\}$  de SiC. Au sein des composites TSA3/PyC/SiC, les plans de l'interphase de pyrocarbone semblent très organisés et croître parallèlement à la surface de la fibre en continuité du carbone turbostratique. Il est ainsi difficile de localiser la frontière entre ces deux types de carbone (figure IV.15 b.). Le carbone de surface de fibre sert de germe pour la croissance du PyC. Les plans de l'interphase gardent la même orientation même lorsqu'elle croît directement sur un grain de SiC de la même manière que pour les fibres TSA3 revêtues de PyC. En figures IV.15 c. et d., l'histogramme fait état, à l'interface du composite, d'unités structurales de base plus longues avec une longueur latérale maximale pouvant atteindre plus de 12 nm et plus hautes, étant composées d'au moins une vingtaine de plans empilés.

Au cours de ces observations effectuées par MET, aucune décohésion n'a été détectée à l'interface F/M des composites TSA3/SiC et des composites TSA3/PyC/SiC. Les contraintes résiduelles d'origine thermique ont été évaluées (figure IV.16). Il apparaît que les résultats concernant la distribution de ces contraintes sont les mêmes que pour les composites renforcés par les fibres HNS. Les contraintes exercées sur les fibres TSA3 et la matrice SiC sont inférieures à 50 MPa. Pour l'interphase PyC, les contraintes dans les sens circonférentiel et axial atteignent 150 MPa mais leur effet est compensé de la même manière que dans le composite HNS/PyC/SiC. Les composites renforcés par les fibres TSA3 ne subissent donc pas de pré-endommagement lors de leur refroidissement. Bien que la distribution des contraintes résiduelles soit proche pour les deux composites SiC/PyC/SiC de l'étude, à contrainte équivalente, l'interface F/M de ceux renforcés par les fibres TSA3 n'est pas pré-fissurée, alors que les composites renforcés par les fibres HNS présentent de fréquentes décohésions interfaciales. Les résultats obtenus entre les composites SiC/SiC sont proches car le modèle considère une liaison parfaite entre les constituants. La nature des liaisons est donc un paramètre absent de ce modèle

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

analytique. Or, c'est justement la liaison qui diffère. Les liaisons interfaciales des composites renforcés par les fibres HNS sont plus faibles que celles des composites renforcés par les fibres TSA3<sup>[13]</sup>.

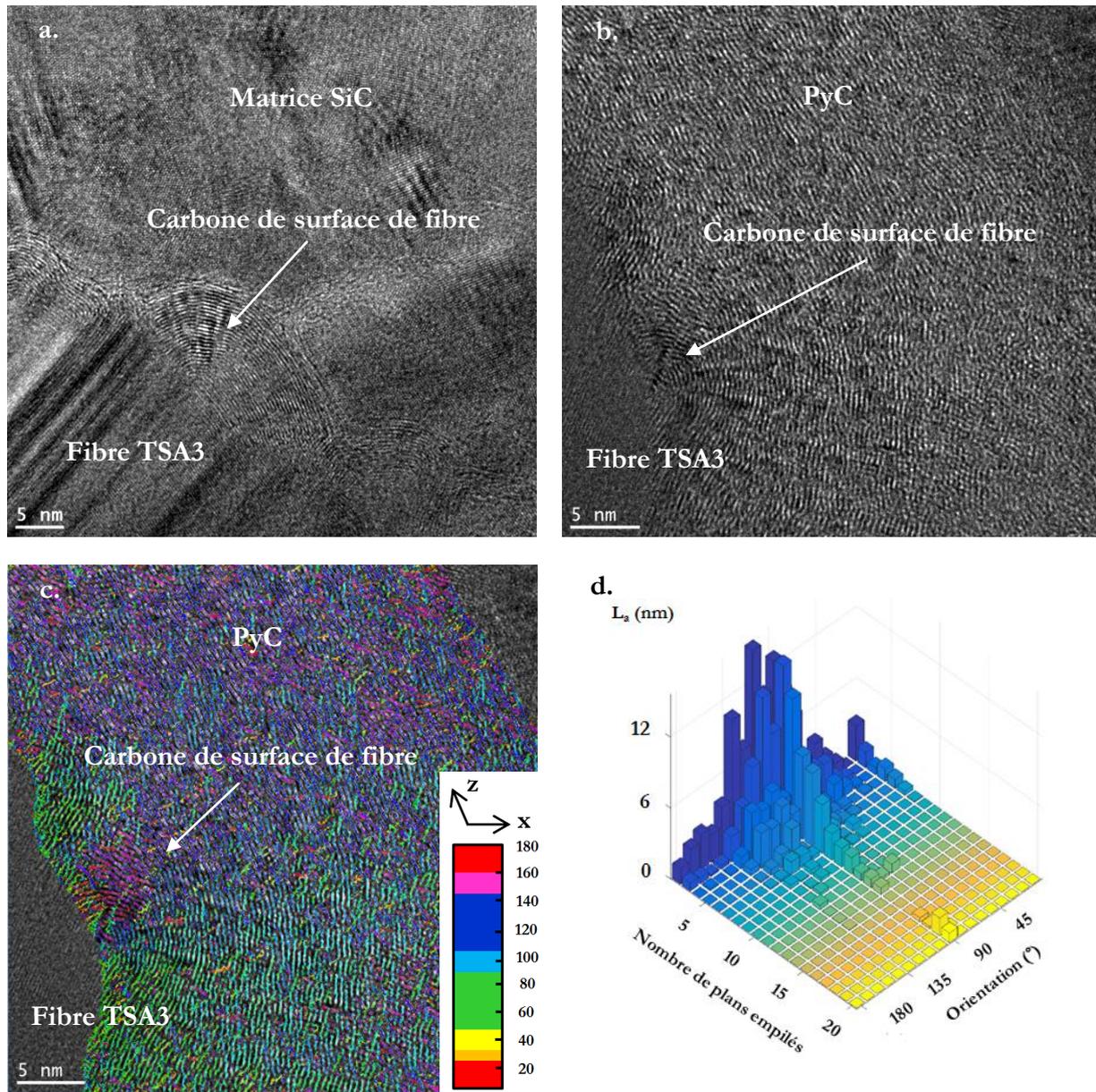


Figure IV.15 - Clichés METHR de l'interface F/M du composite TSA3/SiC (a.) et du composite TSA3/PyC/SiC (initial en b. et avec les orientations locales en c.) (amincissement par Ion Slicer dans le sens longitudinal des fibres); histogramme de la longueur latérale ( $L_a$ ) des USB de l'interface du composite TSA3/PyC/SiC (en nm) par rapport au nombre de plans empilés au sein de ces USB et à leur orientation (d.)

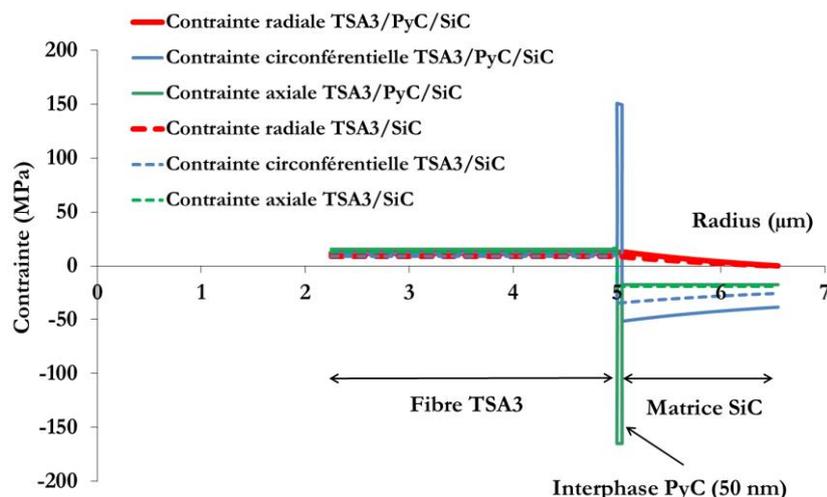


Figure IV.16 - Distribution des contraintes résiduelles d'origine thermique (radiales, circonférentielles et axiales) au sein des composites TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC

#### 4. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE DES INTERPHASES CARBONÉES AU SEIN DES COMPOSITES RENFORCÉS PAR LES FIBRES T300 et T300THT

Le traitement thermique des fibres T300 entraîne une évolution de la chimie et de la structure de leur extrême surface. Les modifications des caractéristiques de surface de ces fibres de carbone pourraient influencer l'organisation microstructurale des interphases carbonées des composites C/SiC et donc leur couplage F/M. Par cette étude, une meilleure compréhension des mécanismes d'interactions entre le pyrocarbone et les fibres de carbone est espérée.

Le chapitre précédent a montré que le lien entre les composites C/SiC et SiC/SiC était difficile à établir. En effet, le carbone de surface des deux fibres SiC ne présente pas les mêmes caractéristiques microstructurales et chimiques (liaisons dans lesquelles le carbone est engagé) que celui des fibres T300. Pourtant, une corrélation entre l'extrême surface des fibres TSA3 et celle des fibres de carbone pourrait être effectuée. L'organisation et les paramètres microstructuraux de leurs plans de graphène sembleraient être du même ordre de grandeur que ceux des plans du carbone turbostratique de surface des fibres TSA3.

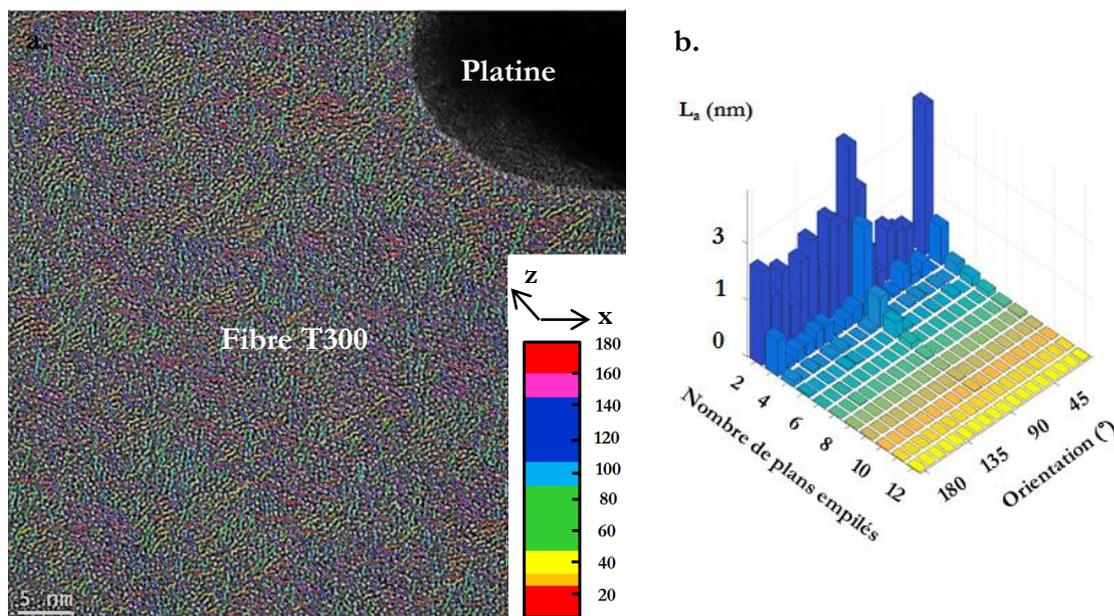
##### 4.1 Fibres T300 et T300THT revêtues de pyrocarbone

Il a été vu, au cours du chapitre III §4.3.2, qu'après traitement thermique des fibres T300, le degré d'organisation du carbone qui les compose change. Cette réorganisation correspond à l'intégration des USB isolées et désorientées ainsi qu'à l'extension du nombre de plan de carbone. Cela est accompagné par la formation de nano-pores et la réduction de la distance inter-réticulaire<sup>[14]</sup>. Les figures III.26 a. et b. du chapitre III §4.3.2 représentent respectivement la surface d'une fibre T300 et d'une fibre T300THT en coupe transversale. Elles ont été traitées par morphologie mathématique et comparées entre elles (figures IV.17 a. et c.). Ces clichés mettent en évidence l'évolution et la différence des paramètres microstructuraux précédemment citées entre les fibres

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

de carbone étudiées. De plus, l'obtention des histogrammes bivariés offrent des informations supplémentaires, rejoignant l'interprétation des résultats obtenus par l'observation des images MET. Ces graphiques aident aussi à mieux comparer qualitativement la structure des fibres T300 et T300THT (figures IV.17 b. et d.). En effet, il est remarqué que les empilements des plans de graphène de la fibre T300 ne présentent pas d'orientations privilégiées au contraire de la fibre T300THT. Les plans de la fibre T300THT sont préférentiellement orientés entre  $90^\circ$  et  $135^\circ$  (par rapport à l'axe de base pour le traitement d'images). Ces données révèlent que ces plans ne suivent pas forcément la surface de la fibre mais que l'organisation microstructurale au sein de ces fibres est plus importante qu'au sein des fibres T300. Les paramètres microstructuraux des unités structurales de base (USB) entre ces fibres de carbone diffèrent. Les USB des fibres T300THT sont constitués d'un nombre de plans plus importants (jusqu'à 9 plans) que pour les fibres T300 (jusqu'à 7 plans). La longueur latérale des USB changent aussi passant de 2 nm pour la plupart des empilements des fibres T300 à 3 nm pour les fibres T300THT. L'interprétation de ces données obtenues par traitement d'images METHR rejoint ce qui a déjà été observé dans la littérature [4][15][16][17].

Les différences concernant la structure des premiers plans de l'extrême surface entre les fibres T300 et T300THT est difficile à analyser. Pourtant, d'après X. Bertran [18], la rugosité de la surface diminue entre  $1400$  et  $2200^\circ\text{C}$  du fait du « déplissement des feuillets de graphènes superficiels ». Après traitement thermique, l'évolution de la chimie de surface et de la structure interne de la fibre, avec l'apparition des nano-porosités, semble être encore plus importante que celle de la structure d'extrême surface des fibres. Ces caractéristiques des fibres T300THT pourraient jouer un rôle plus conséquent sur l'amélioration du comportement mécanique des composites renforcés par ces fibres.



*Figure IV.17 – Image METHR avec orientation locale des plans de la surface d'une fibre T300 (a.) observée dans le sens transversal (coupe FIB) ; histogramme bivarié de la longueur latérale ( $L_a$ ) des USB de la surface de la fibre T300 (b.) (en nm) par rapport au nombre de plans empilés au sein de ces USB et à leur orientation*

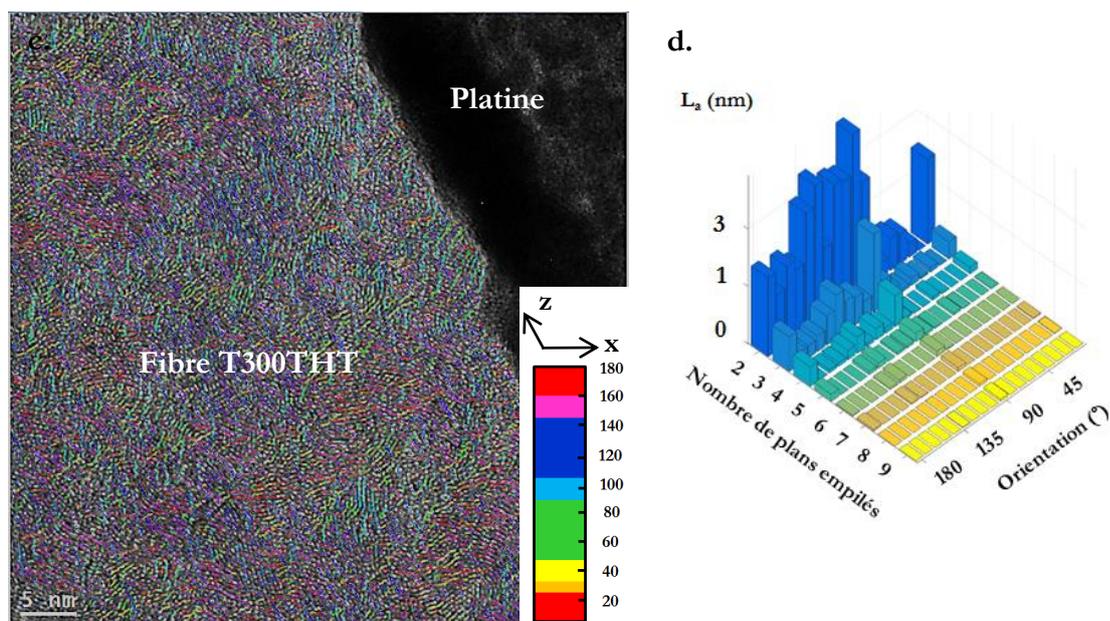


Figure IV.17 – Image METHR avec orientation locale des plans de la surface d'une fibre T300THT (c.) observée dans le sens transversal (coupe FIB) ; histogramme bivarié de la longueur latérale ( $L_a$ ) des USB de la surface de la fibre T300THT (d.) (en nm) par rapport au nombre de plans empilés au sein de ces USB et à leur orientation

Par la suite, les fibres T300 et T300THT sont revêtues de PyC (figures IV.18 a. et c.). Les fibres T300 et T300THT possèdent une structure turbostratique proche de celle du pyrocarbone. Les plans du pyrocarbone (verts et bleus clair, couleurs associées à une orientation comprise entre 60 et 100° par rapport à l'axe de référence) semblent parallèles à la surface de ces deux fibres sachant que l'axe de référence permettant le traitement des images est perpendiculaire à la surface des fibres sur les figures IV.18.

D'après les figures IV.18 b. et d., il est remarqué notamment que les empilements de l'extrême surface des fibres T300THT sont parallèles aux premiers plans du PyC. La longueur latérale des USB et le nombre de plans carbonés composant ces empilements à l'interface PyC/fibre T300THT présentent aussi des valeurs plus importantes que celles des empilements à l'interface PyC/fibre T300, allant jusqu'à plus de 4,5 nm et 7 plans de graphène respectivement pour l'interface PyC/fibre T300 et jusqu'à plus de 6 nm et 10 plans de graphène pour l'interface PyC/fibre T300THT.

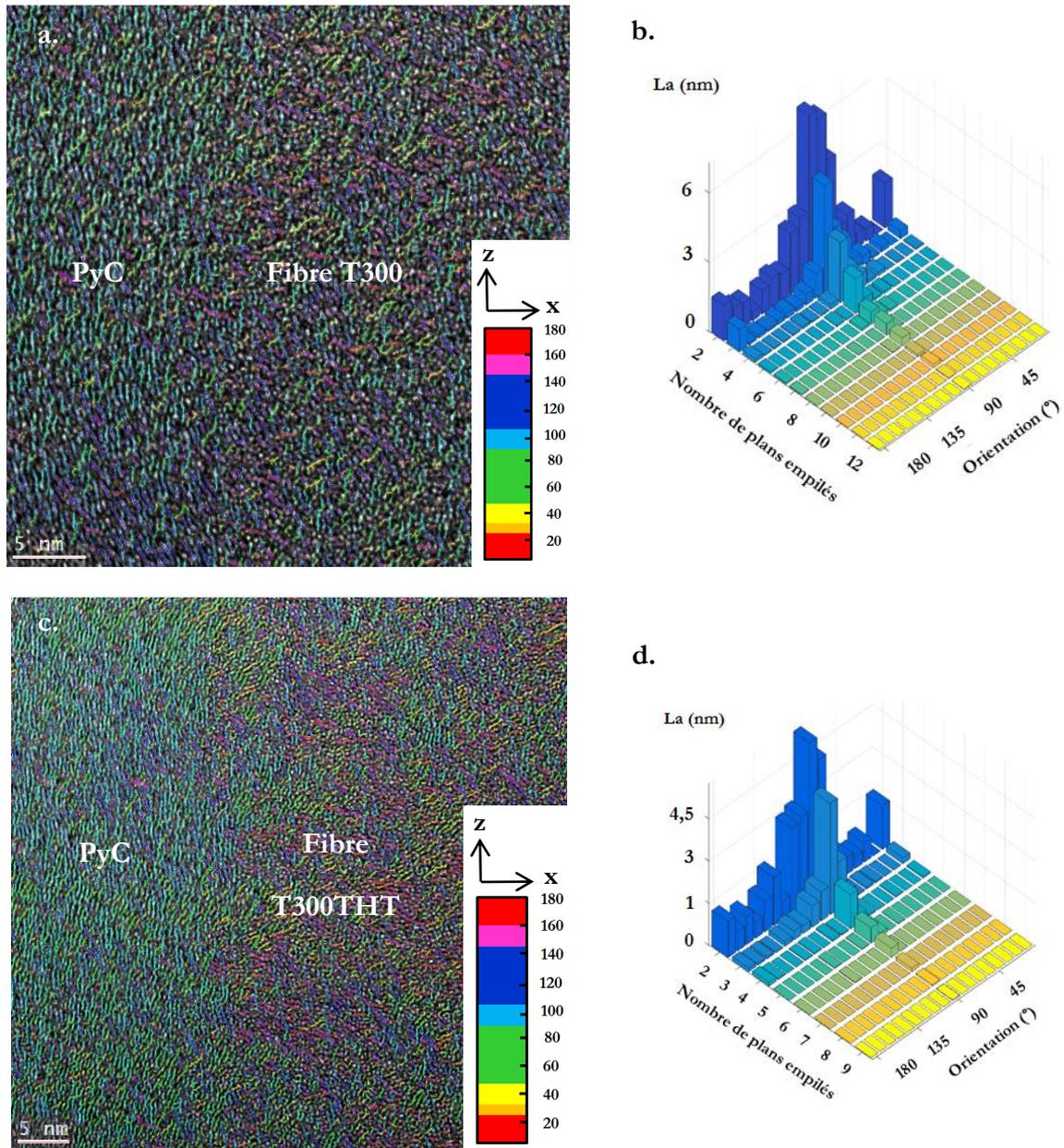
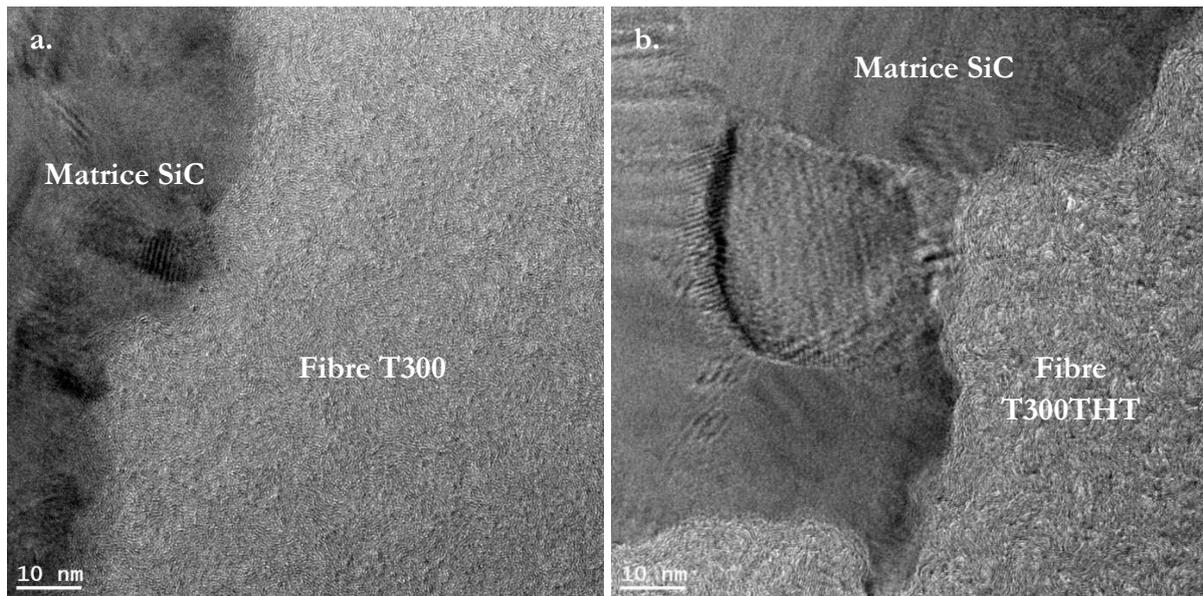


Figure IV.18 – Image METHR de la surface d'une fibre T300 revêtue de PyC (a.) et de la surface d'une fibre T300 THT revêtue de PyC (c.), dans le sens transversal (coupe FIB), avec les orientations locales des plans et leurs histogrammes bivariés associés (respectivement b. et d.) (en nm) en fonction du nombre de plans empilés et de leur orientation

#### 4.2 Composites T300/SiC et T300THT/SiC

Les clichés METHR de l'interface F/M des composite T300/SiC et de celle du composite T300THT/SiC sont représentés en figures IV.19 a. et b. Le degré élevé d'organisation du carbone d'extrême surface des fibres T300THT a ainsi été mise en évidence.



*Figure IV.19 - Clichés METHR de l'interface F/M des composites T300/SiC (a.) et T300THT/SiC (b.) en coupe transversale (amincissement par Ion Slicer)*

Plusieurs études antérieures <sup>[6][19]</sup> ont montré que le refroidissement en fin d'élaboration par CVI des composites à matrice SiC renforcés par des fibres de carbone, induit une grande densité de fissures du fait des disparités des coefficients de dilatation thermique des fibres T300 ou T300THT avec la matrice. La distribution de ces contraintes axiales, radiales et circonférentielles est évaluée pour les composites T300/SiC et T300THT/SiC en employant le même modèle que précédemment. Cette distribution semble similaire à celle observée dans la littérature pour les composite C/SiC <sup>[20]</sup> (figure IV.20). Les résultats indiquent la présence de très importantes (supérieures à 300 MPa) contraintes résiduelles axiales de tension dans la matrice et de compression dans les fibres T300 et T300THT, ce qui n'était pas le cas pour les fibres SiC <sup>[13][21]</sup>. Les contraintes radiales et circonférentielles sont, quant à elles, faibles et donc de même ordre de grandeur que celles observées pour les fibres SiC. Les contraintes résiduelles, notamment axiales, sont légèrement plus importantes au sein des fibres et de la matrice pour les composites renforcés par les fibres T300THT du fait de la réorganisation microstructurale de ces dernières, qui impacte la rigidité et le coefficient de dilatation.

Les contraintes résiduelles axiales au sein de la matrice SiC des composites T300/SiC et T300THT/SiC étant supérieures à la contrainte à rupture d'une matrice SiC élaborée par voie CVI (> 300 MPa), des fissures matricielles vont être générées dans les composites C/SiC. Il peut également être envisagé que la présence de forces plus importantes pour les composites à renfort T300THT génère un nombre de fissure plus important que pour les composites T300/SiC.

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

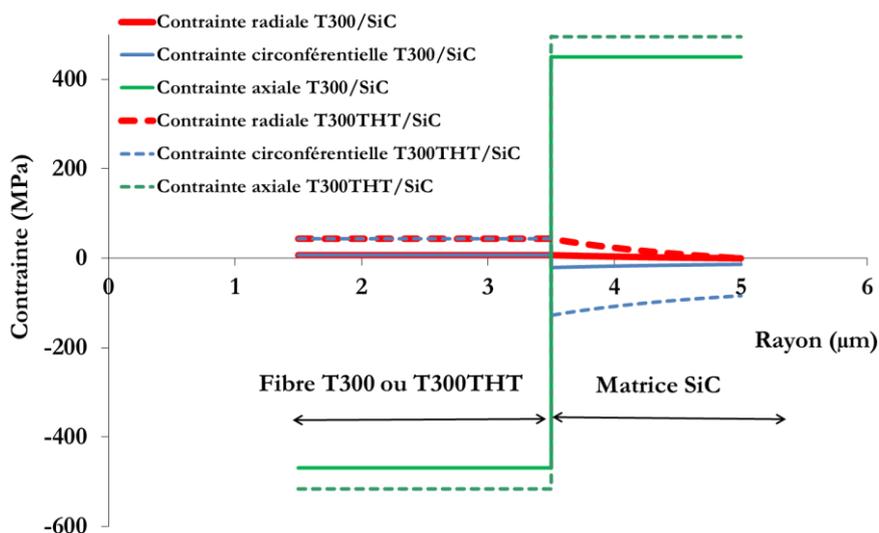


Figure IV.20 - Distribution des contraintes résiduelles d'origine thermique (radiales, circonférentielles et axiales) au sein des composites T300/SiC et T300THT/SiC

Pour les composites T300/SiC, la propagation des fissures matricielles entraîne localement la présence de décohésions interfaciales entre les fibres T300 et la matrice SiC (figures IV.21 a. et b.). Les contraintes axiales en compression dans la fibre s'opposent à la propagation des fissures dans la fibre mais affectent l'interface. Ces décohésions apparaissent aussi au sein de l'interface des composites T300THT/SiC, lors de leur refroidissement. Cependant, les mécanismes amenant à cet endommagement diffèrent en fonction des régions interfaciales pour les échantillons renforcés par les fibres T300THT.

Une région faiblement organisée au sein de la zone de décohésion entre les fibres T300THT et la matrice a été mise en évidence (figure IV.21 c.), présentant des variations de densité. Sous l'effet des contraintes mécaniques, les liaisons entre les plans de graphène de l'extrême surface de la fibre et de la matrice semblent se rompre de façon hétérogène. Certaines régions, plus sombres donc plus épaisses, paraissent avoir été moins déformées <sup>[22][23][24]</sup>. Les liaisons entre les fibres T300THT et la matrice semblent fortes car une décohésion franche n'est pas obtenue dans ces régions, contrairement à ce qui a pu être observé sur les composites T300/SiC. Par ailleurs, il a aussi été remarqué que la décohésion peut s'effectuer dans les dix premiers nanomètres sous la surface des fibres (figure IV.21 d.). La présence de nanoporosités au sein de ces fibres pourrait jouer un rôle important dans les mécanismes d'endommagement de ces composites. Les fissures se propageraient préférentiellement sous la surface fragilisée par ces porosités et jouant le rôle de fusible mécanique, plutôt qu'à l'interface T300THT/SiC. Ceci expliquerait pourquoi ces régions superficielles de la fibre, restant liée à la matrice, n'ont pas été observées dans le composite T300/SiC.

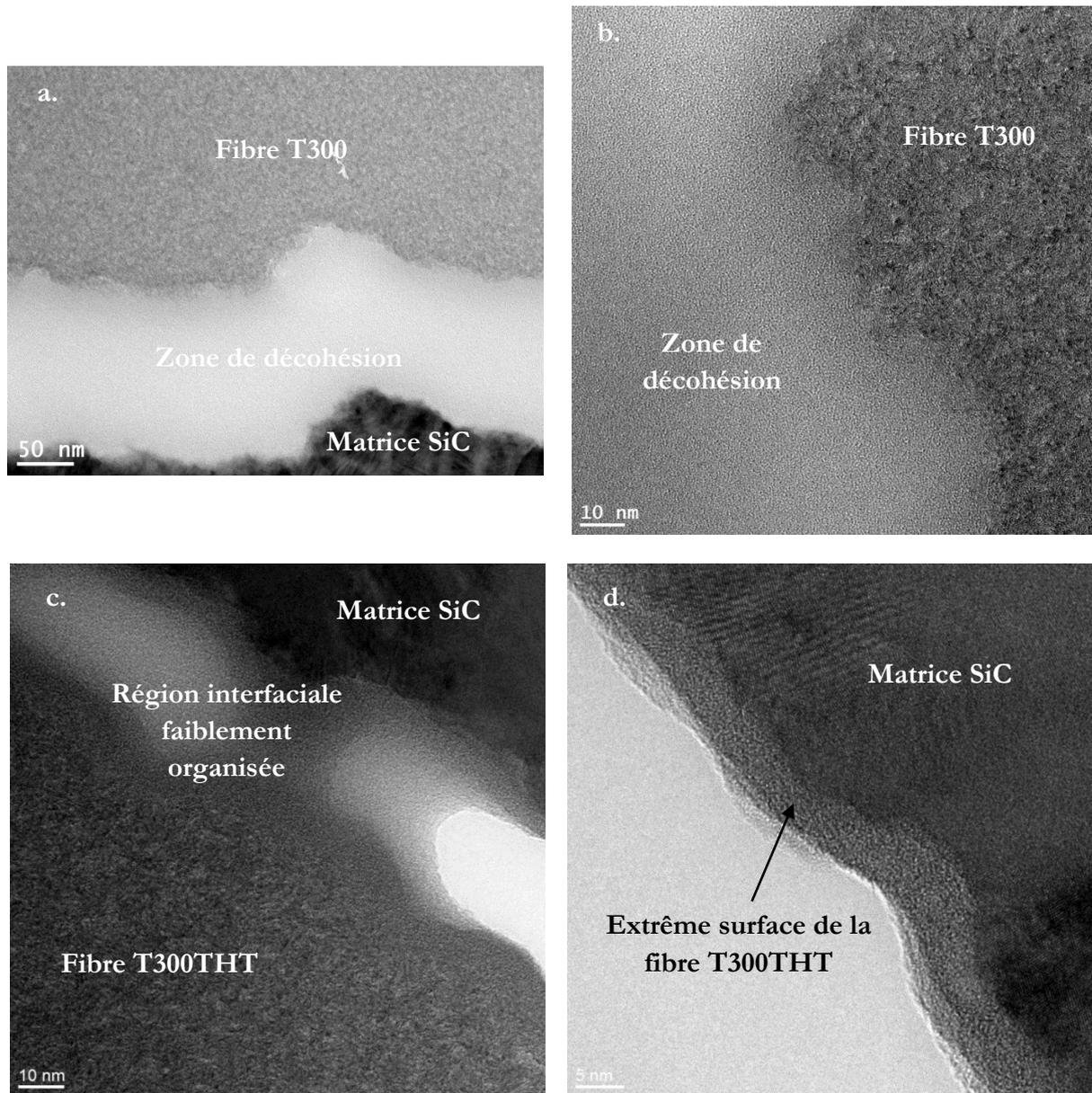


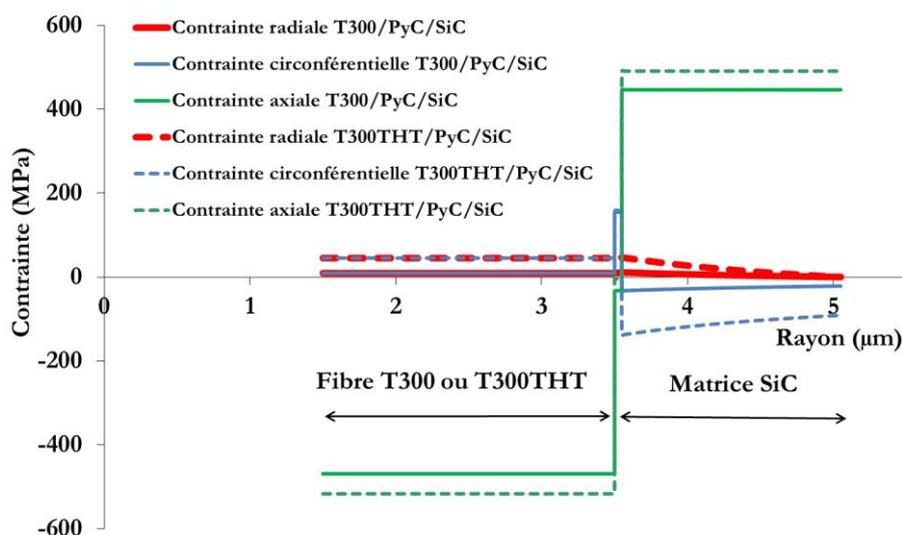
Figure IV.21 - Clichés MET en champ clair (a.) et METHR de l'interface F/M du composite T300/SiC après fabrication (b.) et de l'interface du composites T300THT/SiC après décohésion (c. et d.) (amincissement par Ion Slicer dans le sens transversal des fibres)

### 4.3 Composites T300/PyC/SiC et T300THT/PyC/SiC

L'étude de la distribution des contraintes d'origine thermique est aussi menée pour les composites T300/PyC/SiC et T300THT/PyC/SiC pour appréhender les modifications éventuelles apportées par le PyC sur les niveaux évalués dans les composites sans interphase. Les composites avec PyC présentent aussi de fortes contraintes axiales de tension au sein de la matrice SiC et de compression au sein des fibres T300 et T300THT. Ces contraintes conduisent à la fissuration des matériaux, au vu de leur intensité. De même, comme pour les composites C/SiC sans interphase PyC, les contraintes radiales et circonférentielles des composites C/PyC/SiC sont faibles.

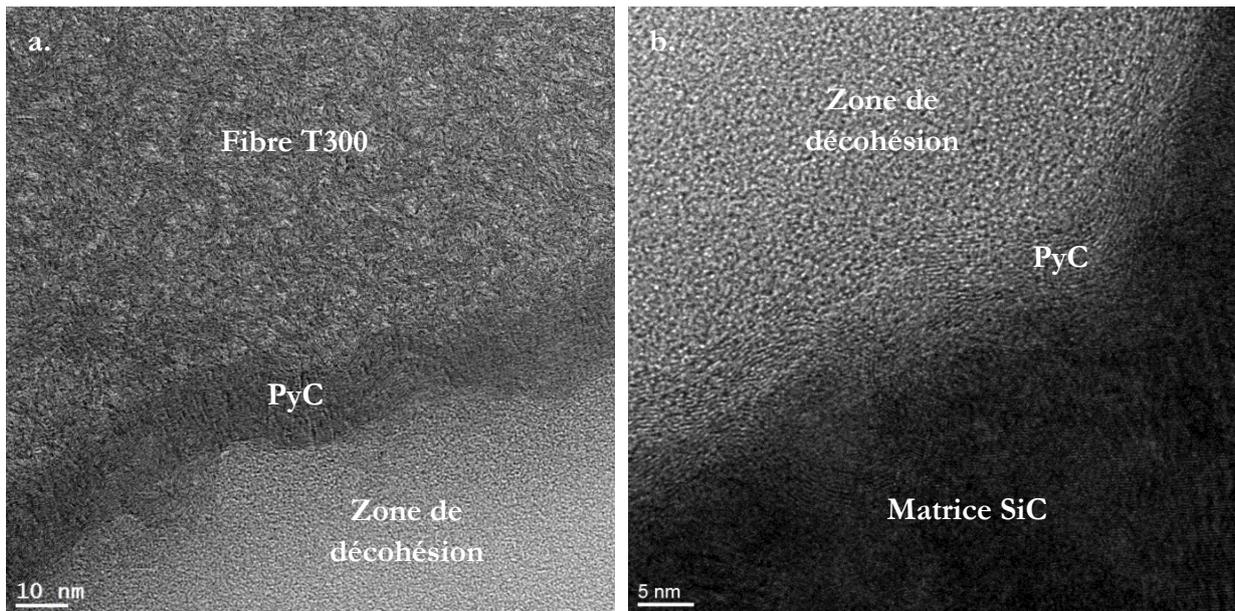
## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

Sur la figure IV.22, les contraintes sont représentées pour pouvoir les comparer au sein des composites C/SiC et C/PyC/SiC. D'après les résultats obtenus, contre toute attente, aucune évolution des contraintes n'est remarquée en présence d'une interphase de PyC que ce soit pour les composites renforcés par les fibres T300 ou par les fibres T300THT. Les contraintes résiduelles à l'interphase sont faibles. Par contre, celles-ci sont amplifiées lorsque les fibres traitées thermiquement font office de renfort. Les contraintes résiduelles thermiques sont plus importantes au sein des composites T300THT/SiC et T300THT/PyC/SiC que dans les composites T300/SiC et T300/PyC/SiC. Le traitement thermique des fibres doit jouer un rôle plus important sur la pré-fissuration des composites que la présence de l'interphase de PyC.



*Figure IV.22 - Distribution des contraintes résiduelles axiales, radiales et circonférentielles d'origine thermique au sein des composites T300/SiC, T300/PyC/SiC, T300THT/SiC et T300THT/PyC/SiC*

Des zones de décohésion sont également observées à l'interface F/M et plus particulièrement au sein de l'interphase de PyC pour les composites T300/PyC/SiC (figure IV.23 a.). Les liaisons interfaciales sont très fortes entre la fibre et le PyC. D'après le chapitre III §4.3.1, la surface des fibres T300, riche en carbone  $sp^2$ , est constituée d'un grand nombre de carbone de bords de plan et de liaisons carbone-oxygène qui favoriseraient l'adhésion chimique à l'interphase fibre/PyC. De plus, les propriétés thermomécaniques du PyC sont proches de celles des fibres de carbone alors qu'elles diffèrent de celles de la matrice SiC. L'intensité du couplage fibre/PyC étant très forte, la fissuration se reporte au sein de l'interphase carbonée. Une partie du PyC reste encore liée à la matrice SiC du fait du fort couplage entre l'interphase et la matrice (figure IV.23 b.). D'après ces observations, il est avéré que l'interphase de PyC est donc fortement endommagée par la pré-fissuration du composite.



*Figure IV.23 - Clichés METHR du composite T300/PyC/SiC après rupture dans l'interphase PyC côté fibre (a.) et côté matrice (b.) en coupe transversale (amincissement Ion Slicer)*

Pour le composite T300THT/PyC/SiC, la décohésion interfaciale ne s'effectue pas dans la même région que celle du composite T300/PyC/SiC. Celle-ci apparaît au niveau de l'interface PyC/T300THT ou sous la surface de la fibre. L'identification précise de la frontière fibre/PyC sur les clichés METHR de la figure IV.24 n'est pas aisée. Les mécanismes de décohésion sont semblables à ceux observés pour le composite T300THT/SiC. Une zone de décohésion (région faiblement organisée avec variation de densité) est présente entre les fibres T300THT et l'interphase de PyC. Comme annoncé au cours de l'étude du composite T300THT/SiC, les liaisons interfaciales semblent rompues dans cette région (figure IV.24 b.).

Après fissuration du composite T300THT/PyC/SiC lors de son refroidissement, l'interphase PyC reste liée à la matrice SiC et non aux fibres. Nous faisons l'hypothèse que la décohésion interfaciale induite par les contraintes d'origine thermiques se déplace dans la région superficielle de la fibre T300THT fragilisée. L'extrême surface de la fibre resterait alors liée aux premiers plans de l'interphase, comme l'était la matrice SiC à la surface de ces fibres au sein du composite T300THT/SiC. L'impact de cette région faiblement organisée entre le PyC et les fibres sur la tolérance à l'endommagement de ce matériau sera abordé dans le chapitre suivant.

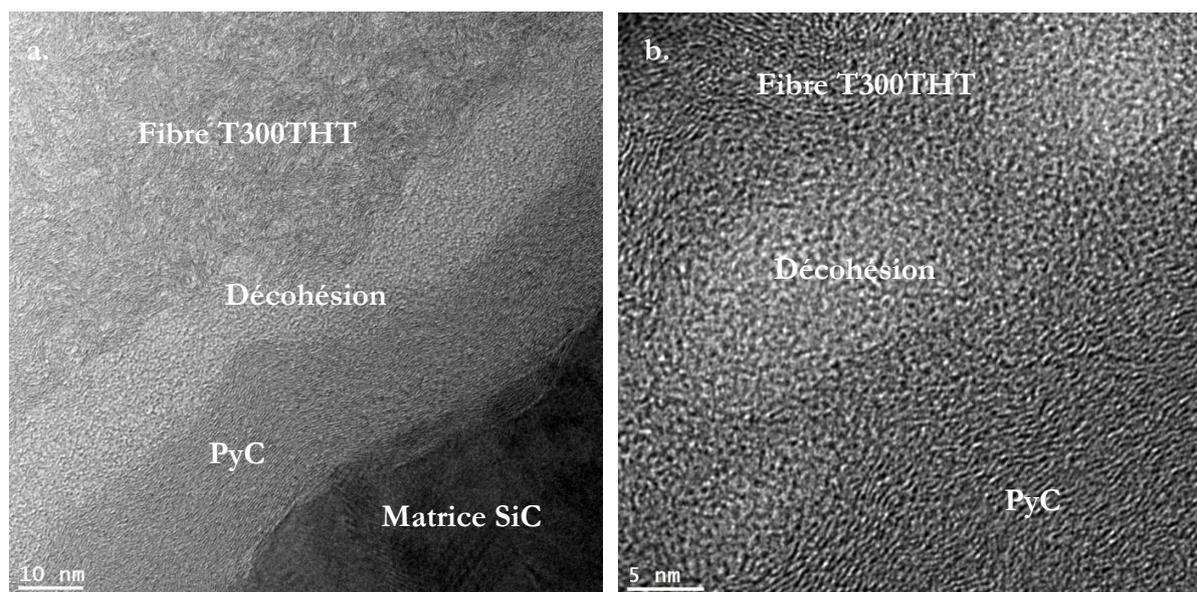


Figure IV.24 - Clichés METHR de la décohésion interfaciale des composites T300THT/PyC/SiC (a. et b.) en coupe transversal (amincissement Ion Slicer)

### 5. DISCUSSION GÉNÉRALE

D'après le chapitre III §1.3.2, la structure et la chimie du carbone de surface des fibres SiC et carbone sont différentes de par leur origine distincte. Le carbone de surface des fibres HNS provenant essentiellement de l'étape de désensimage est faiblement organisé et riche en liaisons carbone-carbone hybridés  $sp^2$  mais aussi  $sp^3$ . Celui des fibres TSA3, composé de plans carbonés de type turbostratique, est organisé avec une composante  $sp^2$  plus importante et provient de la composition et de la microstructure même de la fibre incluant du carbone en excès. La surface des fibres T300, quant à elle, est constituée d'USB dont l'organisation microstructurale évolue suite à un traitement thermique à 1600°C. D'après l'analyse par spectroscopie de photoélectrons, les liaisons carbone-azote diminuent permettant le regroupement des USB suite à ce traitement. Cependant, la surface des fibres T300THT présente toujours des liaisons carbone-carbone (essentiellement hybridés  $sp^2$ ) et carbone-oxygène favorisant leur réactivité.

Selon E. Bouchar <sup>[25][26]</sup>, le pyrocarbone hautement anisotrope déposé sur une fibre de carbone est lié aux fibres par des liaisons faibles de type Van der Waals. Les espèces gazeuses, arrivant sur le substrat par CVI, se déposent sous forme de molécules de grandes tailles (molécules poly-aromatiques et liaisons  $\pi$ - $\pi$ ). L'adhésion des premières couches de ce pyrocarbone se ferait par physisorption. Le pyrocarbone croît ensuite par épitaxie favorisant la formation d'une couche quasi uniforme <sup>[27]</sup>.

Cependant, lorsque l'interphase PyC est déposée en surface des fibres, les paramètres microstructuraux des premiers plans de graphène du PyC, notamment concernant leur organisation microstructurale, peuvent être différents en fonction de la nature du substrat, i.e. du renfort. Cela pourrait influencer sur l'intensité du couplage F/M des composites SiC/SiC et C/SiC, et donc sur leur comportement mécanique. De plus, au cours de ce chapitre, une évaluation des contraintes résiduelles d'origine thermique induites lors de la fabrication des composites par CVI

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

a été réalisée. Celles-ci peuvent générer une pré-fissuration des matériaux et engendrer leur endommagement avant toute sollicitation mécanique. Ce dernier pourrait ainsi avoir un impact sur le comportement mécanique de ces composites

Pour les composites renforcés par les fibres HNS, les analyses MET et par morphologie mathématique ont montré que le carbone de surface est faiblement organisé. Ainsi, les premiers plans de PyC se déposent sur un carbone dont les unités structurales de base (USB) présentent une taille  $L_a$  et un nombre de plans empilés réduits, et orientés dans de multiples directions. Le PyC s'y dépose parallèlement à la surface des fibres. Cependant, il a été remarqué que les plans carbonés du PyC ne sont pas tous orientés parallèlement à la surface de fibre, notamment proche de l'interface. Cela pourrait être dû à l'influence des caractéristiques microstructurales du carbone de surface des fibres HNS. De plus, il a été observé la présence de décohésions interfaciales dans les composites HNS/PyC/SiC. Ces dernières sont certainement créées lors de la préparation de l'échantillon étant donné que les contraintes résiduelles sont faibles au sein de ces matériaux. Pour les mêmes méthodes de préparation, de telles décohésions n'ont pas été notées à l'interface TSA3/PyC qui présente pourtant des valeurs de contraintes résiduelles thermiques similaires à celles de l'interface HNS/PyC. Ce résultat impliquerait que les liaisons à l'interface HNS/PyC soient notablement plus faibles <sup>[28]</sup>. Cela pourrait favoriser la déviation des fissures matricielles à l'interface et amplifier le rôle de l'interphase de PyC du composite HNS/PyC/SiC. Pour le composite HNS/SiC, ces décohésions ont aussi été remarquées à leur interface <sup>[29][30]</sup>. Ces résultats mettent en évidence le fait que la présence du carbone faiblement organisé de surface de fibre a une forte influence sur le comportement des composites à base de renforts HNS.

Concernant les composites renforcés par les fibres TSA3, le carbone de surface de fibre est épitaxié sur les facettes {111} des grains SiC. Ce carbone est constitué d'unités structurales de base de dimensions et d'arrangement de plus grande longueur que celles du carbone de surface des fibres HNS. Il est parfois courbé dans sa croissance mais présente sur une longueur significative de plans parallèles à la surface de fibre. Les plans du pyrocarbone s'organisent préférentiellement selon l'orientation, cette fois-ci, du carbone de surface des fibres. La structure de ce carbone des fibres TSA3 joue le rôle de germe pour la croissance des premiers plans de graphène du PyC parallèlement à la surface. La couche de carbone de surface des fibres TSA3, étant discontinue, le PyC doit également se déposer directement sur les grains SiC. Dans ce cas, l'orientation du PyC garde celle du carbone de surface voisin. Comme dit précédemment, il est remarqué que les contraintes résiduelles d'origine thermique dans l'interphase du composite TSA3/PyC/SiC sont similaires à celles du composite HNS/PyC/SiC. Pourtant, aucune décohésion interfaciale n'est observée pour les composites renforcés par les fibres TSA3 avec ou sans interphase PyC. Ceci montre que le couplage F/M ou F/PyC des composites à base de renforts TSA3 est plus intense que celui des composites HNS <sup>[31][32]</sup>. Par cette étude, des différences importantes sont donc notées entre les paramètres microstructuraux des premiers plans de l'interphase carbonée déposés en surface des fibres pour les composites HNS/PyC/SiC et TSA3/PyC/SiC. L'organisation microstructurale du PyC et l'intensité du couplage F/M des composites dépendent de la structure et de la chimie du carbone de surface des fibres.

Afin d'appuyer ce raisonnement, les interfaces des composites renforcés par des fibres de carbone ont aussi été étudiées et observées au MET. Les unités structurales de base (USB) des fibres T300 sont orientées dans de multiples directions dans le sens transversal. Pourtant, les

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

premiers plans du PyC se déposent selon une direction privilégiée, celui de la surface de la fibre. Ces domaines ordonnés ont aussi une longueur latérale d'empilement et un nombre de plans carbonés empilés importants. La structure turbostratique des fibres T300 est proche de celle du pyrocarbone, favorisant l'orientation préférentielle du pyrocarbone, comme pour les composites renforcés par les fibres TSA3.

Les contraintes résiduelles d'origine thermique sont beaucoup plus élevées pour les composites C/SiC en comparaison à celles obtenus pour les composites SiC/SiC, en particulier dans la direction axiale. Une très faible influence de la présence d'une interphase PyC est notée. Il s'ensuit une fissuration matricielle. Les décohésions aux interfaces entre la matrice SiC et les fibres dans le composite T300/SiC et entre le PyC et la matrice pour le composite T300/PyC/SiC peuvent s'expliquer par le fait que les contraintes développées au sein de l'interphase sont faibles. Ainsi, la fibre étant en compression lors du refroidissement, phénomène défavorable à sa fissuration, les fissures matricielles auront tendance à être déviées à l'interface du composite. La chimie de surface des fibres T300 (liaisons pendantes C-O, liaisons de VDW, carbonés de bord de plan) favorise aussi son adhésion au PyC. De ce fait, l'intensité du couplage F/PyC est forte pour le composite T300/PyC/SiC. Néanmoins, un endommagement sévère de l'interphase de PyC est entraîné suite à cette pré-fissuration du matériau.

Après traitement thermique, la structure et la chimie de surface de la fibre de carbone évoluent avec un allongement des USB de la fibre T300THT, tout particulièrement à leur extrême surface. Lorsque le PyC se dépose en surface des fibres T300THT, l'orientation des empilements de l'extrême surface des fibres T300THT se transmet aux premiers plans du PyC. Les longueurs caractéristiques des USB de l'interphase sont plus importantes que celles du PyC recouvrant les fibres T300 et participent donc à l'obtention d'une meilleure organisation microstructurale de la région interfaciale entre les fibres T300THT et le PyC. Les contraintes longitudinales sont aussi plus importantes lorsque les composites sont renforcés par des fibres T300THT. De par leur réorganisation microstructurale lors de leur traitement, les propriétés thermomécaniques des fibres deviennent plus anisotropes. Les propriétés mécaniques des composites renforcés par les fibres T300 et T300THT seront comparées au chapitre suivant afin de savoir si cette évolution des caractéristiques microstructurales de l'interface de ces matériaux participent à celles de leurs propriétés mécaniques. Il est aussi avéré que la présence d'une interphase de PyC ne change en rien la distribution de ces contraintes au sein des fibres ou de la matrice, que ce soit pour le composite T300/PyC/SiC ou T300THT/PyC/SiC. Le rôle effectif de l'interphase sur le comportement mécanique en traction de ces composites sera analysé, au vu de sa faible implication sur la pré-fissuration de ces matériaux.

La localisation dans la zone interfaciale des décohésions induites par les contraintes résiduelles est différente de celle obtenues au sein des composites renforcés par les fibres T300. L'interface la plus faible du composite T300THT/PyC/SiC se situe entre le PyC et la surface des fibres. Les plans de graphène à cette interface se rompent, entraînant l'apparition d'une région faiblement organisée entre le PyC et les fibres. Une région comparable est également retrouvée à l'interface F/M des composites T300THT/SiC suite à la pré-fissuration du matériau. Pour les composites sans ou avec interphase, certaines fissures interfaciales sont déplacées sous la surface de la fibre. La forte réactivité de la surface d'une part et la présence de nano-pores dans la fibre traitée thermiquement d'autre part privilégieraient une propagation de fissure dans les premiers

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

nanomètres de la fibre. Le chapitre suivant permettra de savoir si, pour les composite T300THT/PyC/SiC, la décohésion sous sollicitation mécanique prend préférentiellement son origine entre la surface de la fibre et le PyC ou sous la surface de la fibre comme le suggère ce mécanisme.

### 6. CONCLUSION

La chimie, la composition et l'organisation de surface des fibres de SiC et de carbone sont différentes. Or, il est important de savoir si, lors de la fabrication du composite, l'interphase de PyC se dépose différemment en fonction de la surface des fibres et si les paramètres microstructuraux des premiers plans de cette interphase sont influencés par les paramètres de surface de ces fibres. Cette étude a permis d'appréhender le rôle que pourraient jouer les caractéristiques de surface de fibres sur l'intensité du couplage F/M et donc sur le comportement mécanique des composites qu'elles renforcent.

D'après le chapitre 3, la surface des fibres HNS est constituée de carbone faiblement organisé et celle des fibres TSA3 de carbone très organisé. Pour les composites à renforts TSA3, le pyrocarbone se forme préférentiellement sur le carbone organisé de surface de fibre. Les liaisons interfaciales PyC/carbone organisé sont plus fortes que les liaisons PyC/carbone faiblement organisé. Le carbone de surface des fibres TSA3 apporte une meilleure organisation microstructurale aux premiers feuillets de PyC. Cette organisation est plus difficile à obtenir en contact du carbone faiblement organisé des fibres HNS du fait de l'orientation mal définie des plans carbonés. De ce fait, plus l'organisation microstructurale des plans du pyrocarbone est grande sur le carbone de surface de fibres, plus l'intensité du couplage F/M du composite semble importante. Par conséquent, lors du refroidissement des composites SiC/SiC, les fortes contraintes résiduelles développées à l'interface amènent à une décohésion interfaciale pour le composite HNS/PyC/SiC contrairement au composite TSA3/PyC/SiC qui reste intègre.

Pour les composites renforcés par des fibres de carbone, le PyC se dépose aussi avec une orientation préférentielle sur les fibres T300 et T300THT. La fabrication de ces composites à matrice SiC conduit à de fortes contraintes résiduelles d'origine thermique. L'interphase de PyC semble avoir une faible influence sur la pré-fissuration de ces matériaux en comparaison de l'influence du traitement thermique des fibres. Elle pourrait alors jouer un rôle moins important dans le comportement mécanique des composites C/SiC que celui qu'elle joue dans les composites SiC/SiC. D'après les observations effectuées, les mécanismes des décohésions induites lors du refroidissement des composites sont influencés par les caractéristiques de surface des fibres et par leur évolution après traitement thermique. Pour le composite T300/PyC/SiC, l'interface la plus faible se trouve entre le PyC et la matrice. Un fort couplage fibre/PyC est alors remarqué pour ce matériau alors que la décohésion interfaciale du composite T300THT/PyC/SiC a lieu entre la fibre et le PyC ou sous la surface de la fibre. Une région fortement endommagée apparaît avec un carbone devenu faiblement organisé et présentant des variations d'épaisseur. Dans le chapitre suivant, le rôle de cette région sur le comportement mécanique des composites renforcés par les fibres T300THT sera analysé pour savoir s'il peut

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

être rapproché du rôle bénéfique de la surface carbonée des fibres HNS sur le comportement mécanique des composites.

### RÉFÉRENCES

- [1] A. Borocco, C. Fellah, J. Braun, M.-H. Berger, and P. Dokládál, “Morphological Characterization of Graphene Plans Stacking,” in *ISMM 2017*, 2017.
- [2] X. Bourrat A. Oberlin, J.C. Escalier, “Microtexture and structure of semi-cokes and cokes,” *Fuel*, vol. 65, pp. 1490-1500, 1986.
- [3] F. Varchon, “Manuscrit de thèse : Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium,” Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008.
- [4] M. Guigon, “Manuscrit de thèse : Relation entre la microtexture et les propriétés mécaniques et électriques des fibres de carbone ex-polyacrylonitrile,” Université de Technologie de Compiègne, 1985.
- [5] P. Le Coustumer, M. Monthieux, and A. Oberlin, “Understanding Nicalon® fibre,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 11, no. 2, pp. 95-103, 1993.
- [6] A. Michaux, C. Sauder, G. Camus, and R. Pailler, “Young’s modulus, thermal expansion coefficient and fracture behavior of selected Si–B–C based carbides in the 20–1200°C temperature range as derived from the behavior of carbon fiber reinforced microcomposites,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 12, pp. 3551-3560, 2007.
- [7] Q. Wu, L. Min, G. Yizhuo, W. Shaokai, and Z. Zuoguang, “Imaging the interphase of carbon fiber composites using transmission electron microscopy: Preparations by focused ion beam, ion beam etching, and ultramicrotomy,” *Chinese Journal of Aeronautics*, vol. 28, no. 5, pp.1529-1538, 2015.
- [8] C. Barrere, and F. Dal Maso, “Résines époxy réticulées par des polyamines: structure et propriétés,” *Revue de l'institut français du pétrole*, vol. 52, no. 3, pp. 317-335, 1997.
- [9] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, and D. Laub, “A Guide to Sample Preparation Methods for TEM in Materials Science and Biology,” *Microscopy and Analysis*, vol. 11, 2009.
- [10] M.-H. Berger, “Mémoire d'Habilitation à Diriger la Recherche : A la recherche de la fibre céramique idéale - Evolution microstructurale et comportement local : l'indispensable lien entre Procédé de fabrication et Propriétés macroscopiques,” Université Pierre et Marie Curie Sorbonne Universités, 2011.
- [11] J. Y. Yan, C. W. Chen, P. C. Fang, K. M. Yin, F. R. Chen, Y. Katoh, A. Kohyama, and J. J. Kai, “The investigation of crack mechanism for Tyranno-SA SiC/SiC composites with ESI method,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 329, pp. 513-517, 2004.
- [12] N. M. D. Brown, and H. X. You, “Tyranno (Si-Ti-CO) fibres,” *Journal of Materials Science*, vol. 28, no. 1, pp. 121-128, 1993.

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

- [13] E. Buet, C. Sauder, D. Sornin, S. Poissonnet, J.-N. Rouzaud, C. Vix-Guterl, “Influence of surface fibre properties and textural organization of a pyrocarbon interphase on the interfacial shear stress of SiC/SiC minicomposites reinforced with Hi-Nicalon S and Tyranno SA3 fibres”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 179–188, 2014.
- [14] S. Wu, L. Yunqi, G. Yicheng, R. Liping, P. Ke, and Y. Maozhong, “Surface structures of PAN-based carbon fibers and their influences on the interface formation and mechanical properties of carbon-carbon composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 90, pp. 480-488, 2016.
- [15] C. Sauder, “Manuscrit de thèse : Relation microstructure/propriétés à haute température dans les fibres et la matrice de carbone,” Université Bordeaux I, 2001.
- [16] C. Pradere and C. Sauder, “Transverse and longitudinal coefficient of thermal expansion of carbon fibers at high temperatures (300–2500K),” *Carbon*, vol. 46, no. 14, pp. 1874-1884, 2008.
- [17] C. Pradere, “Manuscrit de thèse : Caractérisation thermique et thermomécanique de fibres de carbone et céramique à très haute température,” Université de Bordeaux I, 2004.
- [18] X. Bertran, “Manuscrit de thèse : Comportement en milieu oxydant d'un composite carbone/carbone pour applications structurales entre 150 et 400°C dans l'aéronautique civile,” Université de Bordeaux I, 2013.
- [19] A. Michaux, “Manuscrit de thèse : Amélioration de la durée de vie de composites à matrice céramique à renforts carbone,” Université Bordeaux I, 2003.
- [20] C. Sauder, A. Brusson, and J. Lamon, “Influence of Interface Characteristics on the Mechanical Properties of Hi-Nicalon type-S or Tyranno-SA3 Fiber-Reinforced SiC/SiC Minicomposites,” *International Journal Of Applied Ceramic Technology*, vol. 7, no. 3, pp. 291-303, 2010.
- [21] E. Buet, C. Sauder, S. Poissonnet, P. Brender, R. Gadiou, and C. Vix-Guterl, “Influence of chemical and physical properties of the last generation of silicon carbide fibres on the mechanical behaviour of SiC/SiC composite,” *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 32, no. 3, pp. 547–557, 2012.
- [22] H.-S. Shim, R. H. Hurt, and N. Y. C. Yang, “A methodology for analysis of 002 lattice fringe images and its application to combustion-derived carbons,” *Carbon*, vol. 38, no. 1, pp. 29-45, 2000.
- [23] P. Pré, G. Huchet, D. Jeulin, J.-N. Rouzaud, M. Sennour, and A. Thorel, “A new approach to characterize the nanostructure of activated carbons from mathematical morphology applied to high resolution transmission electron microscopy images,” *Carbon*, vol. 52, pp. 239-258, 2013.
- [24] E. Brendlé and E. Papirer, “A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation 1. Method of evaluation,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 194, no. 1, pp. 207-216, 1997.

## CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES INTERPHASES CARBONÉES DES COMPOSITES

- [25] E. Bouchar, “Manuscrit de thèse : Etude par microscopie champ proche de la surface des fibres de carbone et de leur interface avec des matrices de pyrocarbone,” Université Bordeaux I, 1999.
- [26] E. Bouchar, J. Lavenac, J-C. Roux, Francis Langlais, and Pierre Delhaès, “Pyrocarbon deposits on a graphite surface observed by STM,” *Chemical Vapor Deposition*, vol. 7, no. 3, pp. 125-130, 2001.
- [27] J. Lavenac, “Manuscrit de thèse : CVD-CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane. Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure,” Université de Bordeaux I, 2000
- [28] H. Tian, H.-T. Liu, and H.-F. Cheng, “Mechanical and microwave dielectric properties of KD-I SiC f/SiC composites fabricated through precursor infiltration and pyrolysis,” *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, pp. 9009-9016, 2014.
- [29] S. Bertrand, R. Pailler, and Jacques Lamon. “Influence of Strong Fiber/Coating Interfaces on the Mechanical Behavior and Lifetime of Hi-Nicalon/(PyC/SiC) n/SiC Minicomposites,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 4, pp. 787-794, 2001.
- [30] M. Takeda, J. Sakamoto, A. Saeki, and H. Ichikawa, “Mechanical and Structural Analysis of Silicon Carbide Fiber Hi-Nicalon Type S,” In *Proceedings of the 20th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 17, no. 4, pp. 35-42, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [31] W. Yang, T. Noda, H. Araki, J. Yu, and A. Kohyama, “Mechanical properties of several advanced Tyranno-SA fiber-reinforced CVI-SiC matrix composites,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 345, no. 1, pp. 28-35, 2003.
- [32] S. Dong, Y. Katoh, and A. Kohyama, “Preparation of SiC/SiC Composites by Hot Pressing, Using Tyranno-SA Fiber as Reinforcement,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 1, pp. 26-32, 2003.



**CHAPITRE 5**

**INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M**  
**SUR LE COMPORTEMENT**  
**MECANIQUE DES COMPOSITES**  
**SIC/SIC et C/SIC**

## TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION .....	128
2. COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES COMPOSITES EN TRACTION.....	128
2.1 Comportement des composites renforcés par les fibres HNS .....	128
2.1.1 Traction monotone .....	128
2.1.2 Traction cyclée .....	131
2.1.3 Mécanismes d'endommagement à l'interface fibre/matrice .....	132
2.2 Comportement des composites renforcés par les fibres TSA3 .....	134
2.2.1 Traction monotone .....	134
2.2.2 Traction cyclée .....	136
2.2.3 Mécanismes d'endommagement à l'interface fibre/matrice .....	137
2.3 Comportement des composites renforcés par les fibres de carbone .....	139
2.3.1 Traction monotone .....	139
2.3.2 Traction cyclée .....	142
2.3.3 Mécanismes d'endommagement à l'interface fibre/matrice .....	144
3. COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES COMPOSITES SOUS SOLLICITATION EN CISAILLEMENT .....	145
3.1 Intensité du couplage fibre/matrice des minicomposites SiC/SiC .....	146
3.2 Mesure du couplage fibre/matrice des composites SiC/SiC .....	149
3.3 Mesure du couplage fibre/matrice des composites C/SiC.....	154
4. DISCUSSION GÉNÉRALE .....	156
5. CONCLUSION.....	158
RÉFÉRENCES .....	160

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DES COMPOSITES SIC/SIC ET C/SIC

### 1. INTRODUCTION

La chimie et l'environnement des atomes de carbone de surface des fibres SiC et de carbone influent sur le mode de croissance des premiers atomes de carbone déposés par CVI et déterminent les paramètres microstructuraux tels que l'orientation des premiers plans de l'interphase de pyrocarbone. Il a été observé au chapitre IV (voir §3.1) que le pyrocarbone est préférentiellement orienté lorsqu'il est déposé en surface de carbone fortement organisé, comme en surface des fibres TSA3. Au contraire, le carbone moins organisé de surface des fibres HNS entraîne un dépôt moins ordonné des premières couches de pyrocarbone. Les décohésions aux interfaces fibres/PyC apparues lors de la préparation des lames minces dans les composites HNS/PyC/SiC mais absentes dans les TSA3/PyC/SiC laissent alors présager un couplage F/M plus faible en présence d'un carbone de surface de fibre moins organisé. Concernant les composites à renforts de fibres de carbone, la modification des caractéristiques structurales du carbone de surface des fibres, après leur traitement thermique à haute température (1600°C), pourrait aussi provoquer une évolution de l'intensité du couplage F/M. Elle est déjà suggérée par les modes distincts de décohésion fibre/interphase entre les composites renforcés T300 et T300THT, décohésion résultant de fortes contraintes internes développées lors du refroidissement après l'infiltration de la matrice.

Afin d'établir l'influence de la structure du carbone de surface de fibre sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC et C/SiC de cette étude, des essais de traction monotone, cyclée mais aussi du push-out ont été effectués sur les composites étudiés avec ou sans interphase de PyC. Les mécanismes locaux d'endommagement de ces matériaux ont été étudiés par MEB et MET et reliés au comportement macroscopique des composites.

### 2. COMPORTEMENT MECANIQUE DES COMPOSITES EN TRACTION

Les propriétés mécaniques des composites SiC/SiC, SiC/PyC/SiC, C/SiC et C/PyC/SiC sont évaluées par des essais de traction monotone et cyclée à température ambiante. Ces essais permettent de comparer les propriétés mécaniques des composites en fonction de la nature des fibres et/ou de la présence ou non de l'interphase de pyrocarbone. Après ces essais mécaniques, des fibres déchaussées au niveau du faciès de rupture sont extraites par FIB. L'organisation microstructurale de l'interface carbonée autour de la fibre extraite est analysée par METHR. Les mécanismes locaux d'endommagement à l'interface des composites sont alors déterminés. Ces observations permettent de déterminer l'origine de la décohésion F/M et amènent à une meilleure compréhension des couplages à l'interface fibre/matrice entre les composites.

#### 2.1 Comportement des composites renforcés par les fibres HNS

##### 2.1.1 Traction monotone

Les principales caractéristiques mécaniques des composites HNS/SiC et HNS/PyC/SiC, après essai de traction monotone, sont répertoriées dans le tableau V.1 et les courbes caractéristiques contrainte-déformation correspondantes sont présentées sur la figure V.1. Dans le temps imparti,

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT

un essai par échantillon a été effectué par traction monotone, les essais cyclés ayant été privilégiés pour le reste des éprouvettes. L'évolution des propriétés mécaniques de ces composites ainsi que leurs courbes contrainte-déformation suivent la même tendance que celles obtenues, lors d'une étude antérieure <sup>[1]</sup>, pour les composites HNS/PyC/SiC, avec la présence d'une interphase de PyC hautement anisotrope de 30 nm d'épaisseur. Logiquement, les deux matériaux ont des modules d'Young équivalents, la contribution du PyC sur la rigidité totale étant négligeable. Son rôle est néanmoins visible sur les contrainte et déformation à la rupture, qui sont plus élevées dans le composite avec PyC que dans le composite sans PyC.

Plusieurs domaines sont identifiables sur ces courbes de traction. Tout d'abord, un domaine élastique linéaire est observé pour les deux composites pour lequel aucune émission acoustique n'est enregistrée. Ensuite, la perte de la linéarité de la courbe à une déformation de 0,01 % et une contrainte de 30 MPa est accompagnée par l'enregistrement d'un signal d'émission acoustique correspondant à l'apparition des premières fissures matricielles.

Lorsque la contrainte augmente, les composites se déforment progressivement sans rupture de l'éprouvette grâce aux déviations des fissures aux interfaces fibre/matrice, au rechargement et au pontage des fissures matricielles par les fibres. Il s'ensuit une évolution linéaire de l'émission acoustique (EA), où le nombre de coups observés par EA est proportionnel au nombre de fissures générées au sein des composites. La linéarité du signal d'émission acoustique avec le chargement tend à démontrer l'absence de saturation de la fissuration matricielle pour ces échantillons. Cependant, il faut signaler que le système d'acquisition utilisé ne permet qu'un comptage simple au-delà d'un seuil prédéfini. Des travaux antérieurs tendent tout de même à démontrer une saturation en énergie au-delà de 200 MPa de contrainte ou 0,5% de déformation longitudinale <sup>[2]</sup>. La rupture des éprouvettes se produit à des déformations plus importantes en présence d'une interphase PyC (respectivement  $\varepsilon \sim 0,37\%$  pour HNS/SiC et  $\varepsilon \sim 0,45\%$  pour HNS/PyC/SiC) <sup>[3]</sup>.

Contre toute attente, un comportement endommageable est donc observé pour les composites à renforts HNS avec ou sans interphase de pyrocarbone. Dans la littérature, seul le comportement mécanique du composite HNS/PyC/SiC a été étudié <sup>[4]</sup>. Il était présagé, qu'au vu de l'absence de l'interphase de pyrocarbone qui a pour rôle de dévier les fissures, que le composite HNS/SiC présenterait un comportement fragile et se romprait prématurément. Or, ce n'est pas le cas : un comportement élastique endommageable est également observé, comportement précédemment attribué au PyC dans les composites HNS/PyC/SiC <sup>[5][6][7]</sup>.

	<b>E (GPa)</b>	<b><math>\sigma_r</math> (MPa)</b>	<b><math>\varepsilon_r</math> (%)</b>
<b>HNS/SiC</b>	278	225	0,37
<b>HNS/PyC/SiC</b>	268	286	0,45

*Tableau V.1 - Principales caractéristiques mécaniques des composites renforcés par les fibres HNS après essai de traction monotone: E (GPa),  $\sigma_r$  (MPa),  $\varepsilon_r$  (%)*

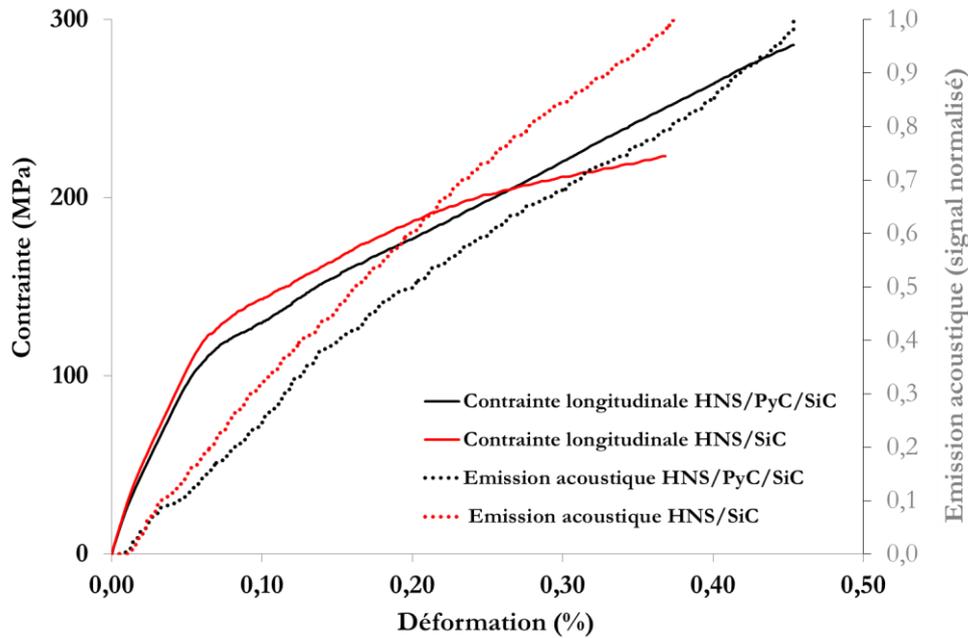


Figure V.1 - Courbes contrainte-déformation et émission acoustique des composites HNS/SiC et HNS/PyC/SiC après essai de traction monotone

Par la suite, les éprouvettes obtenues après essais mécaniques sont polies dans le sens longitudinal et observées par microscopie optique afin de mesurer la distance entre les fissures en surface et à cœur des échantillons (figures V.2 a. et V.2 b.). De nombreuses fissures matricielles sont visibles pour les deux matériaux (tableau V.2). Les fissures matricielles des composites sont plus nombreuses en cœur du matériau du fait de la présence en plus grand nombre de défauts qui sont des sites d'amorçage des fissures [8][9][10]. La densité des fissures semble également moins importante en présence d'une interphase PyC. Cette interphase permet probablement des décohésions plus longues au sein du composite (interactions fibre/matrice plus faibles). En effet, cette couche de PyC induit une contrainte de cisaillement interfacial plus faible et un rechargement maximal plus loin sur la matrice. Cela induit donc une multifissuration de la matrice moins importante.

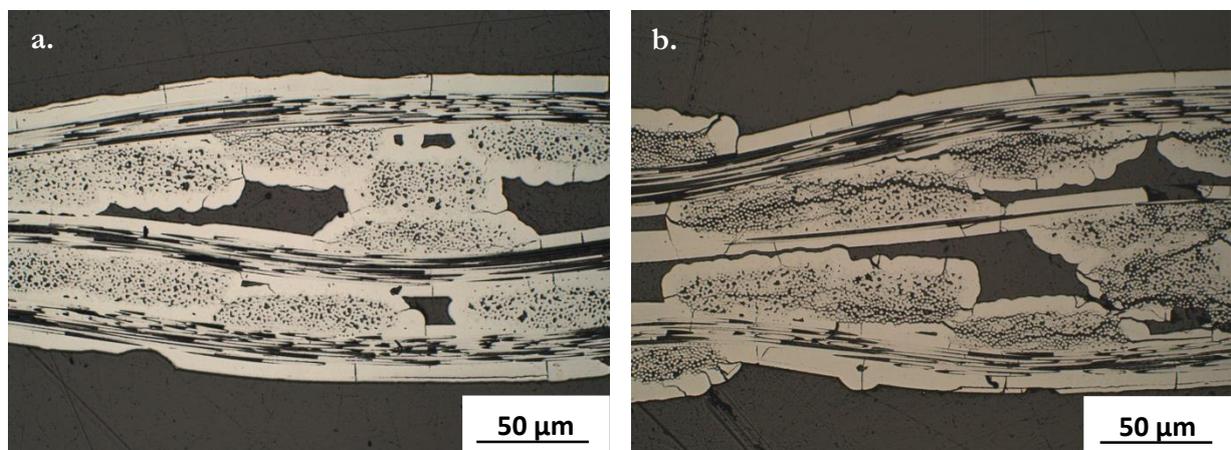


Figure V.2 - Fissuration des composites HNS/SiC (a.) et HNS/PyC/SiC (b.) observée dans le sens longitudinal par microscopie optique

	Pas de fissuration externe ( $\mu\text{m}$ )	Pas de fissuration interne ( $\mu\text{m}$ )
HNS/SiC	250 ( $\pm 140$ )	162 ( $\pm 91$ )
HNS/PyC/SiC	332 ( $\pm 208$ )	187 ( $\pm 119$ )

Tableau V.2 - Pas de fissuration interne et externe pour les composites renforcés par les fibres HNS

2.1.2. Traction cyclée

Les résultats obtenus par essais de traction cyclée confirment ceux des essais de traction monotone (tableau V.3). Les tests ont été effectués sur cinq éprouvettes par échantillon. Les composites HNS/PyC/SiC présentent toujours un module de Young équivalent et des valeurs de contrainte et de déformation à la rupture supérieures à celles des composites HNS/SiC. Les composites renforcés par des fibres HNS avec ou sans interphase de PyC ont, dans les deux cas, un comportement élastique endommageable d'après les courbes contrainte-déformation obtenues (figure V.3 représentant un des essais cyclés effectués sur une des éprouvettes HNS/SiC et sur une des éprouvettes HNS/PyC/SiC). Néanmoins, les essais concernant les composites HNS/SiC se sont révélés relativement hétérogènes d'un échantillon à l'autre en comparaison aux composites HNS/PyC/SiC.

	E (GPa)	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)
HNS/SiC	289 ( $\pm 11,2$ )	267 ( $\pm 38,6$ )	0,44 ( $\pm 0,1$ )
HNS/PyC/SiC	271 ( $\pm 4,1$ )	329 ( $\pm 16,8$ )	0,54 ( $\pm 0,03$ )

Tableau V.3 - Principales caractéristiques mécaniques des composites renforcés par les fibres HNS après essais de traction cyclée: E (GPa),  $\sigma_r$  (MPa),  $\epsilon_r$  (%)

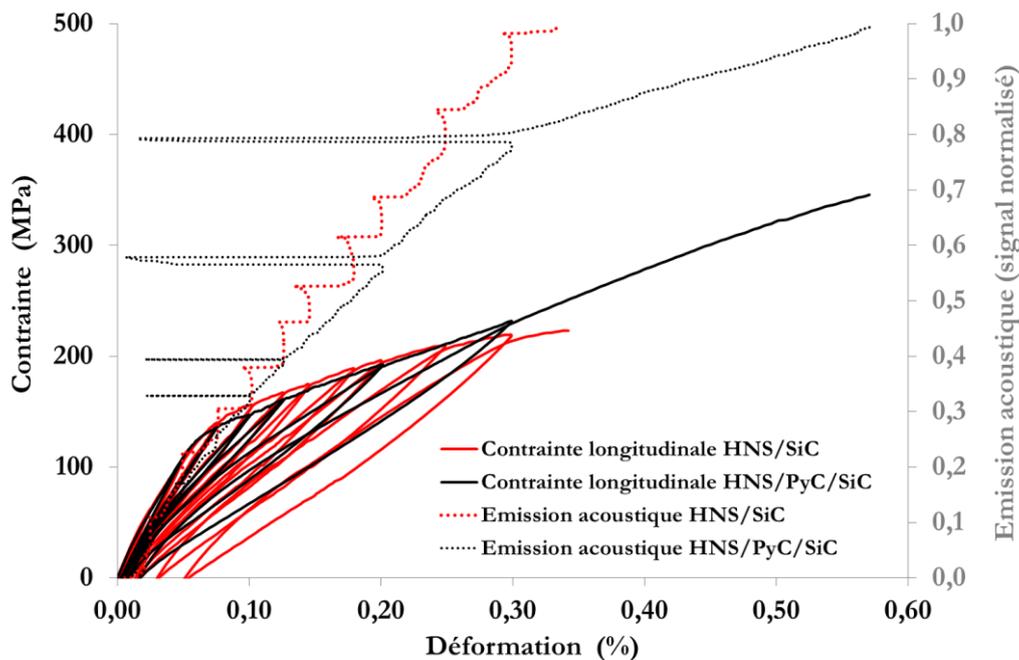


Figure V.3 - Courbes contrainte-déformation accompagnées de l'émission acoustique des composites HNS/SiC et HNS/PyC/SiC après essai de traction cyclée

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT

Le module réduit  $E/E_0$  diminue rapidement aux faibles déformations ( $< 0,2\%$ ) (figure V.4 a.). Ainsi, la contribution de la matrice (intra-toron) à la reprise de l'effort mécanique diminue fortement. Par la suite, ce module tend vers la seule contribution des fils longitudinaux de fraction volumique  $V_{f_l}$  : ( $\lim_{\epsilon \rightarrow \epsilon_{max}} (\frac{E}{E_0}) = \frac{E_f V_{f_l}}{E_0}$ ). Cette valeur asymptotique est similaire pour les composites HNS/SiC et HNS/PyC/SiC. Cela montre que la fissuration matricielle dans ces deux matériaux se produit principalement au sein de la matrice inter-toron pour des déformations élevées <sup>[11]</sup>. L'endommagement observé au dernier cycle à  $\epsilon = 0,3\%$  semble plus important pour les composites HNS/SiC ( $\epsilon_{Res} \sim 0,03\%$ ) que pour les composites HNS/PyC/SiC ( $\epsilon_{Res} \sim 0,015\%$ ), d'après la figure V.4 b. La présence d'une interphase de PyC limite les déformations résiduelles ( $\epsilon_{Res}$ ) pour les composites renforcés par les fibres HNS. Au-delà d'un certain seuil de chargement, les cycles de charge-décharge ne se referment pas. L'entrave à la re-fermeture des fissures matricielles est donc plus importante pour les composites HNS/SiC.

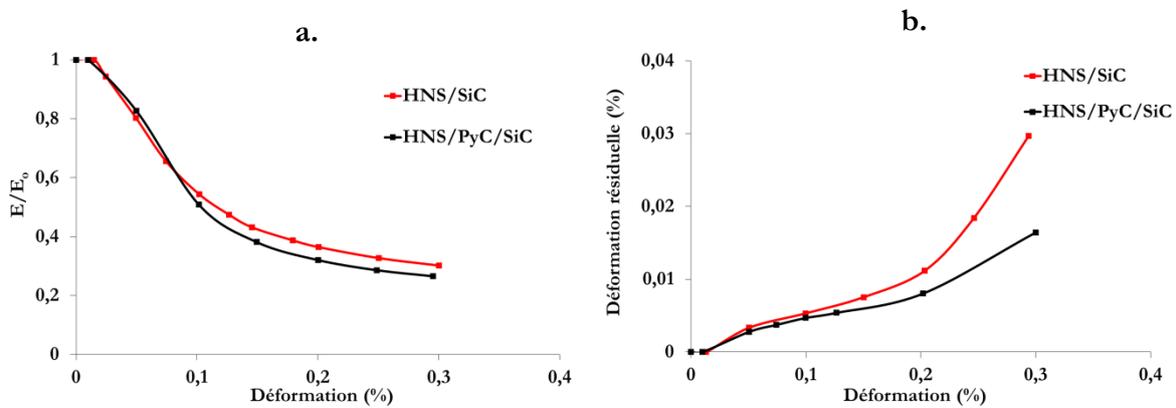


Figure V.4 - Evolution du module réduit (a.) et des déformations résiduelles (b.) pour les composites HNS/SiC et HNS/PyC/SiC

### 2.1.3 Mécanismes d'endommagement à l'interface fibre/matrice

Les faciès de rupture des composites HNS/SiC et HNS/PyC/SiC ont été observés au MEB après essais de traction (figures V.5 a. et V.5 b.). En accord avec le comportement mécanique élastique endommageable, les fibres HNS se déchaussent au sein des deux composites.

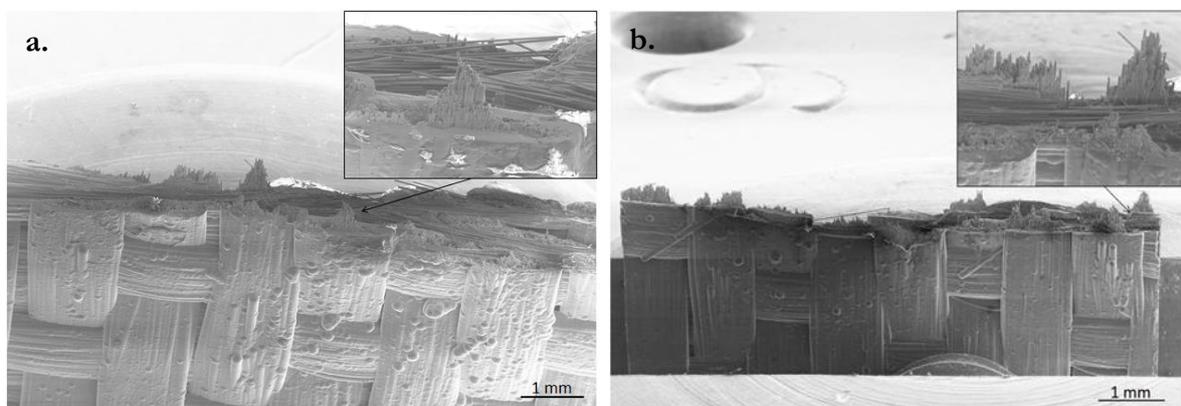
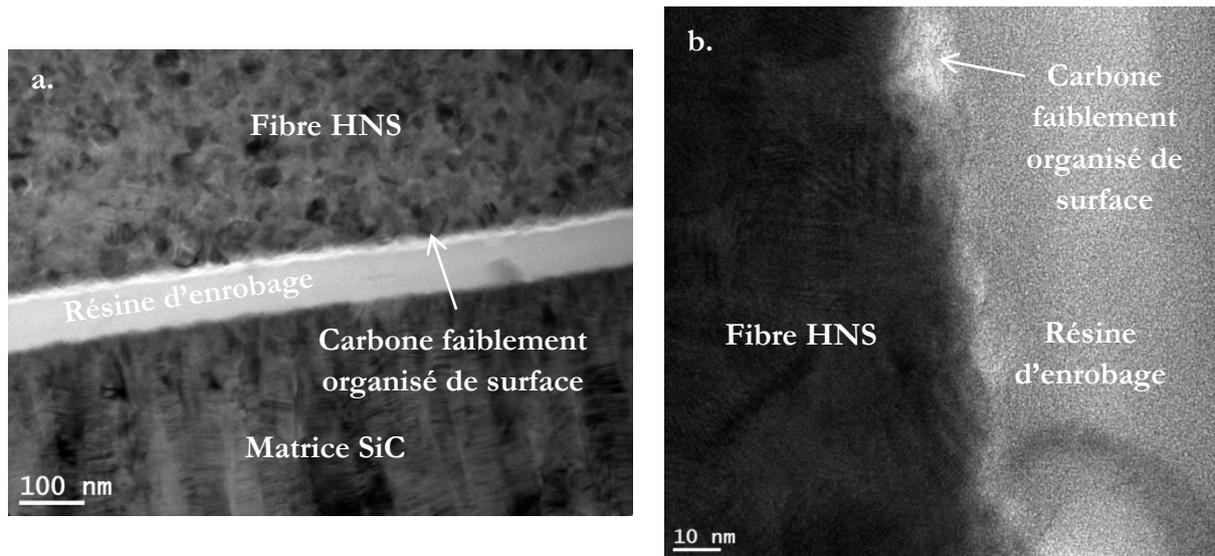


Figure V.5 - Images MEB des faciès de rupture des composites HNS/SiC (a.) et HNS/PyC/SiC (b.)

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT

Une décohésion régulière d'une centaine de nanomètres d'épaisseur est observée sur les images MET à l'interface fibre/SiC (sans PyC) (figure V.6 a.). Le carbone faiblement organisé, observé et étudié au cours des chapitres III et IV, est toujours présent en surface de fibre après sollicitation mécanique (figure V.6 b.). Au cours de l'essai, les fissures matricielles se propagent et sont déviées à l'interface fibre/SiC et plus particulièrement près de ce carbone faiblement organisé, malgré l'absence d'une interphase de PyC. Sa présence semble éviter la fissuration précoce des fibres. Ce carbone de surface apparaît comme étant un élément clé du couplage interfacial pour ce composite à renforts HNS, jouant un rôle essentiel sur les mécanismes d'endommagement.



*Figure V.6 - Clichés MET en champ clair (a.) et METHR (b.) du composite HNS/SiC après essai de traction (coupe FIB dans le sens longitudinal des fibres)*

Le rôle de ce carbone de surface de fibres est ensuite étudié au sein des composites HNS/PyC/SiC. Les fissures sont aussi très larges après essai de traction ( $\sim 450$  nm sur la figure V.7 a.). Cette décohésion F/M permet le déchaussement des fibres HNS. Les fissures sont déviées entre l'interphase de pyrocarbone et la surface des fibres SiC. L'interphase de pyrocarbone reste ainsi liée à la matrice SiC (figure V.7 b.). L'interface entre le carbone faiblement organisé de surface de fibre et le PyC est bien l'interface la plus faible du composite et induit en partie la décohésion fibre/matrice de ces composites. Jusqu'à un certain niveau de déformation ( $\epsilon < 0,2\%$ ), les composites HNS/SiC et HNS/PyC/SiC présentent le même comportement mécanique. Le mode d'endommagement à l'interface fibre/matrice doit être le même dans les deux cas, i.e. la déviation des fissures se produit en surface du carbone faiblement organisé des fibres HNS. En effet, les observations MET n'ont pas révélé de différences notables entre les deux matériaux.

Au-delà de 0,2 % l'endommagement par friction des fibres sur la matrice SiC, dans le composite HNS/SiC, pourrait être réduit par la présence du PyC resté lié à la matrice. L'action de cette interphase se combine à celle du carbone faiblement organisé de surface des fibres, améliorant le comportement mécanique des composites HNS/PyC/SiC. Ainsi, afin d'étayer cette théorie, le comportement mécanique des composites à base de renforts TSA3, qui ne présentent pas cette couche amorphe en surface (voir chapitre III §3.3.2), est étudiée.

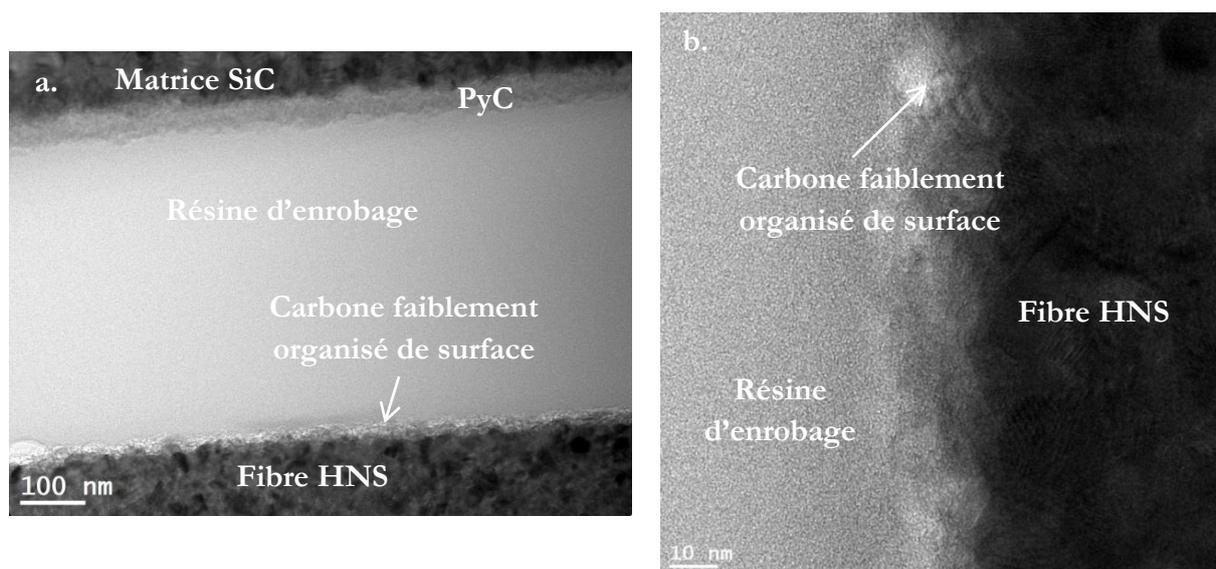


Figure V.7 - Clichés MET en champ clair (a.) et METHR (b.) de l'interface F/M du composite HNS/PyC/SiC après essai de traction (coupe FIB dans le sens longitudinal des fibres)

## 2.2 Comportement des composites renforcés par les fibres TSA3

### 2.2.1 Traction monotone

Les caractéristiques mécaniques des composites TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC sont répertoriées dans le tableau V.4. Les courbes contrainte-déformation des composites TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC sont représentées en figure V.8. De la même manière que pour les composites renforcés par les fibres HNS, les essais de traction cyclée ont été privilégiés. Ainsi, un seul essai par composite a été effectué par traction monotone et cinq par traction cyclée. Les composites TSA3/SiC possèdent un comportement mécanique fragile avec une déformation à la rupture plus faible que celle des composites HNS/SiC ( $\epsilon_r \sim 0,05\%$ ) [417]. Le composite TSA3/SiC présente un domaine élastique linéaire et rompt peu après la perte de linéarité vers 0,05 % de déformation, seulement après quelques évènements d'émission acoustique enregistrés. La déformation à la rupture du composite TSA3/PyC/SiC atteint 0,22 % [1]. Par la présence de l'interphase de PyC, les propriétés mécaniques des composites TSA3/PyC/SiC sont améliorées et amènent à un comportement mécanique élastique endommageable, bien que les contraintes et déformations à rupture soient plus faibles que celles des composites HNS/PyC/SiC.

	<b>E (GPa)</b>	<b><math>\sigma_r</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_r</math> (%)</b>
<b>TSA3/SiC</b>	318	141	0,05
<b>TSA3/PyC/SiC</b>	315	275	0,22

Tableau V.4 - Principales caractéristiques mécaniques des composites renforcés par les fibres TSA3 après essai de traction monotone:  $E$  (GPa),  $\sigma_r$  (MPa),  $\epsilon_r$  (%)

De la même manière que pour les composites renforcés par les fibres HNS, l'absence de saturation de la fissuration matricielle est aussi constatée pour les composites à renforts TSA3.

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT

Les fibres se déchaussent donc peu et la matrice SiC continue à se fissurer sous la charge appliquée. Pourtant, les fissures sont difficilement visibles par microscopie optique dans le sens longitudinal des éprouvettes de composite TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC (figures V.9 a. et V.9 b.). La faible quantité d'évènements acoustiques pour les composites TSA3/SiC plaide en la faveur d'une présence limitée de fissuration due à une rupture précoce du composite. Des fissures ont tout de même été observées au MEB sur le faciès de rupture des fibres TSA3/PyC/SiC mais en quantité moins importante que pour les composites renforcés par les fibres HNS. La faible densité de fissures observables au sein des composites TSA3/PyC/SiC pourrait provenir de leur ouverture limitée par la plus faible déformation atteinte et de la re-fermeture de ces dernières lors du relâchement de la contrainte.

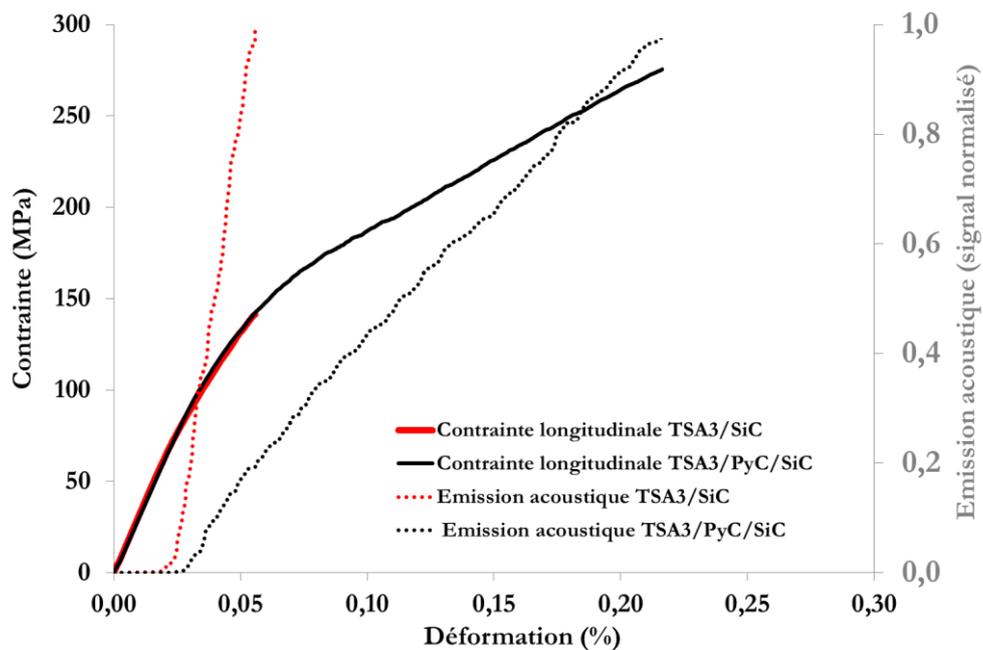


Figure V.8 - Courbes contrainte-déformation accompagnées de l'émission acoustique des composites TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC après essai de traction monotone

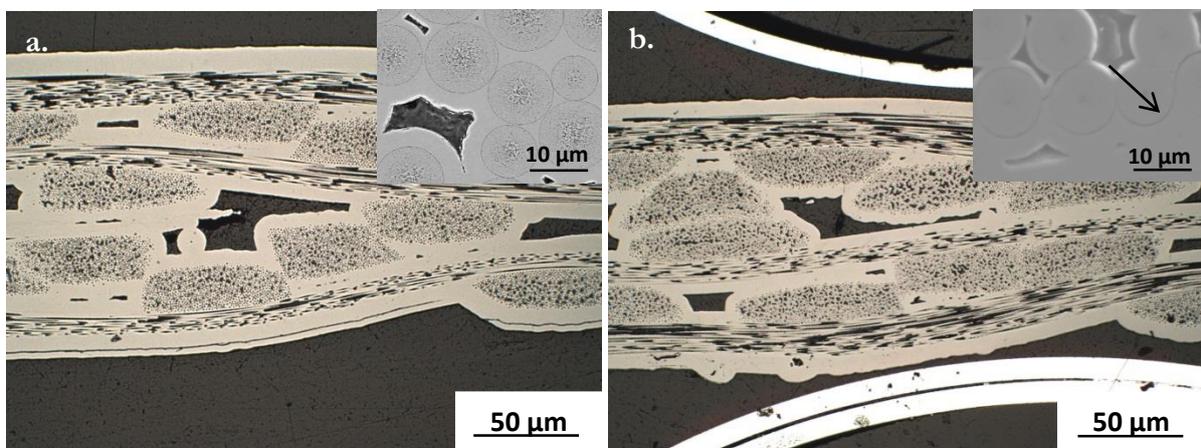


Figure V.9 - Faciès de rupture des composites TSA3/SiC (a.) et TSA3/PyC/SiC (b.) observés par microscopie optique dans le sens longitudinal et au MEB (fissure visible sur le faciès de rupture des composites TSA3/PyC/SiC au MEB)

2.2.2 Traction cyclée

Les résultats obtenus par essais de traction cyclée ont permis de suivre l'endommagement des composites renforcés par les fibres TSA3 et de confirmer l'amélioration du comportement mécanique de ces matériaux en présence d'une interphase de pyrocarbone (tableau V.5). En comparaison aux résultats obtenus après essais monotones, la tendance concernant les caractéristiques mécaniques des composites TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC est la même. La contrainte et la déformation à la rupture augmentent en présence d'une interphase PyC. La disparité concernant les valeurs des principales caractéristiques est importante pour les composites renforcés par les fibres TSA3, et particulièrement en présence de PyC.

	<b>E (GPa)</b>	<b><math>\sigma_r</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_r</math> (%)</b>
<b>TSA3/SiC</b>	312 ( $\pm$ 14)	133 ( $\pm$ 8,7)	0,05 ( $\pm$ 0,02)
<b>TSA3/PyC/SiC</b>	283 ( $\pm$ 28)	245 ( $\pm$ 28)	0,20 ( $\pm$ 0,03)

Tableau V.5 - Principales caractéristiques mécaniques des composites renforcés par les fibres TSA3 après essai de traction cyclé : E (GPa),  $\sigma_r$  (MPa),  $\epsilon_r$  (%)

Un exemple de courbes typiques contrainte-déformation obtenues pour les composites TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC après essais de traction cyclée est représenté en figure V.10. Le nombre de cycle chargement-déchargement est limité pour le composite TSA3/SiC, en comparaison au composite TSA3/PyC/SiC, du fait de son comportement fragile.

Le composite TSA3/SiC rompt vers une déformation de 0,05 % avant même que le module réduit  $E/E_0$  atteigne une valeur asymptotique (figure V.11 a.) et que les fils longitudinaux ne contribuent seuls à la reprise de l'effort mécanique. D'après la figure V.11 b., les déformations résiduelles restent très faibles pour ces deux composites de par leur rupture prématurée, au cours de l'essai mécanique, en comparaison aux composites renforcés par les fibres HNS, pour des mêmes niveaux de déformation imposés. Néanmoins, la présence de l'interphase de PyC conduit à une déformation résiduelle plus élevée pour le composite TSA3/PyC/SiC. Par conséquent, les résultats de l'évolution des déformations résiduelles peuvent expliquer le fait que les fissures soient peu observables par microscopie optique au sein des sections des composites TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC, après essais mécaniques. En effet, il y a peu de glissement entre les fibres et la matrice dans ces matériaux et donc les fissures sont faiblement ouvertes.

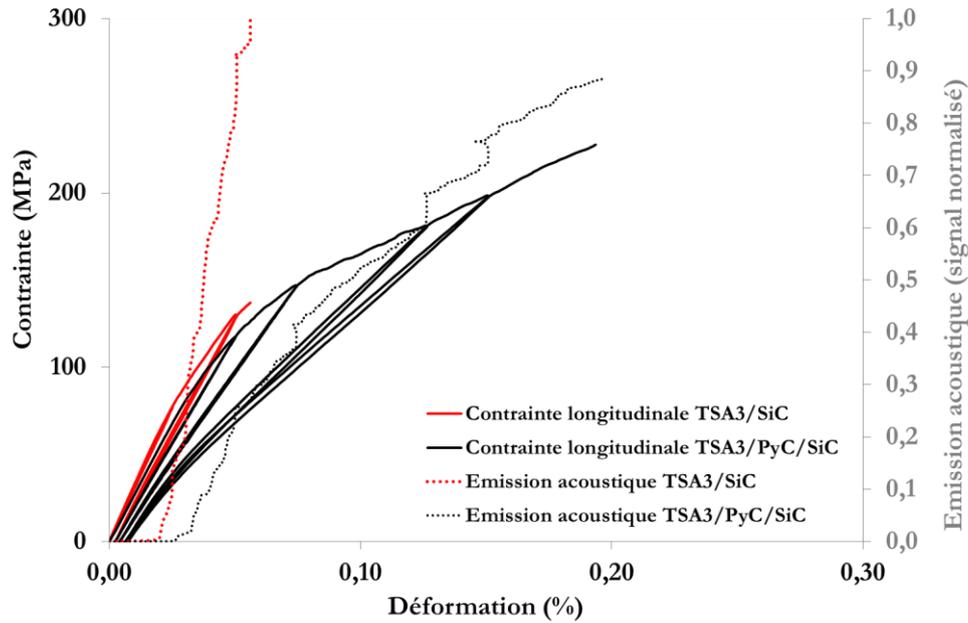


Figure V.10 - Courbes contrainte-déformation accompagnées de l'émission acoustique des composites TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC après essai de traction cyclé

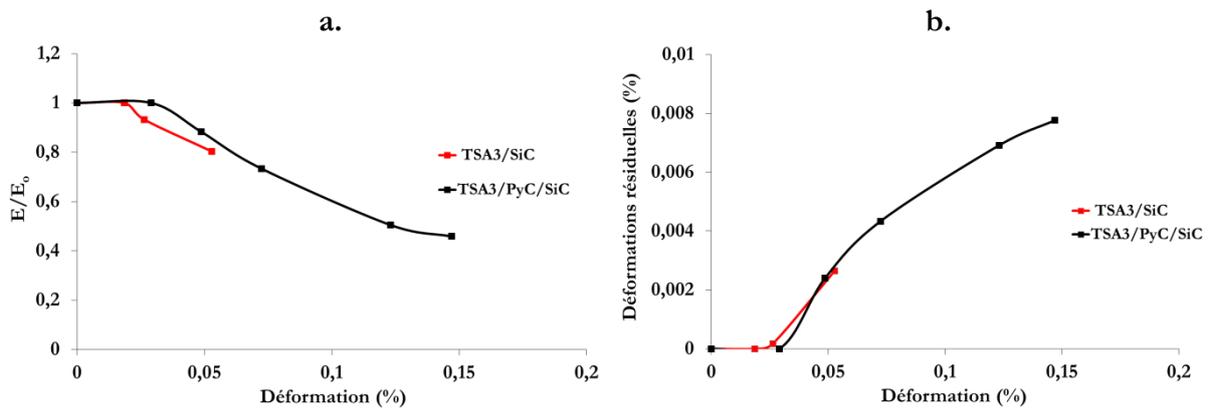


Figure V.11 - Evolution du module réduit (a.) et des déformations résiduelles (b.) pour les composites TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC

### 2.2.3 Mécanismes d'endommagement à l'interface fibre/matrice

Les faciès de rupture des composites TSA3/SiC et TSA3/PyC/SiC montrent que ces matériaux rompent avec un faible, voire une absence dans le cas des TSA3/SiC, déchaussement des fibres (figures V.12 a. et V.12 b.), ce qui est cohérent avec le comportement mécanique observé.

Les coupes FIB pour observations MET ont été prélevées autour de fibres montrant un faible déchaussement. Les figures V.13 a. et b. montrent que l'ouverture des fissures et la décohésion à l'interface fibre/matrice des composites renforcés par les fibres TSA3 sont très restreintes.

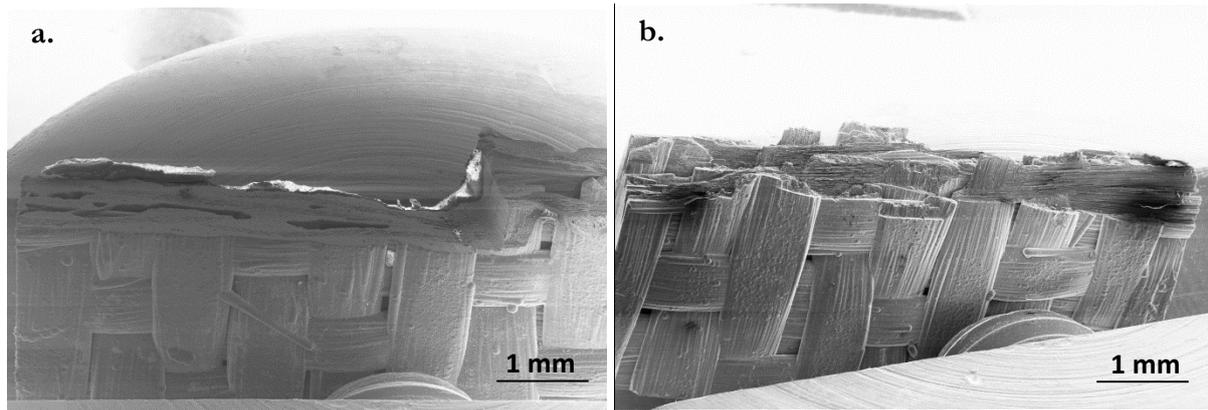


Figure V.12 - Images MEB des faciès de rupture des composites TSA3/SiC (a.) et TSA3/PyC/SiC (b.)

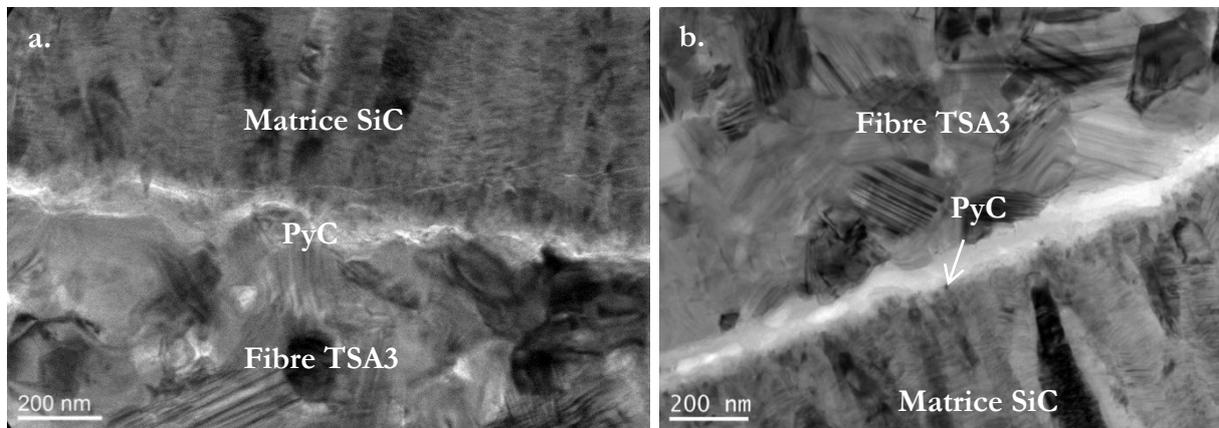


Figure V.13 - Mécanismes d'endommagement du composite TSA3/PyC/SiC observés par MET en champ clair après essai de traction : propagation de fissures matricielles (a.) et décohésion F/M restreinte (b.) (coupe FIB dans le sens longitudinal des fibres)

L'interphase de pyrocarbone des composites TSA3/PyC/SiC s'endommage fortement (figures V.13 b. et V.14 a.). Les premiers plans de PyC du côté de la matrice restent liés au SiC et sont parallèles à l'interface. Puis, des zones de plus faible densité sont décelées, qui n'étaient pas visibles avant sollicitation mécanique. Les images en haute résolution (figure V.14 b.) montrent localement une désorganisation des plans de graphène. Certains plans semblent reliés au carbone faiblement organisé de la surface des fibres. L'interaction entre ces deux phases carbonées est plus forte que dans le cas de la fibre HNS.

Au cours de la sollicitation mécanique, le cisaillement interfacial couplé à la forte interaction du carbone organisé de surface de fibres TSA3 avec le pyrocarbone déposé induit l'endommagement des plans de PyC. La rupture partielle se fait à l'interface PyC/ $C_{surf}$ , l'interface PyC/SiC restant intacte. Ce couplage fort entre PyC et fibres explique les plus faibles déformations à la rupture atteintes et les faciès de rupture observés avec peu de déchaussement.

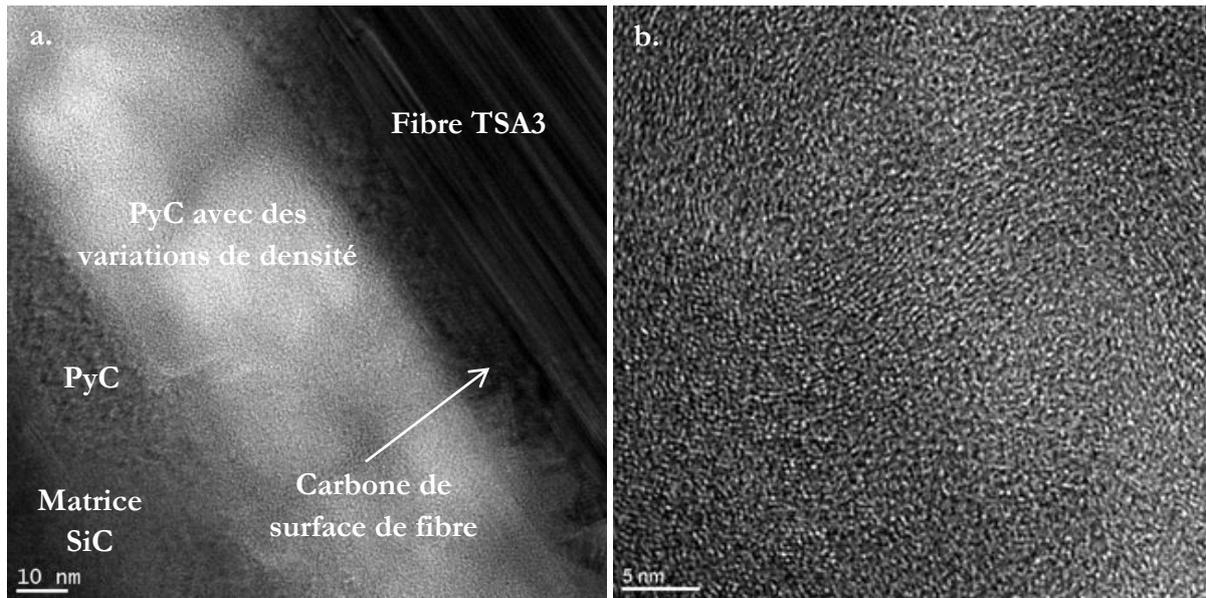


Figure V.14 - Images METHR de l'interface F/M du composite TSA3/PyC/SiC endommagé (a.) et enchevêtrement de plans de graphène du PyC rompus entre le carbone de surface de fibre et le PyC resté solidaire de la matrice (b.) (coupe FIB dans le sens longitudinal des fibres)

## 2.3 Comportement des composites renforcés par les fibres de carbone

### 2.3.1 Traction monotone

D'après le tableau V.6, les composites T300/SiC et T300/PyC/SiC (ie. sans traitement préalable sur les fibres) présentent un comportement mécanique fragile avec une faible non linéarité du comportement et une déformation à la rupture faible de 0,03% <sup>[14][15][16][17]</sup>. Pourtant, il était espéré qu'en présence d'une interphase PyC, la déformation à rupture du composite T300/PyC/SiC soit plus importante. Or, la déformation ainsi que la contrainte à la rupture (28 MPa) du composite T300/PyC/SiC sont équivalentes à celles du composite T300/SiC (figure V.15). Ces composites possèdent aussi un module d'Young faible. Cela serait dû à la fois au fait que les composites renforcés par les fibres de carbone présentent un grand nombre de porosités et que les contraintes résiduelles d'origine thermique engendrent une multifissuration et une décohésion fibres/matrice avant même que le composite soit sollicité mécaniquement.

Il est aussi remarqué que la perte de la linéarité des deux courbes à une déformation d'environ 0,015 % et à une contrainte d'environ 17 MPa pour les deux composites n'est pas accompagnée d'un signal d'émission d'acoustique. Ce signal apparaît plus tardivement ( $\epsilon \sim 0,025\%$  et  $\sigma \sim 25$  MPa pour T300/SiC et T300/PyC/SiC) et correspond à l'apparition de la première fissure matricielle. Ce début différé de l'émission acoustique peut être dû à la pré-fissuration de ces composites engendrée par l'action des contraintes thermiques résiduelles, lors de leur refroidissement, après élaboration par CVI (chapitre IV §4.4) <sup>[18][19]</sup>. Par la suite, le nombre d'évènements, proportionnel à celui des fissures générées au sein du matériau, est faible. Lorsque les composites sont renforcés par les fibres T300THT (fibres traitées à 1600°C sous Ar), le comportement mécanique est considérablement amélioré avec une tolérance à la déformation qui augmente d'un ordre de grandeur ( $\epsilon_r \sim 0,5$  %) (tableau V.6). Le module d'Young ainsi que la

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT

déformation à la rupture entre les composites T300THT/SiC et T300THT/PyC/SiC sont du même ordre de grandeur. L'interphase ne joue pas un rôle majeur sur la rigidité comme sur les modes de rupture du composite. Les composites T300THT/SiC et T300THT/PyC/SiC subissent aussi une perte de linéarité vers 0,014 % de déformation qui n'est pas corrélée avec le début de l'émission acoustique (figure V.16). L'émission acoustique, apparaissant vers 0,03 % de déformation, provient comme pour les composites renforcés par les fibres T300 d'une pré-fissuration due aux contraintes thermiques résiduelles.

Ensuite, l'évolution de l'émission acoustique évolue linéairement avec la déformation. La saturation des fissurations matricielles n'est pas observée pour ces composites : le nombre de coups continue à augmenter de façon croissante jusqu'à la rupture du matériau. A l'aide des résultats obtenus après essais de traction monotone, il a été constaté que l'introduction d'une interphase de PyC ne modifie pas les propriétés mécaniques des composites C/SiC. En effet, la contrainte et la déformation à rupture pour les deux classes de matériaux ne sont pas modifiées en présence de cette interphase. Par contre, il est clairement mis en évidence que le traitement thermique imposé aux fibres a une influence bénéfique sur la tenue à la sollicitation mécanique des composites <sup>[20]</sup>. Les modifications engendrées par ce traitement sur l'organisation des plans de carbone en surface des fibres T300 présentées au paragraphe 4.2.1 du chapitre III ont diminué l'intensité du couplage fibre/matrice.

	E (GPa)	$\sigma_r$ (MPa)	$\varepsilon_r$ (%)
T300/SiC	103	28	0,03
T300THT/SiC	102	193	0,50
T300/PyC/SiC	98	29	0,03
T300THT/PyC/SiC	94	193	0,51

Tableau V.6 - Principales caractéristiques mécaniques des composites renforcés par les fibres T300 ou T300THT après essai de traction monotone : E (GPa),  $\sigma_r$  (MPa),  $\varepsilon_r$  (%)

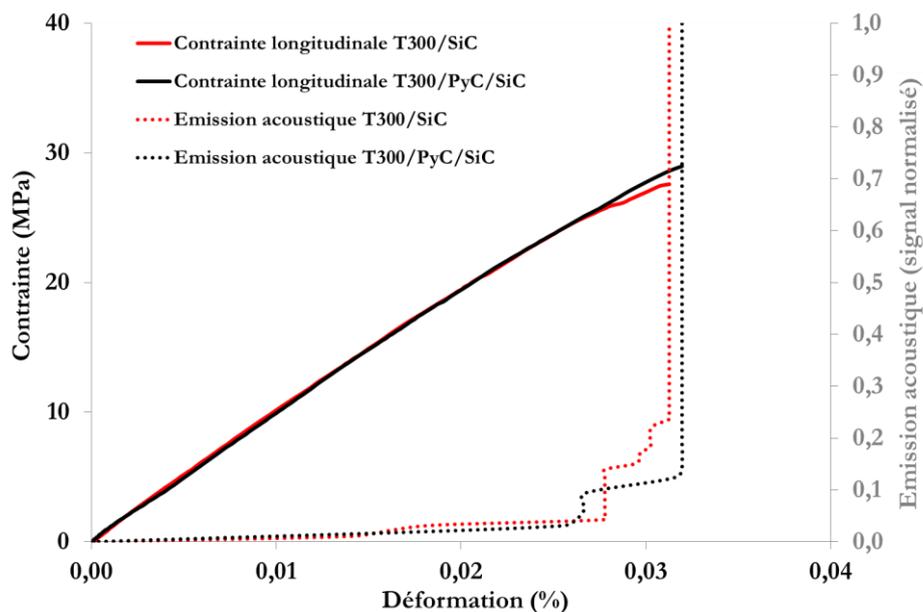


Figure V.15 - Courbes contrainte-déformation et émission acoustique des composites T300/SiC et T300/PyC/SiC après essai de traction monotone

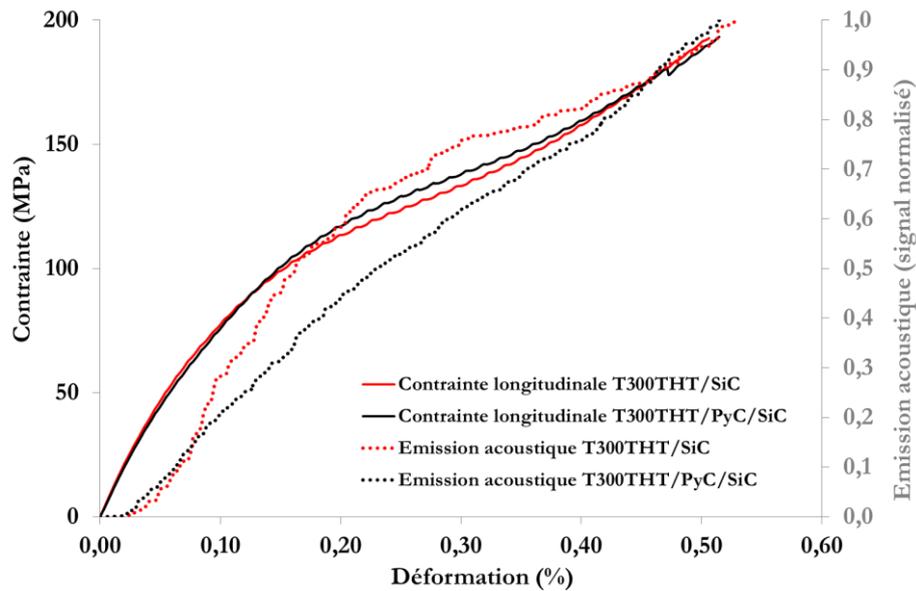


Figure V.16 - Courbes contrainte-déformation et émission acoustique des composites T300THT/SiC et T300THT/PyC/SiC après essai de traction monotone

D'après l'observation des éprouvettes de composites dans le sens longitudinal et la mesure de leur pas de fissuration (tableau V.7), après essai mécanique, une densité de fissures plus élevée pour les composites renforcés par les fibres T300THT est remarquée en comparaison aux composites renforcés par les fibres T300 (figures V.17 a. et .b.). Il est intéressant de noter que bien que les composites à base de renforts T300 présentent un comportement mécanique quasi-fragile, une multifissuration périodique est observée. Ces fissures sont générées lors du refroidissement des composites à température ambiante lors de la fabrication des matériaux. Pour les composites à renforts T300THT, le pas de fissuration résulte de la contribution de la sollicitation mécanique et des contraintes thermiques générées lors de l'élaboration. Les composites T300THT/SiC et T300THT/PyC/SiC présentent des valeurs de pas de fissuration proches de celles des composites SiC/SiC renforcés par les fibres HNS. Par contre, comme la similitude des propriétés mécaniques l'a montré (figure V.16) la présence du pyrocarbone ne modifie pas significativement la densité de fissures dans la matrice que la fibre renfort soit ou non traitée thermiquement.

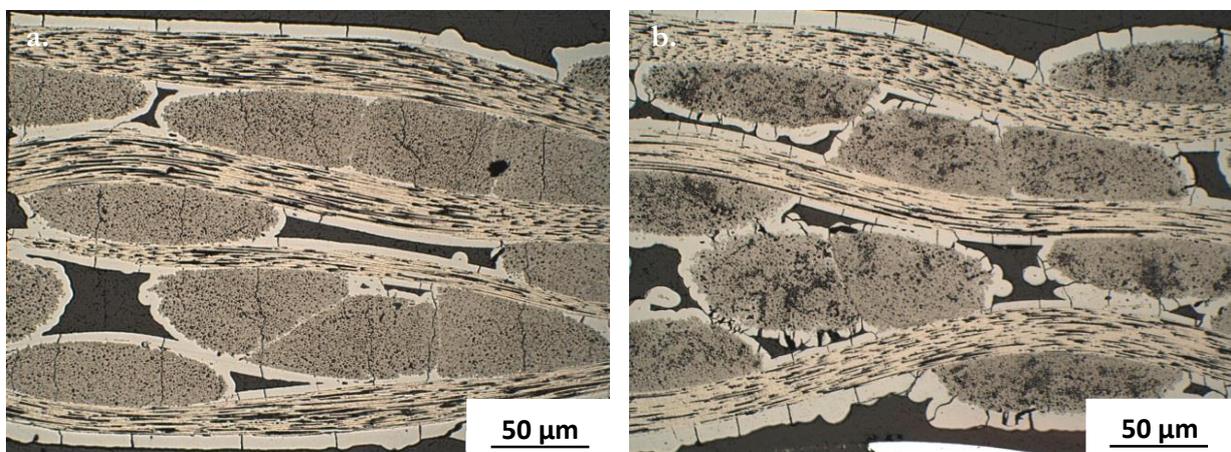


Figure V.17 - Faciès de rupture dans le sens longitudinal des composites T300/PyC/SiC (a.) et T300THT/PyC/SiC (b.) observés au microscope optique dans le sens longitudinal

	Pas de fissuration externe ( $\mu\text{m}$ )	Pas de fissuration interne ( $\mu\text{m}$ )
T300/SiC	409 ( $\pm$ 165)	278 ( $\pm$ 153)
T300THT/SiC	172 ( $\pm$ 70)	128 ( $\pm$ 50)
T300/PyC/SiC	361 ( $\pm$ 188)	252 ( $\pm$ 130)
T300THT/PyC/SiC	183 ( $\pm$ 70)	147 ( $\pm$ 55)

Tableau V.7 - Pas de fissuration interne et externe pour les composites renforcés par les fibres T300 et les fibres T300THT

### 2.3.2 Traction cyclée

Les caractéristiques mécaniques des composites renforcés par les fibres T300 et T300THT obtenues après essais de traction cyclée sont répertoriées dans le tableau V.8 et concordent avec les résultats obtenus au cours des essais de traction monotone. Vu les faibles déformations à la rupture des composites en traction monotone, les cycles de chargement et de déchargement sont réalisés à des pas de déformation de 0,005% (au lieu de 0,05 %) pour observer d'éventuelles boucles d'hystérésis au cours de la déformation longitudinale de ces échantillons. D'après les courbes contrainte-déformation de la figure V.18, les composites T300/SiC et T300/PyC/SiC rompent après un nombre restreint de cycles, avec une faible hystérésis. Sur les courbes type des composites T300THT/SiC et T300THT/PyC/SiC (figure V.19), plusieurs boucles d'hystérésis sont visibles et sont associées à des phénomènes de glissement à l'interface F/M. L'entrave à la re-fermeture des fissures en fin de déchargement est remarquée sur les derniers cycles. Les composites renforcés par les fibres T300THT conservent leur comportement pseudo-ductile au cours de ces essais cyclés avec des déformations à la rupture proches de 0,5 %.

L'évolution du module réduit  $E/E_0$  et celle des déformations résiduelles des composites T300/SiC et T300/PyC/SiC n'ont pas été interprétées étant donné que ces matériaux cassent à de trop faibles déformations. Le module réduit des composites T300THT/SiC et T300THT/PyC/SiC diminue jusqu'à une déformation de 0,3% (figure V.20 a.). La contribution de la matrice à la reprise de l'effort mécanique diminue fortement jusqu'à ce que les fils longitudinaux contribuent seuls à la reprise de l'effort mécanique. La présence du pyrocarbone ne limite pas significativement la formation de déformations résiduelles au sein du composite T300THT/PyC/SiC ( $\epsilon_{\text{Res}} \sim 0,1 \%$ ) (figure V.20 b.). Dans les deux cas, la multifissuration matricielle (induite par les contraintes thermiques résiduelles et par la charge cyclique) associée aux décohésions fibres/matrice (favorisée par les modifications de la structure de la fibre) autorisent le glissement des fibres, lors de ces tractions cyclées. La non fermeture des cycles témoignent d'une friction aux interfaces.

	E (GPa)	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)
T300/SiC	107 ( $\pm$ 5,4)	25 ( $\pm$ 10)	0,03 ( $\pm$ 0,01)
T300THT/SiC	106 ( $\pm$ 9,7)	176 ( $\pm$ 13)	0,47 ( $\pm$ 0,02)
T300/PyC/SiC	102 ( $\pm$ 1,3)	18 ( $\pm$ 14)	0,03 ( $\pm$ 0,01)
T300THT/PyC/SiC	104 ( $\pm$ 2,2)	192 ( $\pm$ 17)	0,52 ( $\pm$ 0,03)

Tableau V.8 - Principales caractéristiques mécaniques des composites renforcés par les fibres T300 ou T300THT après essai de traction cyclé : E (GPa),  $\sigma_r$  (MPa),  $\epsilon_r$  (%)

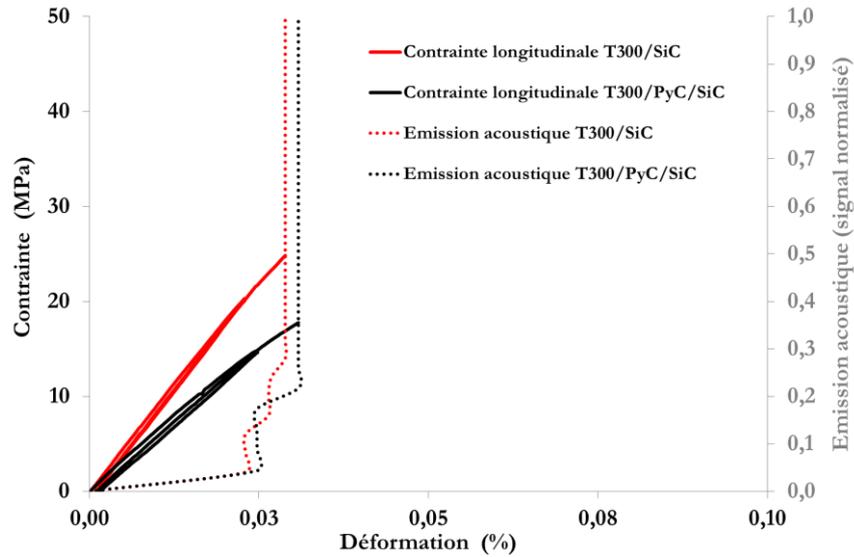


Figure V.18 - Courbes contrainte-déformation et émission acoustique des composites T300/SiC et T300/PyC/SiC après essai de traction cyclée

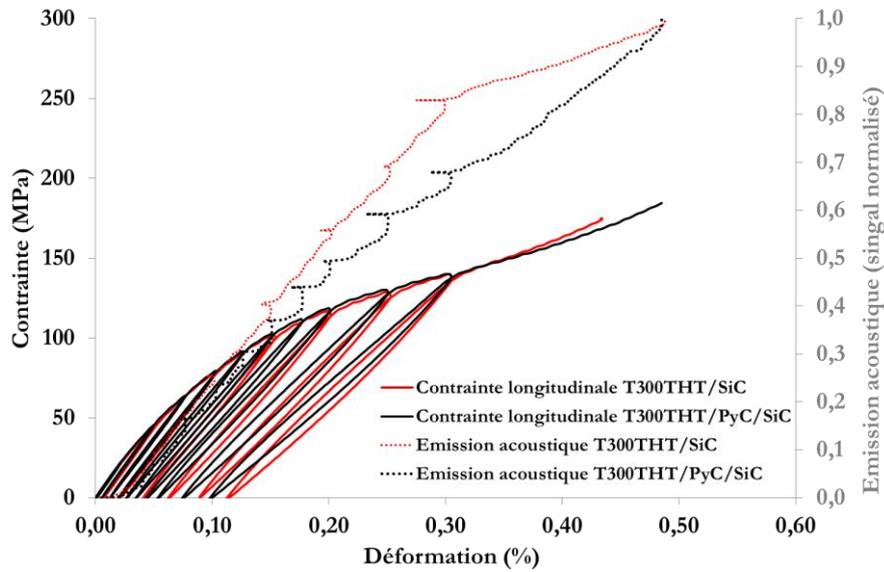


Figure V.19 - Courbes contrainte-déformation et émission acoustique des composites T300THT/SiC et T300THT/PyC/SiC après essai de traction cyclée

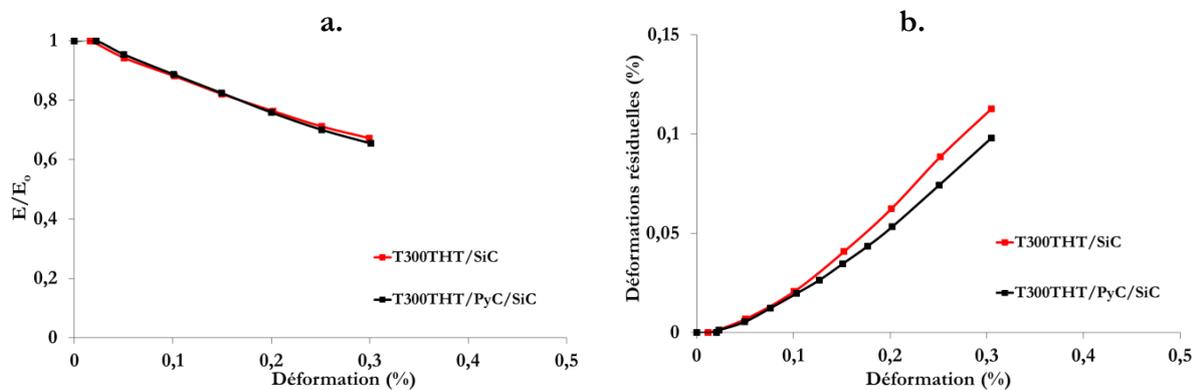
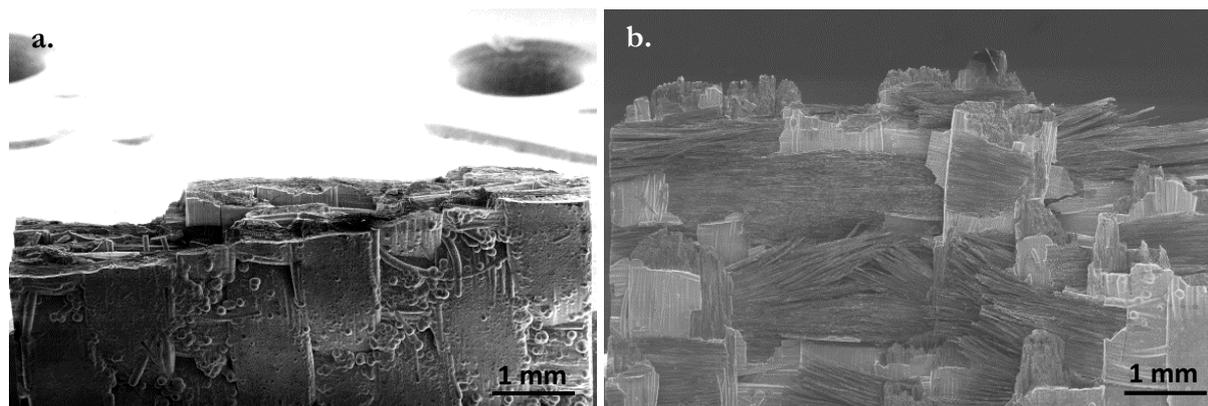


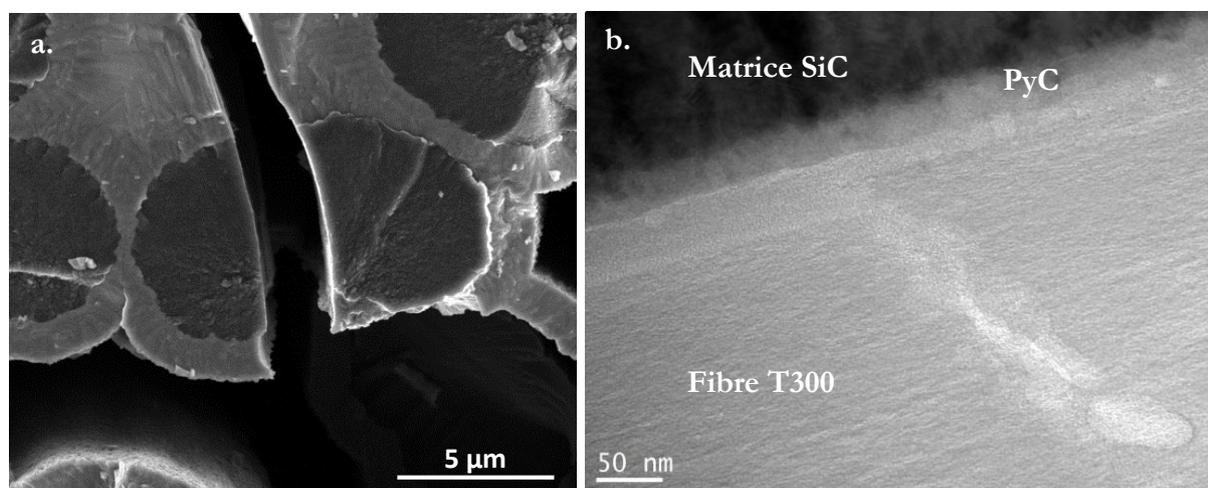
Figure V.20 - Evolution du module réduit des composites à renforts T300THT en fonction de la déformation (a.) – Evolution des déformations résiduelles des composites à renforts T300THT en fonction de la déformation (b.)

*2.3.3 Mécanismes d'endommagement à l'interface fibre/matrice*

Le faciès de rupture des composites à renforts T300 ne présente pas de déchaussement des fibres du fait du comportement fragile de ces matériaux (figure V.21 a.). Les contraintes résiduelles d'origine thermique ont d'emblée fragilisé le matériau et les fissures ne sont pas déviées à l'interface (figures V.22 a. et V.22 b.). Elles traversent les fibres, même en présence de PyC qui ne joue donc pas son rôle de déviateur de fissures. Au contraire, un déchaussement des fibres T300THT est observé pour les composites T300THT/SiC et T300THT/PyC/SiC (figure V.21 b.) également pré-fissurés.



*Figure V.21 - Images MEB des faciès de rupture des composites T300/PyC/SiC (a.) et T300THT/PyC/SiC (b.)*



*Figure V.22 - Images MEB (a.) et METHR (b.) de fibres T300 fissurées au sein de composites T300/PyC/SiC après essai de traction*

Pour les composites T300THT/SiC, la rupture induit des décohésions entre la matrice SiC et la surface des fibres (figure V.23 a.). Pour les composites T300THT/PyC/SiC, celle-ci s'effectue entre l'interphase de pyrocarbone et la surface des fibres (figure V.23 b.). D'après les chapitres IV §4.3 et §4.4, les observations MET ont semblé montrer que la déviation des fissures matricielles induites par les contraintes résiduelles d'origine thermique pouvait soit intervenir au sein des premiers nanomètres des fibres T300THT, soit en extrême surface de ces fibres. Il est difficile de localiser précisément lors de l'observation de ces interfaces, même en haute résolution, la zone de

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT

décohésion après rupture en traction. Le comportement mécanique similaire des composites T300THT/SiC et T300THT/PyC/SiC montre que la tenue à l'endommagement acquise n'est pas liée au PyC. De fait, elle peut être attribuée aux modifications dans la structuration du carbone (augmentation de la taille des domaines cohérents, diminution de la rugosité de surface) et la chimie de surface des fibres T300, après traitement thermique à 1600°C. Le rôle souhaité du pyrocarbone est ainsi assuré par la fibre T300THT elle-même.

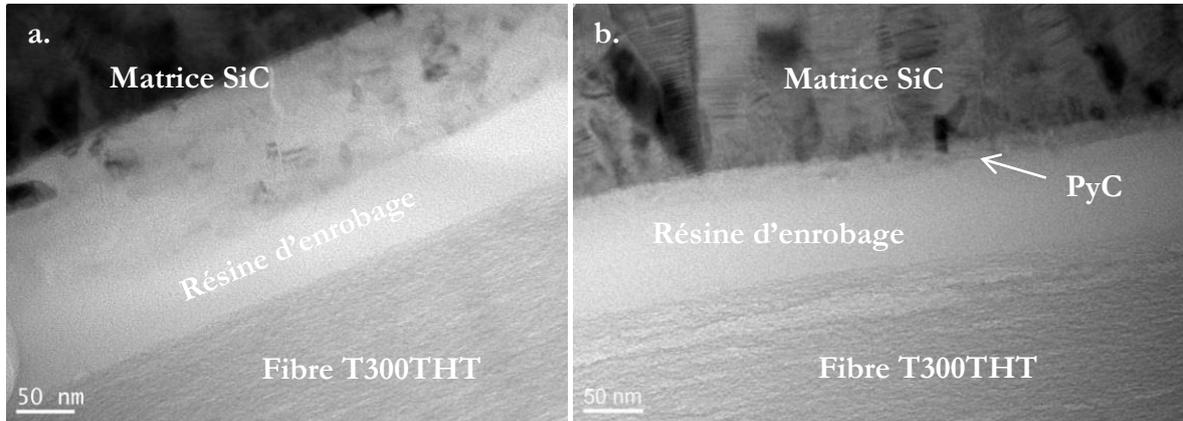


Figure V.23 - Images METHR de l'interface F/M après essais de traction des composites T300THT/SiC (a.) et T300THT/PyC/SiC (b.) (coupe FIB dans le sens longitudinal des fibres)

### 3. COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES COMPOSITES SOUS SOLlicitATION EN CISAILLEMENT

Les propriétés à l'interface fibre/matrice des composites SiC/SiC et C/SiC sont ensuite étudiées par essais push-out afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le couplage fibre/matrice. Dans un premier temps, l'analyse microstructurale des régions interfaciales après essais push-out a été conduite sur des minicomposites HNS/PyC/SiC et TSA3/PyC/SiC élaborés puis testés selon des protocoles similaires au cours d'une précédente étude dans notre laboratoire <sup>[2]</sup>. Ces minicomposites avaient été élaborés à partir d'un fil contenant une centaine de fibres et revêtu d'une interphase de pyrocarbone et d'une matrice SiC. Ils présentent la plupart des caractéristiques des composites 2,5D que nous avons ensuite testés et permettent d'établir une comparaison des mécanismes d'endommagement interfacial en fonction de la nature du renfort utilisé.

La charge maximale applicable par le nano-indenteur est de 500 mN. Les composites 2,5D ayant un couplage F/M trop intense et dont l'épaisseur ne peut être suffisamment diminuée sans dommage ne peuvent pas être analysés par le biais de cette technique (chapitre II §5.3). En parallèle, une analyse par micro-dureté est donc effectuée afin de pouvoir comparer les propriétés des composites SiC/SiC et C/SiC car l'étude précédente n'a concerné que les minicomposites renforcés par des fibres SiC.

### 3.1 Intensité du couplage fibre/matrice des minicomposites SiC/SiC

Au cours de la thèse d'E. Buet <sup>[1]</sup>, des essais push-out ont été menés sur des minicomposites HNS/PyC/SiC et TSA3/PyC/SiC en sollicitant les fibres en compression via un indenteur conique à base tronquée. La figure V.24 présente les courbes chargement-déplacement obtenues lors d'un essai type pour chacun des minicomposites au cours de cette étude. L'interphase de PyC de ces minicomposites est similaire à celle déposée sur les composites de notre étude.

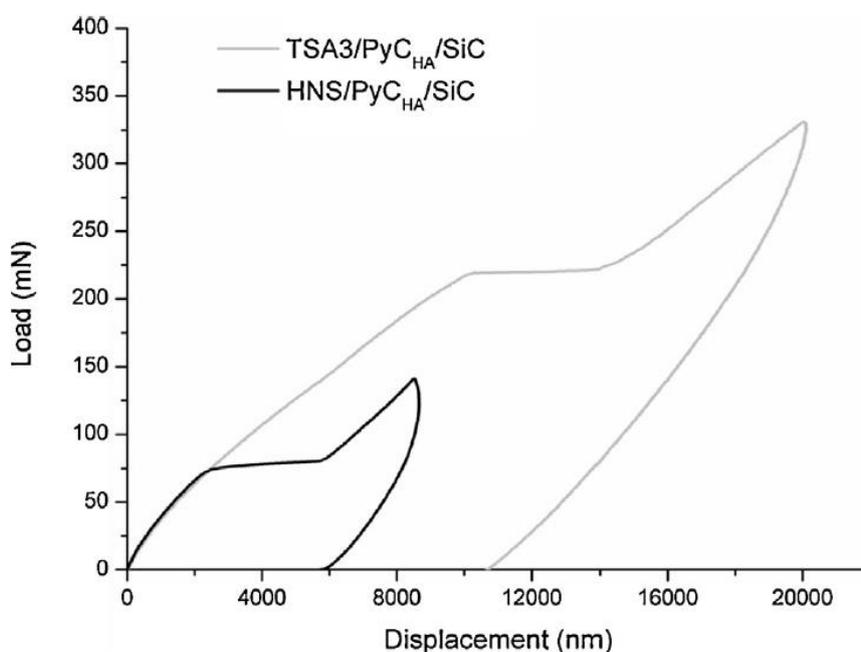


Figure V.24 - Courbes chargement-déplacement des minicomposites HNS/PyC/SiC et TSA3/PyC/SiC (PyC hautement anisotrope) <sup>[2]</sup>

Les résultats relatifs à ces tests sont donnés dans le tableau V.9 avec  $L_f$  et  $D_f$  respectivement la longueur et le diamètre de la fibre indentée,  $F_d$  la force d'amorçage de la décohésion interfaciale,  $\sigma_d$  la contrainte de décohésion,  $F_g$  la force nécessaire pour obtenir une décohésion totale de l'interface et  $\tau_s$  la contrainte interfaciale de cisaillement (voir chapitre II §5.3).

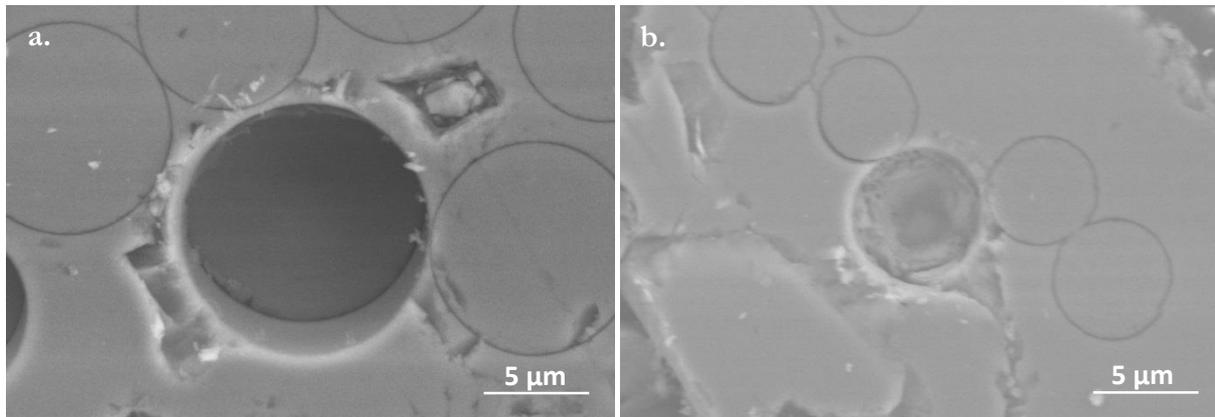
Echantillon	Nombre d'essais	$L_f$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_f$ ( $\mu\text{m}$ )	$F_d$ (mN)	$\sigma_d$ (MPa)	$F_g$ (mN)	$\tau_s$ (MPa)
HNS/PyC/SiC	12	150	12,7 (1)	96 (21)	755 (155)	208 (44)	34,5 (6,5)
TSA3/PyC/SiC	11	100	7,5 (0,5)	60 (20)	1370 (600)	245 (30)	162 (20)

Tableau V.9 - Résultats des essais push-out sur les minicomposites HNS/PyC/SiC et TSA3/PyC/SiC <sup>[1]</sup>

Les forces à appliquer pour induire la décohésion et rompre les liaisons interfaciales dans leur intégralité sont bien plus élevées pour les minicomposites TSA3/PyC/SiC bien que les longueurs de fibres testées soient plus courtes (lames plus fines) et les diamètres choisis plus petits. Les observations MEB après push-out (figure V.25) montrent un endommagement de la fibre TSA3

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT

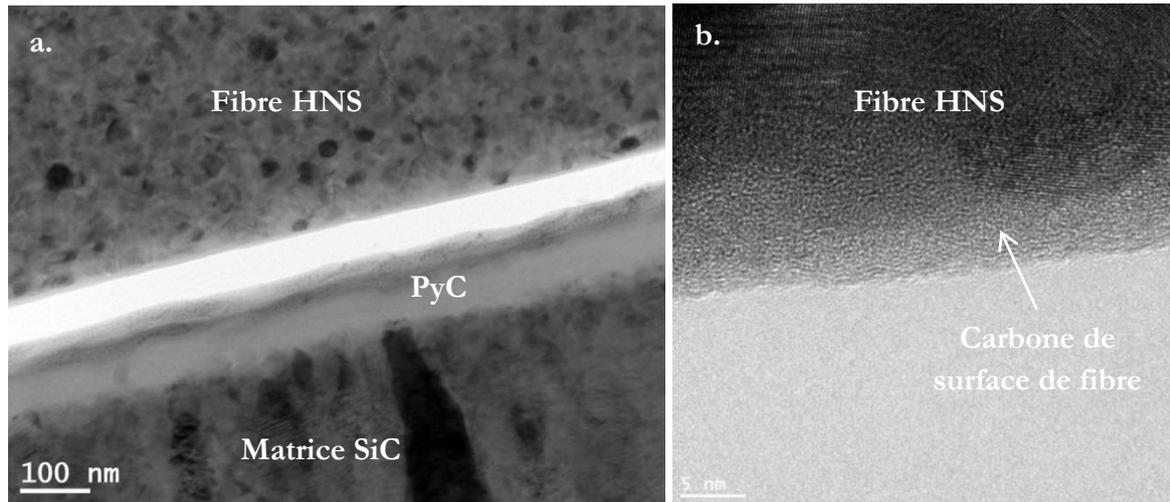
lié à la contrainte de compression atteinte qui est plus importante. La liaison interfaciale TSA3/matrice est ainsi beaucoup plus intense que celle fibre HNS/matrice.



*Figure V.25 - Fibre HNS (a.) et TSA3 (b.) indentées au sein des minicomposites HNS/PyC/SiC et TSA3/PyC/SiC*

En effet, il existe un facteur 4 entre les valeurs des contraintes interfaciales de cisaillement des deux minicomposites. Le couplage F/M des minicomposites renforcés par les fibres HNS est modéré alors que celui des minicomposites renforcés par des fibres TSA3 est fort, ce qui mène à une faible tolérance à l'endommagement de ces matériaux. Comme rappelé au chapitre I §3.3, cette différence d'intensité de couplage F/M a été initialement attribuée à celle de la rugosité de surface de fibres, celle des fibres TSA3 étant trois fois supérieure à celle des fibres HNS [2]. Cela entraînerait de fortes contraintes de compression radiales pendant la friction entre les fibres et la matrice ou le PyC (250 MPa pour les fibres HNS comparé à 1360 MPa pour les fibres TSA3) selon cette étude. Cependant, la réduction de la rugosité de la TSA3 n'a pas permis de diminuer significativement le couplage F/M. D'autres paramètres tels la structure du carbone et la chimie de surface doivent être considérés. Pour analyser les modes locaux d'endommagement, les fibres indentées au sein des composites sont extraites par FIB après essais push-out. Les modifications structurales se déroulant dans les zones interfaciales après chargement sont observées au MET.

Pour les minicomposites HNS/PyC/SiC, une large ouverture est observée entre les fibres HNS et l'ensemble PyC/matrice SiC (figure V.26 a.). Dans cette région, les fissures sont déviées et se propagent entre les fibres HNS et l'interphase de pyrocarbone. Cette analyse microstructurale permet de constater que la liaison entre les premiers plans de PyC déposés par CVI et le carbone faiblement organisé de surface de fibres constitue l'interface la plus faible, véritable fusible mécanique qui rompt en cisaillement. A nouveau, le carbone faiblement organisé de surface de fibres HNS joue un rôle essentiel lors de la décohésion F/M du minicomposite (figure V.26 b.).



*Figure V.26 - Image MET en champ clair de la décohésion F/M du minicomposite HNS/PyC/SiC (a.) et image METHR de la surface de la fibre HNS après essai push-out (b.) (coupe FIB dans le sens longitudinal des fibres)*

Pour les minicomposites TSA3/PyC/SiC, les ouvertures de fissures sont notablement réduites. Néanmoins, celles-ci se propagent entre l'interphase de pyrocarbone et les fibres TSA3 sous l'effet du chargement (figure V.27). Le pyrocarbone reste solidaire de la matrice mais une forte déstructuration de l'interphase carbonée est observée proche de la surface des fibres. A nouveau des variations importantes de densité sont observées dans le PyC avec la formation de filaments fortement désorientés par rapport à l'interface. De nombreux travaux font état de ces observations pour des composites SiC/SiC ou C/SiC <sup>[21][22][23][24][25]</sup>.

Nous faisons l'hypothèse que ces filaments, plus fortement liés à la surface de fibre, ont rompus plus tardivement lors de l'indentation. Il faut également noter que les plans (002) sont difficilement imagés dans les zones plus minces de l'interphase. Une similarité entre les mécanismes locaux d'endommagement consécutifs aux essais push-out et de traction est remarquée pour les échantillons de composites et de minicomposites TSA3/PyC/SiC. Le mode de chargement est différent mais la sollicitation mécanique entraîne, dans les deux cas, une désorganisation des plans de l'interphase de pyrocarbone proche de la surface des fibres TSA3.

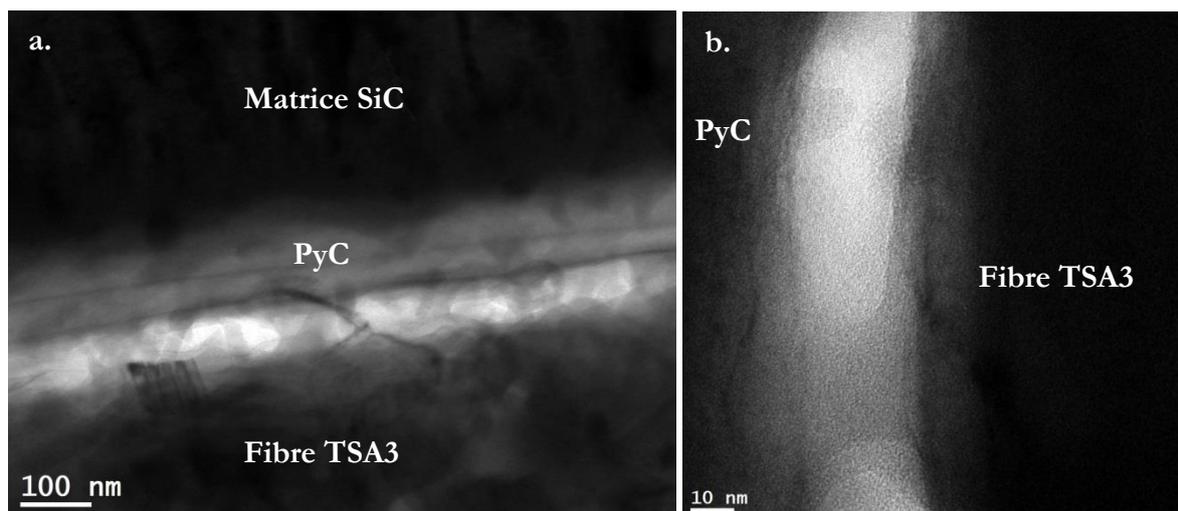


Figure V.27 - Image MET en champ clair de la décohésion F/M du minicomposite TSA3/PyC/SiC (a.) et image METHR de l'interface fibre/PyC l'interphase de PyC (b.) (coupe FIB dans le sens longitudinal des fibres)

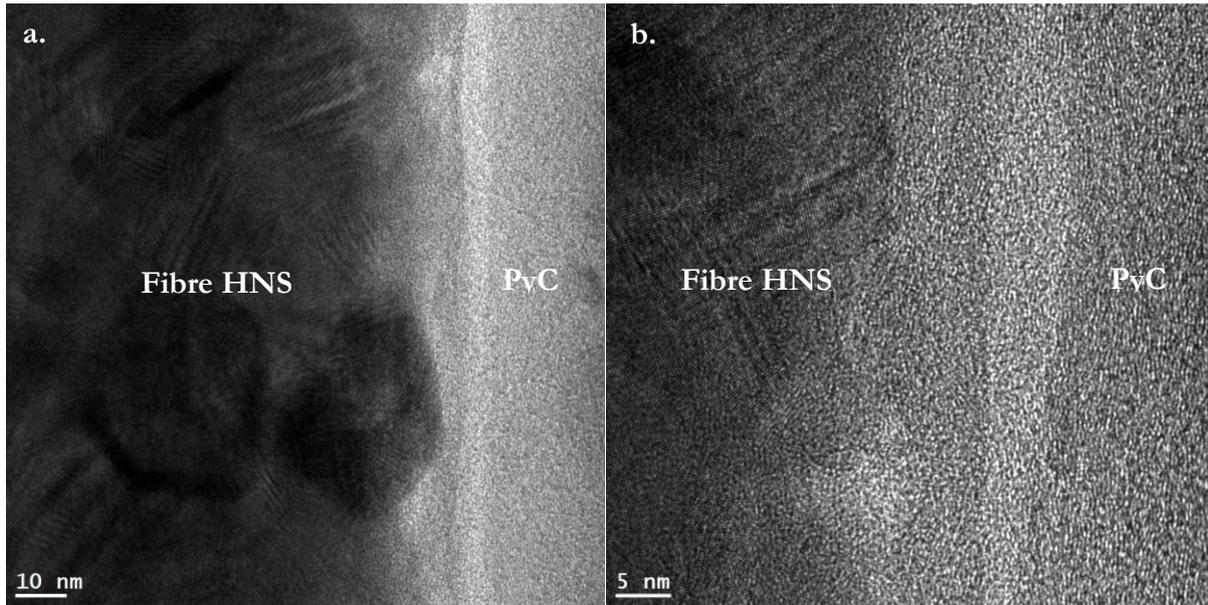
### 3.2 Mesure du couplage fibre/matrice des composites SiC/SiC

Les caractéristiques mécaniques obtenues pour les composites 2,5D HNS/PyC/SiC après essais push-out sont listées dans le tableau V.10 avec celles des minicomposites de même nature pour comparaison. Les contraintes de décohésion  $\sigma_d$  et de cisaillement interfacial  $\tau_s$  sont plus importantes pour le composite. Avec le tissage multidirectionnel de ces matériaux, les fibres ne sont pas strictement alignées dans l'axe de sollicitation comparativement aux échantillons de minicomposites. Du fait des enchevêtrements, l'indentation des fibres est plus difficile à effectuer sur les composites.

Echantillon	Nombre d'essais	$L_f$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_f$ ( $\mu\text{m}$ )	$F_d$ (mN)	$\sigma_d$ (MPa)	$F_g$ (mN)	$\tau_s$ (MPa)
Minicomposite HNS/PyC/SiC	12	150	12,7 (1)	96 (21)	755 (155)	208 (44)	34,5 (6,5)
Composite HNS/PyC/SiC	10	150	13,8 (2,9)	146 (32)	1039 (375)	214 (91)	47,8 (32)

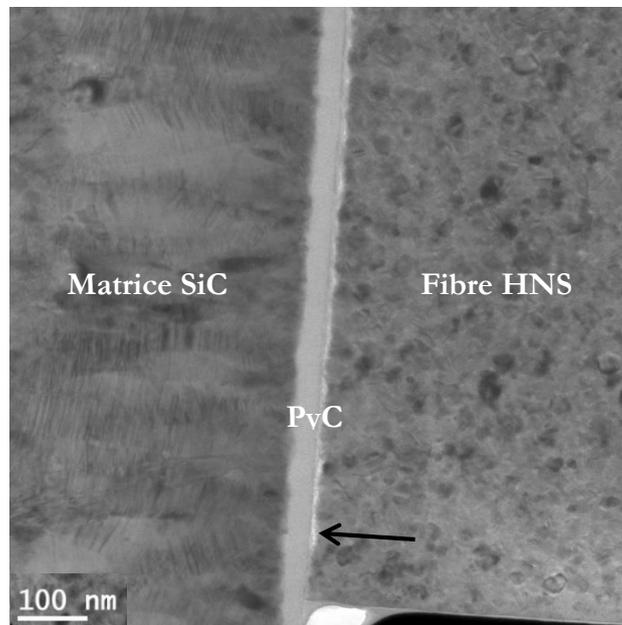
Tableau V.10 - Résultats des essais push-out sur les minicomposites et composites HNS/PyC/SiC

Pour le composite HNS/PyC/SiC, la décohésion F/M est moins nette et marquée que pour le minicomposite HNS/PyC/SiC. Lorsque les plans (002) du carbone peuvent être imagés, une différence d'organisation microstructurale et de densité de l'interphase est observée près de la surface des fibres HNS (figures V.28 a. et V.28 b.). Lors de l'essai push-out, la décohésion semble se produire soit au sein de l'interphase PyC soit entre la surface de fibre et le PyC.



*Figures V.28 - Clichés METHR de l'interface du composite HNS/PyC/SiC après essai push-out (a. et b.) (coupe FIB dans le sens longitudinal des fibres)*

Cependant en inclinant la lame, la zone de décohésion peut être mise parallèle au faisceau d'électrons et est localisée entre la surface de la fibre HNS et le PyC, de la même manière que pour le minicomposite renforcé par les fibres HNS (figure V.29). La différence de densité du PyC observée sur la figure V.28 est due au recouvrement partiel du PyC et de la zone de décohésion.



*Figure V.29 - Image MET en champ clair de l'interface du composite HNS/PyC/SiC après test push-out. L'inclinaison de la lame mince permet d'imager une zone de décohésion sur toute l'épaisseur de la lame (flèche) (coupe FIB dans le sens longitudinal des fibres)*

Les essais push-out effectués sur les composites renforcés par les fibres TSA3 n'ont pas permis d'obtenir les résultats escomptés du fait de la limitation en chargement du nano-indenteur utilisé

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT

(maximum 500 mN). En effet, les contraintes interfaciales étant plus importantes dans les composites TSA3/PyC/SiC, il est nécessaire de diminuer la surface externe de la fibre, i.e. l'épaisseur de la lame, afin de se placer dans la gamme de l'équipement. Ainsi, l'épaisseur des échantillons a été réduite de 150  $\mu\text{m}$  à 70  $\mu\text{m}$ , des problèmes de fragilisation apparaissant pour des épaisseurs plus faibles. La mesure des contraintes de décohésion a montré que celles des composites plaques HNS/PyC/SiC était plus élevées que celles des minicomposites (tableau V.10). Il devrait en être de même pour les composites TSA3/PyC/SiC, par rapport aux minicomposites. Le couplage F/M reste trop important pour réaliser la décohésion de la fibre hors de la gaine matricielle par cette méthode.

Afin de pouvoir induire la décohésion de la fibre TSA3 pour observer les mécanismes locaux d'endommagement à ce type de sollicitation, un micro-duromètre a été employé à la place du nano-indenteur. Pour comparaison, les composites renforcés par les fibres HNS ont aussi été indentés par cette technique. Malheureusement, la seule information obtenue par ce test est la force utilisée pour déchausser la fibre. La pointe de l'indenteur, de type Berkovitch, utilisée pour ces tests présente un diamètre plus important (5  $\mu\text{m}$ ) que celle employée pour les tests push-out (1,5  $\mu\text{m}$ ) ainsi qu'une géométrie différente (pyramidale contre cône à base tronquée). Par conséquence, les deux essais ne sont pas comparables car les bords de la pointe du micro-duromètre entrent en contact avec la matrice plus précocement au cours du test. De plus, la contrainte appliquée sur la fibre est plus importante ce qui peut entraîner une fissuration prématurée de la fibre. Cependant, lorsque les échantillons sont observés après test, les fibres ont bien été déchaussées. On peut supposer que ces essais permettent au moins de soumettre la fibre à une force proche de la force nécessaire pour obtenir une décohésion totale de l'interface ( $F_g$ ) et donc d'obtenir un ordre de grandeur de la contrainte de cisaillement interfacial ( $\tau_s$ ). Cette étude reste qualitative, elle permet de comparer l'intensité du couplage F/M des différents composites SiC/SiC avec et sans interphase de PyC.

La précision entre les forces appliquées par l'indenteur sur les fibres est de 50 mN près, entre 100 à 500 mN, et de 500 mN près, entre 500 et 5000 mN. Vingt fibres ont été indentées pour chaque échantillon, présentant tous la même épaisseur (100  $\mu\text{m}$ ). Pour chaque échantillon, le diamètre de la fibre testée est mesuré. La force employée pour entraîner la décohésion totale de la fibre est déterminée comme étant la force limite avant que le glissement de la fibre ne provoque, par pression de la pointe, l'endommagement sévère de la matrice voire la destruction de l'échantillon. Des forces allant de 250 à 500 mN sont appliquées aux fibres TSA3 tandis que les fibres HNS sont déchaussées pour des forces allant de 150 à 200 mN (tableau V.11). Il est difficile d'inclure un écart-type aux valeurs de contraintes interfaciales de cisaillement obtenues par cette méthode du fait de la précision réduite des forces appliquées pour déchausser les fibres.

La contrainte de cisaillement interfacial ( $\tau_s$ ) des composites HNS/PyC/SiC ( $\sim 50$  MPa) est du même ordre de grandeur que celle déterminée au cours des essais push-out (48 MPa). Les essais de microdureté conduits sur les composites HNS/SiC et HNS/PyC/SiC conduisent à des  $\tau_s$  proches (resp  $\sim 60$  et 50 MPa). La décohésion interfaciale des composites HNS/SiC s'effectue à un chargement plus élevé que celui appliqué sur les composites HNS/PyC/SiC. Bien que cette étude reste semi-quantitative, ces résultats pourraient révéler que la force des liaisons PyC/surface de fibre HNS est légèrement plus faible que celle des liaisons matrice SiC/surface de

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT

fibre HNS. Cependant, l'incertitude liée aux valeurs obtenues étant importantes, cette analyse reste hypothétique. D'après les observations MEB après essais, le déplacement de l'indenteur amenant au glissement de la fibre HNS paraît important pour les composites HNS/SiC et HNS/PyC/SiC en comparaison aux autres échantillons de composites renforcés par les fibres TSA3 et par les fibres de carbone (figures V.30 a., b., c. et d.).

La décohésion des fibres TSA3 s'effectue à un chargement beaucoup plus important que pour celle des fibres HNS (tableau V.11). En effet, le déchaussement des fibres TSA3 est difficile à obtenir, d'après les observations MEB (figures V.30 e. et f.). La trace de la pointe de l'indenteur est visible à la surface de la fibre TSA3 au sein du composite TSA3/PyC/SiC (figure V.30 g.) et des fissures se propagent dans la fibre (figure V.30 h.). Ces résultats rejoignent ceux effectués sur les minicomposites SiC/SiC par essais push-out. Les liaisons interfaciales des composites renforcés par les fibres TSA3 sont plus fortes que celles des composites renforcés par les fibres HNS.

De plus, il est observé que la contrainte de cisaillement interfacial évaluée via cette méthode pour les composite TSA3/PyC/SiC (180 MPa) est plus élevée que celle obtenue sur minicomposite par essai push-out (162 MPa). L'influence du réseau tridimensionnel du composite sur le glissement des fibres TSA3 est aussi important que sur celui des fibres HNS. Cependant, l'influence de l'interphase de PyC sur le couplage F/M permet d'obtenir une contrainte de cisaillement interfaciale deux fois plus faible pour les composites TSA3/PyC/SiC en comparaison aux composites TSA3/SiC (360 MPa). Une telle intensité de liaison interfaciale explique probablement le comportement quasi-fragile obtenu sous sollicitation mécanique en traction pour ce type de matériau.

Contrairement aux essais push-out, les mécanismes locaux d'endommagement n'ont pas été appréhendés après essais par micro-dureté. Il serait difficile d'obtenir des informations par l'observation par METHR de l'interface de ces composites, car l'échantillon a été endommagé après l'essai à cause de la taille trop importante de l'indent.

Echantillon	HNS/SiC	HNS/PyC/SiC	TSA3/SiC	TSA3/PyC/SiC
<b>Contrainte de cisaillement interfacial (<math>\tau_s</math>) (MPa)</b>	~ 60	~ 50	~ 360	~ 180

*Tableau V.11 - Contraintes de cisaillement interfacial des composites renforcés par les fibres HNS et TSA3 obtenues à l'aide du micro-duromètre*

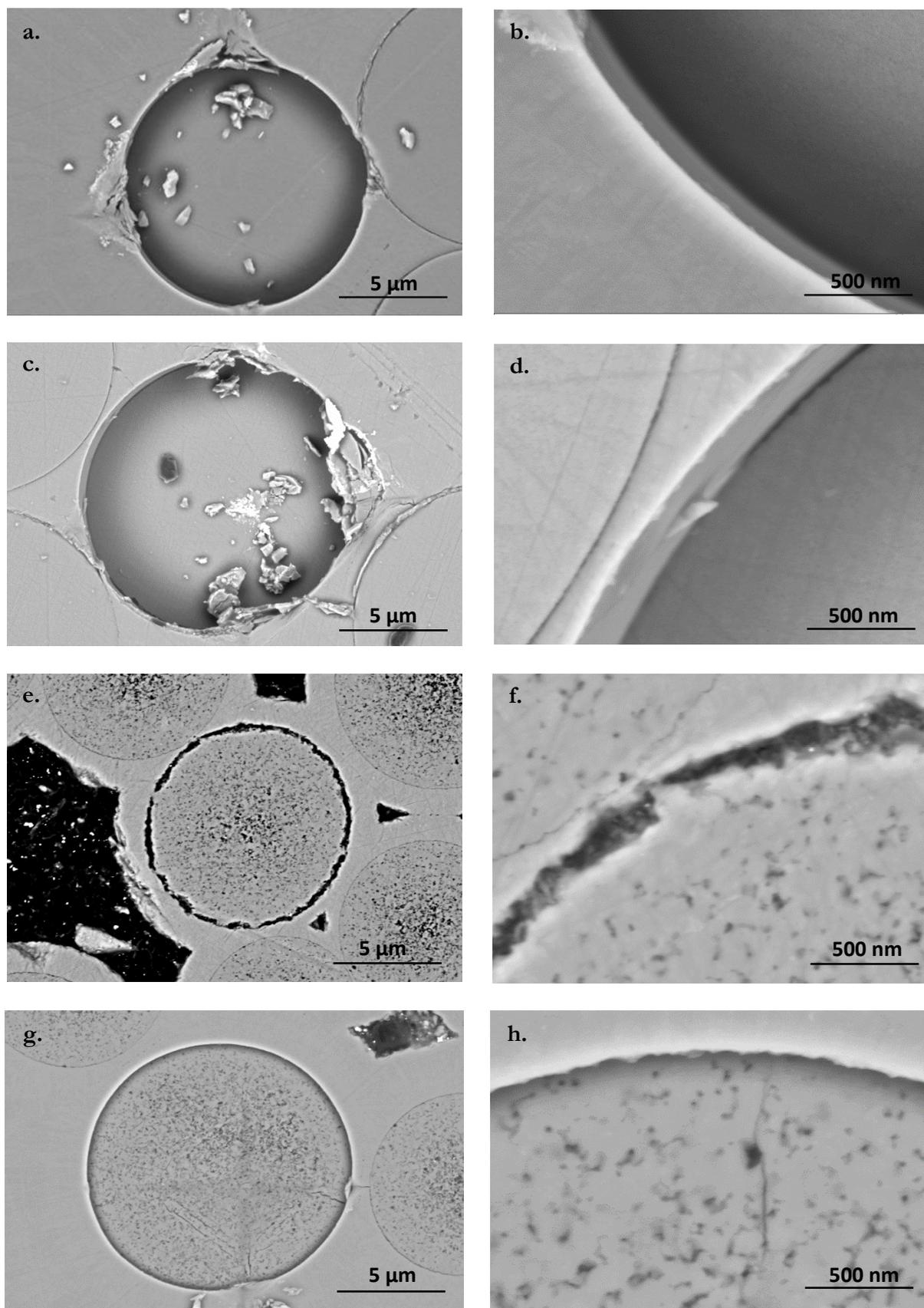


Figure V.30 - Indentations des fibres HNS au sein des composites HNS/SiC (a. et b.) et HNS/PyC/SiC (c. et d.) et des fibres TSA3 au sein des composites TSA3/SiC (e. et f.) et TSA3/PyC/SiC (g. et h.)

### 3.3 Mesure du couplage fibre/matrice des composites C/SiC

Au cours des travaux d'E. Buet, les minicomposites C/SiC n'ayant pas été étudiés, nous ne disposons pas d'échantillons indentés. Pour pouvoir indenter les fibres T300 et T300THT, nous avons réduit l'épaisseur des composites à des valeurs comprises entre 70 et 100  $\mu\text{m}$ . Lors des essais sur les composites T300THT/PyC/SiC, des fibres ont pu être indentées mais les courbes charge-déplacement obtenues ont été difficilement exploitables. Pour les composites renforcés par les fibres T300 avec ou sans PyC et T300THT sans PyC, le chargement même maximal n'a pas permis d'obtenir le déchaussement des fibres. Ces essais n'ayant pas été concluants, des essais par micro-dureté ont été également effectués sur ces matériaux dans les mêmes conditions que précédemment. L'épaisseur des échantillons est de 100  $\mu\text{m}$  afin de comparer ces résultats à ceux effectués sur les composites SiC/SiC. Les charges appliquées sur les fibres T300 et T300THT et les contraintes de décohésion obtenues sont répertoriées dans le tableau V.12.

D'après ces données, l'intensité du couplage F/M est notablement plus forte pour les composites renforcés par les fibres T300 que T300THT avec des contraintes de cisaillement interfaciales 2 à 5 fois plus grande sans PyC qu'en présence de cette interphase. Bien entendu, au vue de la faible précision de l'expérience à ces chargements où la précision peut ne pas descendre en deçà de 500 mN, ces résultats sont à prendre avec précaution. La matrice est très endommagée autour de la fibre T300 qui a peu glissé au cours de l'essai (figures V.31 a., b. et c.). Il est difficile d'observer les mécanismes de décohésion interfaciale pour le composite T300/PyC/SiC du fait de la forte quantité de débris matriciels (figure V.31 d.). Le couplage F/M fort expliquant le comportement mécanique macroscopique fragile des composites C/SiC (cf §2.3) est confirmé ici. Concernant les composites renforcés par les fibres T300THT, le chargement nécessaire pour faire glisser la fibre hors de la matrice est du même ordre de grandeur que celui des composites renforcés par les fibres HNS. La contrainte de cisaillement interfacial des composites T300THT/SiC et T300THT/PyC/SiC est de l'ordre de 60 MPa. Encore une fois, la présence de l'interphase carbonée ne modifie pas le comportement mécanique de ces matériaux. Une bonne extraction des fibres T300THT est observée au sein des composites T300THT/SiC et T300THT/PyC/SiC (figures V.31 e., f., g. et h.).

Echantillon	T300/SiC	T300/PyC/SiC	T300THT/SiC	T300THT/PyC/SiC
Contrainte de décohésion (MPa) ( $\sigma_d$ )	~ 400	~ 200	~ 60	~ 60

Tableau V.12 - Contraintes de cisaillement interfacial des composites renforcés par les fibres T300 et T300THT obtenues à l'aide du micro-duromètre

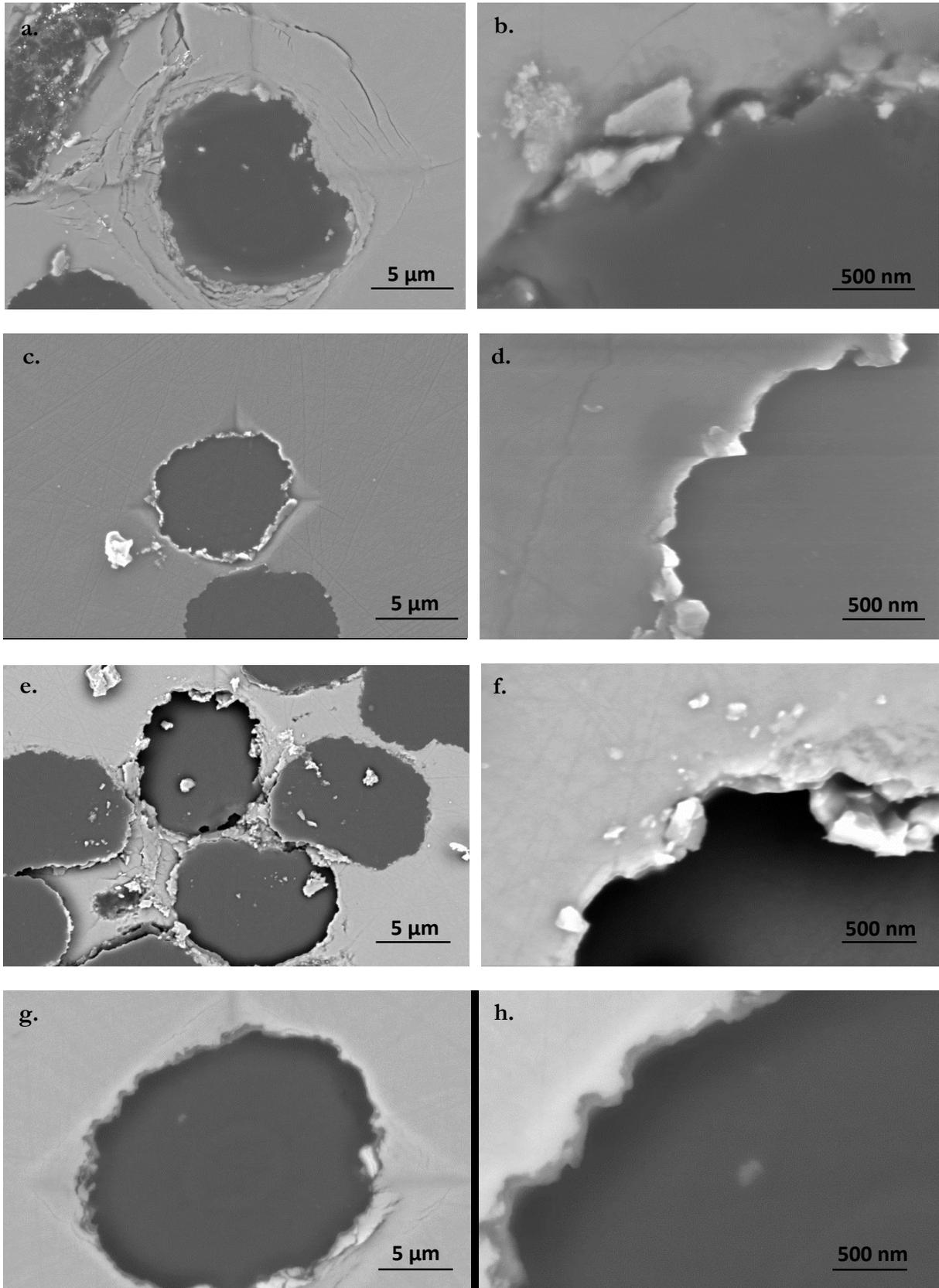


Figure V.31 - Indentations des fibres T300 au sein des composites T300/SiC (a. et b.) et T300/PyC/SiC (c. et d.) et des fibres T300THT au sein des composites T300THT/SiC (e. et f.) et T300THT/PyC/SiC (g. et h.)

### 4. DISCUSSION GÉNÉRALE

Les essais mécaniques de traction (monotone et cyclée) et de nano-indentation (push-out et micro-dureté) ont permis d'évaluer et de comparer le comportement mécanique et l'intensité de couplage fibre/matrice des composites à matrice céramique de l'étude. Les résultats obtenus ont mis en évidence des différences de comportement mécanique entre les deux fibres SiC. De plus, un parallèle entre composites SiC/SiC et C/SiC a aussi été établi et des similitudes ont été observées au niveau des mécanismes locaux d'endommagement.

Les composites SiC/SiC renforcés par les fibres HNS possèdent un comportement élastique endommageable ( $\sigma_r \sim 250-300$  MPa et  $\epsilon_r \sim 0,4$  %) du fait de leur couplage F/M optimisé. L'un des enseignements les plus intéressants de cette étude est l'observation d'un comportement élastique endommageable même sans interphase de PyC. Les composites C/SiC renforcés par les fibres T300THT présentent aussi des contraintes et des déformations à rupture élevées ( $\sigma_r \sim 200$  MPa et  $\epsilon_r \sim 0,5$  %).

Inversement, les composites T300/SiC, T300/PyC/SiC et TSA3/SiC ont un comportement fragile, traduisant un couplage F/M intense, et une contrainte interfaciale de cisaillement importante. L'interphase PyC améliore les propriétés mécaniques des composites renforcés par les fibres TSA3 en donnant un comportement pseudo-ductile à ces composites. Cependant, la déformation et la contrainte à rupture des composites TSA3/PyC/SiC restent insuffisantes ( $\sigma_r \sim 250$  MPa et  $\epsilon_r \sim 0,2$  %). Les propriétés des composites C/SiC ne sont pas impactées par la présence d'une interphase carbonée mais uniquement par le traitement thermique effectué sur les fibres. Pour aller plus loin dans la compréhension, les mécanismes locaux d'endommagement ont été étudiés par l'observation au MET, et plus particulièrement en haute résolution, des interfaces des composites unidirectionnels (minicomposites) et 2,5D, après essais mécaniques.

Pour les minicomposites et les composites renforcés par les fibres HNS, la sollicitation mécanique en traction ou par push-out entraîne une décohésion régulière entre le pyrocarbone et le carbone de surface de fibres, interface qui doit être la plus faible du matériau. Cela induit une bonne tolérance à la déformation et des contraintes et déformations à rupture importantes. D'après le chapitre IV §2.1, les premiers plans du PyC se déposent avec une orientation aléatoire sur le carbone faiblement organisé en surface des fibres HNS. La structure du PyC est moins organisée à l'interface F/M, près de la surface des fibres. Cette organisation microstructurale de l'interface PyC/carbone de surface peu organisé faciliterait la décohésion interfaciale du composite et donc la déviation des fissures matricielles. De ce fait, la structure du carbone de surface des fibres HNS, et plus précisément des résidus du polymère d'ensimage (PVA), jouerait un rôle important sur les mécanismes d'endommagement.

Le comportement mécanique des composites HNS/PyC/SiC est retrouvé pour les composites HNS/SiC (comportement pseudo-ductile et forte déformation à la rupture). L'interface matrice SiC/carbone de surface de fibre devient la plus faible du composite et permet des décohésions interfaciales. Les mécanismes locaux d'endommagement des composites renforcés par les fibres HNS avec et sans interphase de PyC sont donc régis par la surface des fibres. Le carbone faiblement organisé n'est lié que faiblement au SiC ou au PyC et joue seul le rôle de déviateur de fissures. Cependant, la contrainte de cisaillement interfacial reste tout de même plus élevée pour

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT

les composites HNS/SiC, entraînant une longueur de rechargement plus courte, une densité de fissures matricielles plus forte et une baisse des contraintes et déformations à la rupture de par l'absence d'interphase pyrocarbone.

Les mécanismes d'endommagement des minicomposites et composites renforcés par les fibres TSA3 diffèrent de ceux renforcés par les fibres HNS. D'après le chapitre IV §3.1, le PyC déposé par CVI s'oriente préférentiellement sur le carbone organisé de surface de fibres TSA3. Cette interaction interfaciale conduit à un couplage F/M plus intense pour les composites TSA3 /PyC/SiC et une plus faible tolérance à l'endommagement que pour les composites renforcés par les fibres HNS. Le comportement des composites TSA3/PyC/SiC reste cependant pseudo-ductile, le PyC joue son rôle de déviateur de fissures.

Après les essais de traction sur composites et de push-out sur minicomposite TSA3/PyC/SiC, une décohésion F/M est observée avec une rupture beaucoup moins régulière que pour les composites renforcés par les HNS. Le PyC est fortement endommagé avec des zones ayant été rompu plus tardivement que d'autres. Nous relierons cela à la microstructure de surface des fibres TSA3, présentant une alternance de grains de SiC et d'amas de carbone turbostratique. D'après le chapitre III §3.3.2, la présence de résidus du polymère d'ensimage est quasi inexistante en surface de ces fibres. Les premiers plans de PyC se déposent soit sur ce carbone de surface soit sur les grains de SiC. Cette hétérogénéité de composition de surface des fibres TSA3 pourrait être à l'origine de ces mécanismes de décohésion. Cependant, il n'a pas pu être déterminé si ce sont les plans PyC initialement liés aux grains SiC qui cassent les premiers, lors de la sollicitation, ou ceux liés au carbone de surface.

Ce comportement pseudo-ductile est perdu en l'absence de PyC. Pour les composites TSA3/SiC sans interphase, les fissures matricielles se propagent directement au sein des fibres TSA3 induisant un comportement mécanique fragile contrairement aux HNS/SiC. Il a été remarqué, grâce aux essais par micro-dureté, que les liaisons interfaciales des composites TSA3/SiC, étaient plus fortes que celles des composites TSA3/PyC/SiC. Par ces résultats, l'hypothèse pourrait être faite qu'au sein des composites TSA3/PyC/SiC, les liaisons PyC/carbone turbostratique de surface soient les liaisons interfaciales qui rompent en premier, suivies des liaisons PyC/grains SiC.

Les composites renforcés par les fibres T300, quant à eux, possèdent un comportement fragile avec une faible tolérance à l'endommagement. Le comportement mécanique des composites C/SiC diffère de celui des composites SiC/SiC : la présence d'une interphase ne permet pas d'apporter une amélioration de leurs propriétés à la rupture. Les composites C/SiC sont pré-fissurés post élaboration de par la forte concentration des contraintes résiduelles d'origine thermique au sein des différentes phases, apparaissant au cours du refroidissement. L'interphase PyC reste liée à la surface des fibres dans son intégralité suite à cet endommagement. Cependant, d'après ce qui a été vu au cours des chapitres précédents, les liaisons entre la surface des fibres T300 et le PyC sont fortes. Ce couplage interfacial intense ne permet pas d'éviter la propagation des fissures matricielles au sein des fibres et induit une tolérance à l'endommagement limitée. L'interphase de PyC ne tient plus son rôle de déviateur de fissures au sein de ces composites.

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT

Comparativement aux composites renforcés par les fibres T300, le couplage F/M est moins intense pour les composites renforcés par les fibres T300THT. D'après les essais de traction, leur comportement mécanique est élastique endommageable et est donc moins impacté par les contraintes résiduelles d'origine thermique qui sont pourtant du même ordre de grandeur. D'après le chapitre IV 4.3 et 4.4, ces contraintes induisent des décohésions à l'interface entre le PyC (ou la matrice) et la surface des fibres (voire dans les premiers nanomètres de ces fibres). Ce pré-endommagement peut entraîner la formation d'une phase intermédiaire entre les fibres T300THT et la matrice, pour les composite T300THT/SiC, ou entre les fibres T300THT et l'interface de PyC qui reste liée à la matrice, pour les composites T300THT/PyC/SiC. Cette région rappelle celle observée à l'interface des fibres TSA3 et du PyC dans les composites TSA3/PyC/SiC après essai mécanique. Au cours du refroidissement du composite, les liaisons entre les plans de graphène de la surface des fibres T300THT et le PyC ou le SiC rompent et se cassent sous l'effet des contraintes internes ce qui provoque l'apparition de cette région faiblement organisée et homogène. L'homogénéité de cette région intermédiaire pourrait être due au fait que l'extrême surface des fibres T300THT est constituée exclusivement de plans de graphène contrairement à celle des fibres TSA3 où apparaît à la fois des plans de graphène (carbone de surface) et les grains SiC. Lors de la sollicitation mécanique, la région faiblement organisée entre les fibres T300THT et le PyC (ou la matrice SiC) s'endommage et devient l'interface la plus faible de ces composites. Cette région intermédiaire joue le même rôle que le carbone d'extrême surface des fibres HNS et rend négligeable celui de l'interphase PyC. Une interface faiblement organisée au sein d'un composite à matrice céramique conduit bien à un couplage F/M meilleur et facilite ainsi la déviation des fissures matricielles évitant la fissuration des fibres.

### 5. CONCLUSION

Les propriétés mécaniques des composites SiC/SiC et C/SiC ont été étudiées au cours de ce chapitre par essais de traction et de push-out/micro-dureté. Cette étude a confirmé la différence de comportement mécanique entre les composites SiC/SiC mais aussi entre les composites C/SiC. Les composites renforcés par les fibres HNS présentent une tolérance à l'endommagement plus importante que celle des composites renforcés par les fibres TSA3. Pour les composites renforcés par les fibres de carbone, le traitement thermique à 1600°C des fibres T300 permet aux composites de passer d'un comportement fragile à un comportement élastique endommageable.

L'étude par MET des échantillons après sollicitation mécanique a permis de constater que le comportement mécanique de ces matériaux dépend des interactions interfaciales entre les fibres, le pyrocarbone et la matrice SiC. Pour les composites SiC/SiC, il est avéré que l'interface PyC/carbone de surface de fibres semble bien être l'interface qui contrôle le couplage F/M. Cependant, pour les composites HNS/SiC, le carbone faiblement organisé de surface des fibres HNS peut jouer seul le rôle de déviateur de fissures. L'organisation microstructurale de ce carbone de surface des fibres faciliterait la déviation des fissures matricielles et donc la décohésion interfaciale du composite. Cette couche carbonée rendrait moins indispensable la

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT

présence de l'interphase de PyC pour les composites renforcés par les fibres HNS en comparaison aux composites renforcés par les fibres TSA3.

De plus, le comportement mécanique des composites renforcés par les fibres de carbone n'évolue pas en présence d'une interphase de PyC mais uniquement avec le traitement thermique effectué sur les fibres. Par conséquent, le couplage F/M des composites C/SiC dépend surtout de la chimie et de la structure de l'extrême surface de leur renfort qui influencent la force des liaisons F/PyC ou F/matrice SiC. La zone interfaciale créée au refroidissement entre les plans de graphène de surface des fibres T300THT et l'interphase PyC (ou la matrice) facilite la décohésion interfaciale de ces composites lors de la sollicitation mécanique. La présence de régions interfaciales faiblement organisées induit un couplage F/M idéal à la fois pour les composites renforcés par les fibres HNS mais aussi renforcés par les fibres T300THT.

Une phase faiblement organisée semble également se former entre les fibres TSA3 et l'interphase PyC, au cours de l'essai mécanique. Contrairement à celle des composites renforcés par les fibres T300THT, la phase intermédiaire des composites TSA3/PyC/SiC présente une structure hétérogène du fait de l'hétérogénéité de l'extrême surface des fibres TSA3 composée de carbone de surface organisé et de carbure de silicium. En effet, la force des liaisons entre les plans du PyC et les grains SiC est plus élevée que celle des liaisons entre les plans PyC et le carbone de surface des fibres. Néanmoins, cette région faiblement organisée favorise la tolérance à la déformation des composites TSA3/PyC/SiC mais qui, par comparaison, est plus faible que celle des composites renforcés par les fibres HNS et T300THT.

Afin d'améliorer le comportement mécanique des composites TSA3/PyC/SiC, une phase faiblement organisée et homogène devrait être présente initialement à l'interface F/M de ces matériaux. Un traitement de surface des fibres TSA3 devrait être alors envisagé afin d'obtenir cette couche de carbone faiblement organisé, telle qu'elle est présente sur les fibres HNS. Cette couche permettrait de limiter l'action du carbone très organisé de surface des fibres TSA3, qui induit des interactions interfaciales très fortes avec le pyrocarbone, et de conduire à un couplage F/M idéal pour les composites TSA3/PyC/SiC.

### RÉFÉRENCES

- [1] E. Buet, "Manuscrit de thèse : Influence des caractéristiques de surface des fibres de type Hi-Nicalon S et Tyranno SA3 sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC," Université de Haute-Alsace, 2012.
- [2] F. Bernachy-Barbe, "Manuscrit de thèse : Caractérisation des mécanismes d'endommagement et modélisation du comportement mécanique sous chargements multi-axiaux de tubes composites SiC/SiC," Ecole des Mines de Paris, CEA, 2014.
- [3] C. Sauder, A. Brusson, and J. Lamon, "Influence of Interface Characteristics on the Mechanical Properties of Hi-Nicalon type-S or Tyranno-SA3 Fiber-Reinforced SiC/SiC Minicomposites," *International Journal Of Applied Ceramic Technology*, vol. 7, no. 3, pp. 291-303, 2010.
- [4] E. Buet, C. Sauder, D. Sornin, S. Poissonnet, J.-N. Rouzaud, and C. Vix-Guterl, "Influence of surface fibre properties and textural organization of apyroc carbon interphase on the interfacial shear stress of SiC/SiC minicomposites reinforced with Hi-Nicalon S and Tyranno SA3 fibres", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 2, pp- 179–188, 2014.
- [5] S. Bertrand, R. Pailler, and J. Lamon, "SiC/SiC minicomposites with nanoscale multilayered fibre coatings," *Composites Science and Technology*, vol. 61, no. 3, pp. 363-367, 2001.
- [6] C. Sauder, A. Brusson, and J. Lamon, "Mechanical Properties of Hi-Nicalon S and SA3 Fiber Reinforced SiC/SiC Minicomposites," *Mechanical Properties and Processing of Ceramic Binary, Ternary, and Composite Systems: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 29, no. 2, pp. 89-99, 2009.
- [7] J. Lamon, F. Rebillat, and A. G. Evans, "Microcomposite test procedure for evaluating the interface properties of ceramic matrix composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, no. 2, pp. 401-405, 1995.
- [8] J. Lamon, "Stochastic approach to multiple cracking in composite systems based on the extreme-values theory," *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 10, pp. 1607-1614, 2009.
- [9] G. N. Morscher, and J. Martinez-Fernandez, "Fiber Effects on Minicomposite Mechanical Properties for Several Silicon Carbide Fiber-Chemically Vapor-Infiltrated Silicon Carbide Matrix Systems," *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 82, no. 1, pp. 145-155, 1999.
- [10] T. Morimoto, K. Yamamoto, and S. Ogihara, "Strength improvement on an imaginary SiC fiber of ideal diameter and reduced internal defects estimated from the Weibull scaling of Tyranno ZMI fiber," *JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering*, vol. 49, no. 1, pp. 15-19, 2006.
- [11] J. Lamon, "A micromechanics-based approach to the mechanical behavior of brittle-matrix composites," *Composites Science and Technology*, vol. 61, no.15, pp. 2259-2272, 2001.
- [12] C. Sauder, A. Brusson, and J. Lamon, "Influence of Interface Characteristics on the Mechanical Properties of Hi-Nicalon type-S or Tyranno-SA3 Fiber-Reinforced SiC/SiC

## CHAPITRE 5 - INFLUENCE DE L'INTERFACE F/M SUR LE COMPORTEMENT

- Minicomposites," *International Journal Of Applied Ceramic Technology*, vol. 7, no. 3, pp. 291-303, 2010.
- [13] J. Lamon, "Stochastic approach to multiple cracking in composite systems based on the extreme-values theory," *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 10, pp. 1607-1614, 2009.
- [14] G. Camus, L. Guillaumat, and S. Baste, "Development of damage in a 2D woven C/SiC composite under mechanical loading: I. Mechanical characterization," *Composites Science and Technology*, vol. 56, no.12, pp. 1363-1372, 1996.
- [15] C. Yanjun, J. Guiqiong, W. Bo, and L. Wei, "Elastic behavior analysis of 3D angle-interlock woven ceramic composites," *Acta Mechanica Solida Sinica*, vol. 19, no. 2, pp. 152-159, 2006.
- [16] Y. Xu, L. Cheng, L. Zhang, H. Yin, and X. Yin, "Mechanical properties of 3D fiber reinforced C/SiC composites." *Materials Science and Engineering: A*, vol. 300, no. 1, pp. 196-202, 2001.
- [17] F. Lamouroux, X. Bourrat, R. Naslain, and J. Sevely, "Structure/oxidation behavior relationship in the carbonaceous constituents of 2D-C/PyC/SiC composites," *Carbon*, vol. 31, no. 8, pp. 1273-1288, 1993.
- [18] J. Lamon, and J.-L. Bobet, "Influence des contraintes résiduelles sur le comportement mécanique des composites à matrice céramique," *Revue de métallurgie*, vol. 94, no. 2, pp. 207-218, 1997.
- [19] J.-L. Bobet, and J. Lamon, "Study of thermal residual stresses in ceramic matrix composites," *Journal of alloys and compounds*, vol. 259, no.1-2, pp. 260-264, 1997.
- [20] C. Sauder, J. Lamon, and R. Paillet, "The tensile behavior of carbon fibers at high temperatures up to 2400 °C," *Carbon*, vol. 42, no. 4, pp. 715-725, 2004.
- [21] G. Boitier, S. Darzens, J.-L. Chermant, and J. Vicens, "Microstructural investigation of interfaces in CMCs," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, no. 10, pp. 1467-1470, 2002.
- [22] J. Vicens, M.-H. Rouillon, P. Fourvel, F. Abbé, M. Gomina, and J.-L. Chermant, "TEM observations of SiC-SiC materials with a carbon interphase after tests at high temperature," *Microscopy Microanalysis Microstructures*, vol. 2, no. 1, pp. 75-85, 1991.
- [23] H. Liu, H. Cheng, J. Wang, R. Che, G. Tang, and Q. Ma, "Microstructural investigations of the pyrocarbon interphase in SiC fiber-reinforced SiC matrix composites," *Materials Letters*, vol. 63, no. 23, pp. 2029-2031, 2009.
- [24] K. A. Appiah, Z. L. Wang, and W. J. Lackey, "Characterization of interfaces in C fiber-reinforced laminated C-SiC matrix composites," *Carbon*, vol. 38, no. 6, pp. 831-838, 2000.
- [25] H. Tian, H.-T. Liu, and H.-F. Cheng, "Mechanical and microwave dielectric properties of KD-I SiCf/SiC composites fabricated through precursor infiltration and pyrolysis," *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, pp. 9009-9016, 2014.

**CHAPITRE 6**

**VERS L'AMÉLIORATION DU**  
**COUPLAGE F/M DES COMPOSITES**  
**TSA3/PYC/SiC**

# CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

## TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION.....	162
2. TRAITEMENT DE SURFACE DES FIBRES TSA3 .....	162
2.1 Procédure expérimentale .....	163
2.2 Analyse microstructurale des fibres TSA3 traitées .....	164
2.2.1 Fibres ensimées .....	164
2.2.2 Fibres désensimées.....	165
2.3 Analyse chimique des fibres TSA3-2% et TSA3-6% .....	167
2.3.1 Étude du désensimage des fibres TSA3-2% et TSA3-6% .....	167
2.3.2 Composition chimique de l'extrême surface des fibres TSA3 traitées.....	170
3. COUPLAGE F/M DU COMPOSITE TSA3/PYC/SIC APRÈS TRAITEMENT DE SURFACE DES FIBRES TSA3.....	174
3.1 Elaboration des composites TSA3 <sub>2%</sub> /PyC/SiC et TSA3 <sub>6%</sub> /PyC/SiC .....	174
3.2 Caractérisation mécanique des composites TSA3 <sub>2%</sub> /PyC/SiC et TSA3 <sub>6%</sub> /PyC/SiC.....	175
3.3 Caractérisation microstructurale des composites après essai mécanique .....	176
4. DISCUSSION GÉNÉRALE .....	179
5. CONCLUSION.....	180
RÉFÉRENCES .....	182

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SiC

### 1. INTRODUCTION

D'après l'étude des mécanismes d'endommagement des composites renforcés par les fibres SiC et carbone, la présence d'une couche de carbone faiblement organisé entre les fibres et l'interphase de PyC permet l'obtention d'un couplage F/M d'intensité modérée. Les liaisons interfaciales du composite étant plus faibles, la déviation des fissures à l'interface est facilitée, ce qui évite leur propagation au sein des fibres et permet ainsi l'obtention du comportement mécanique recherché.

Le carbone de surface des fibres TSA3, très organisé, induit un couplage fort avec l'interphase de PyC et provoque ainsi la rupture prématurée des composites TSA3/PyC/SiC. Des pistes d'optimisation du couplage F/M de ces composites ont donc été pensées et doivent être mises en place afin d'améliorer leur comportement mécanique. L'une de ces voies serait de reconstituer le carbone faiblement organisé présent en surface des fibres HNS. Un traitement de surface des fibres TSA3 est alors envisagé pour obtenir cette couche carbonée. La procédure expérimentale de ce traitement est décrite au cours de ce chapitre. La surface de ces fibres est ensuite analysée à chaque étape du traitement par microscopie électronique (MEB et MET). Afin de comparer ces fibres désensimées traitées avec les fibres TSA3 brutes, une étude par analyse thermogravimétrique couplée à de la spectrométrie de masse mais aussi par spectroscopie de photoélectrons est effectuée.

Des composites sont élaborés avec les fibres TSA3 traitées dont les propriétés mécaniques sont analysées par essais de traction. Par la suite, l'interface F/M de ces composites est observée par MET afin de savoir si le traitement des fibres TSA3 a eu un impact sur les mécanismes locaux d'endommagement et le couplage F/M de ces matériaux.

### 2. TRAITEMENT DE SURFACE DES FIBRES TSA3

Le carbone faiblement organisé de surface des fibres HNS résulte vraisemblablement de la pyrolyse de leur polymère d'ensimage, le PVA. Ces résidus carbonés recouvrent la surface des fibres HNS et notamment le carbone libre de structure turbostratique présent sur les grains SiC de ces fibres et résultant de la dernière étape de pyrolyse lors de la fabrication des fibres. L'extrême surface des fibres TSA3 est elle aussi composée de ce carbone fortement organisé. Afin de limiter son influence sur le couplage F/M des composites renforcés par les fibres TSA3, un traitement de surface, détaillé dans ce chapitre, est effectué sur ces fibres. Un ré-ensimage des fibres TSA3 (préalablement désensimées) par le polymère d'ensimage des fibres HNS (PVA) permettrait éventuellement d'obtenir la même structure de surface que celle des fibres HNS et par conséquent, le comportement mécanique recherché. Les fibres sont ainsi ensimées par des solutions à différentes concentrations de PVA. Des analyses microstructurales et chimiques sont réalisées dans le but de confirmer l'évolution de la surface des fibres TSA3 et de déterminer si la couche de carbone attendue est obtenue.

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

### 2.1 Procédure expérimentale

Les données du fabricant donnent un taux massique de 1,1 – 1,2% d'ensimage à base de PVA en surface de fibre HNS <sup>[1]</sup>. Le PVA utilisé pour le traitement des fibres TSA3 est le même que celui employé au chapitre II §2.1 (Mowiol 4-88) pour effectuer les analyses thermogravimétriques couplées à de la spectrométrie de masse. Deux solutions à différents pourcentages massiques de polymère sont élaborées : une à 2 %m et l'autre à 6 %m de PVA. La solution est chauffée à 40°C et agitée magnétiquement pour accélérer la dissolution du polymère. Les concentrations en polymère sont volontairement élevées afin de maximiser l'épaisseur de dépôt en surface de fibre. En effet, lors du procédé industriel, NGS utilise un procédé au défilé où le fil est trempé directement dans la solution de PVA. Ne possédant pas ce type d'installation et pouvant difficilement mettre une telle technique en place sur des fils désensimés, voire sous forme de plaques 2,5D, il a été décidé de plonger les échantillons directement dans la solution. Le dépôt par trempage dans un bain d'ensimage est la méthode la plus communément utilisée <sup>[2][3][4][5]</sup>.

Cent grammes de fibres TSA3 désensimées sont enroulées autour d'une nacelle en verre qui, elle-même, est insérée dans une cellule en verre. Cette cellule est connectée à une pompe à palette et est reliée au récipient contenant la solution d'ensimage (figure VI.1 a.). La solution de polymère est maintenue sous agitation et à 40°C pour conserver son homogénéité. La pompe à vide est actionnée. L'ouverture d'une vanne reliant la pompe à la cellule en verre permet à la solution de PVA d'être introduite dans ce récipient (figure VI.1 b.). Les fibres sont immergées dans la solution d'ensimage pendant plusieurs minutes sous une légère dépression. De plus, les fibres et leur contenant sont placés dans un bain à ultrasons et chauffés à 40°C pour maintenir les conditions dans lesquelles se trouve la solution d'ensimage et pour que le polymère reste bien soluble. Ce protocole permet d'évacuer au maximum l'air présent au sein des torons et de permettre l'infiltration du polymère jusqu'à son cœur.

Une fois le toron imprégné par la solution de polymère, celui-ci est séché à l'étuve à 100°C pendant plusieurs heures. Ensuite, les fibres TSA3 sont désensimées à 900°C sous vide dans le four CVI, c'est-à-dire dans les mêmes conditions de désensimage qu'antérieurement.

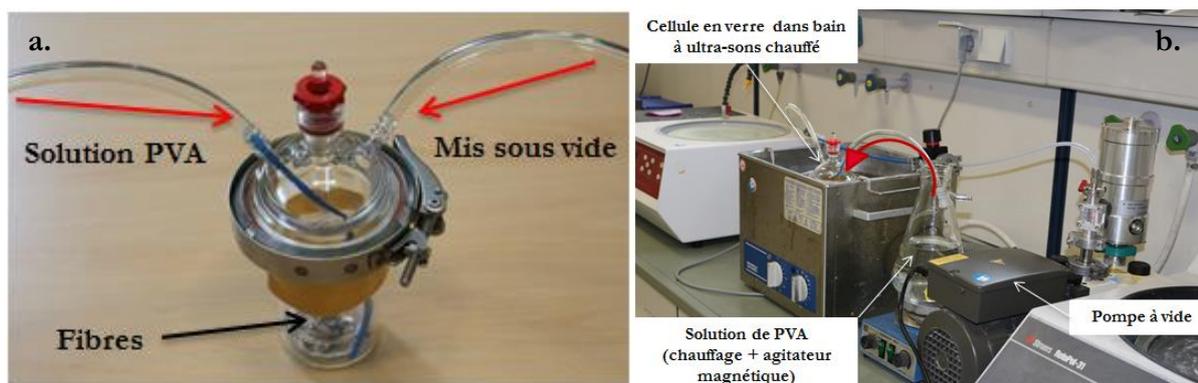


Figure VI.1 – Cellule en verre avec fibres TSA3 à traiter (a.) – Montage expérimental (b.)

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

### 2.2 Analyse microstructurale des fibres TSA3 traitées

#### 2.2.1 Fibres ensimées

Après ensimage, la surface des fibres TSA3 baignées dans des solutions à 2% (TSA3-2%) et à 6% (TSA3-6%) de PVA est observée par MEB afin de s'assurer de l'imprégnation de l'ensemble des fibres par la solution de PVA. L'épaisseur de la couche d'ensimage ne semble pas être homogène pour les fibres TSA3 traitées. Des amas d'ensimage sont remarqués sur plusieurs régions de la surface de ces fibres (figures VI.2 a. et VI.2 c.). Pour les fibres TSA3-2%, l'épaisseur mesurée de la couche d'ensimage peut aller jusqu'à plus de 0,4  $\mu\text{m}$  (figure VI.2 b.). Cette analyse est aussi constatée pour les fibres TSA3-6% où une épaisseur d'ensimage de 1  $\mu\text{m}$  est observée en figure VI.2 d.

Cette répartition hétérogène de l'ensimage a déjà été soulignée lors de l'étude des fibres HNS ensimées (chapitre III § 6.) et pourrait être due à la forte viscosité du PVA [617].

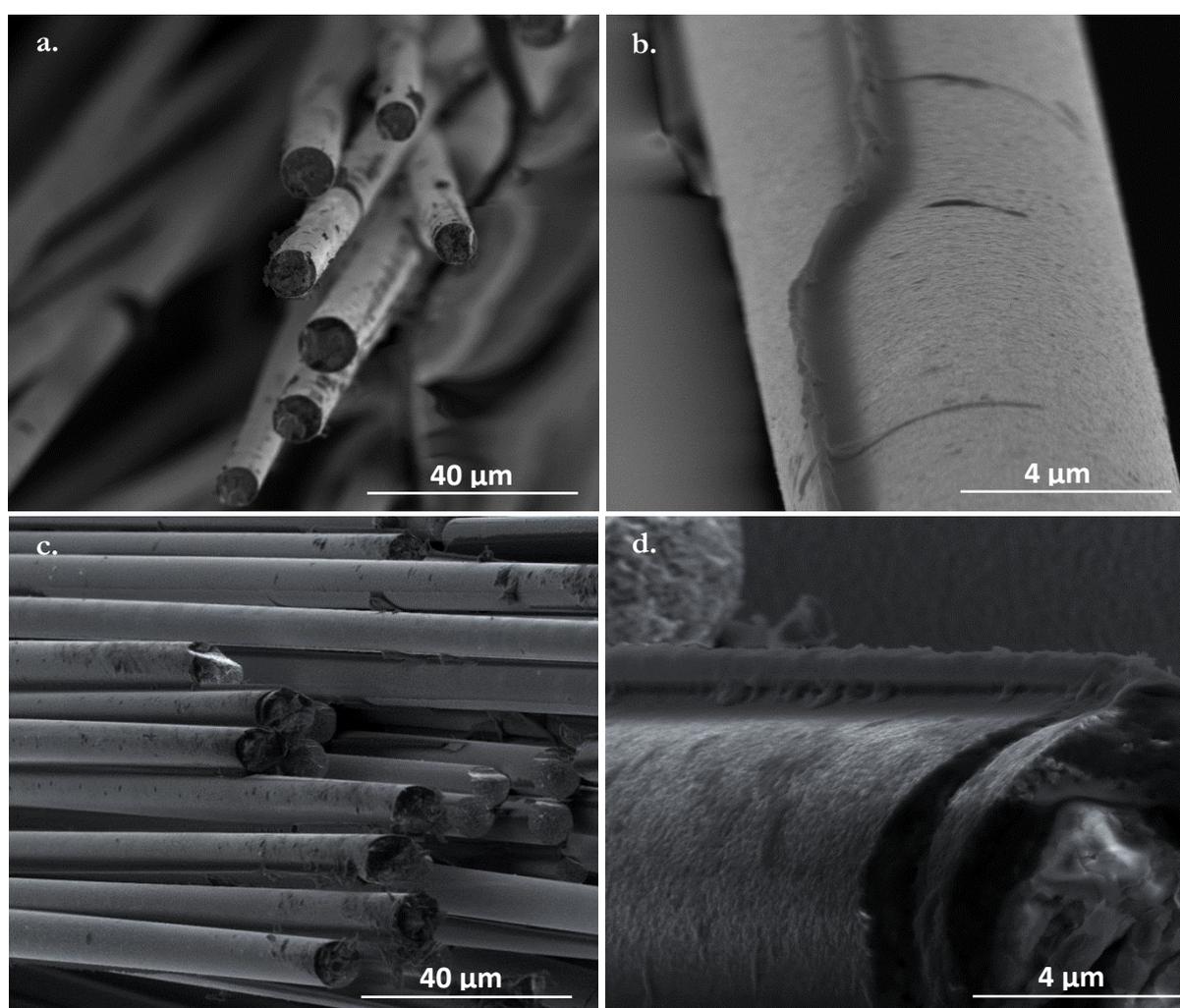
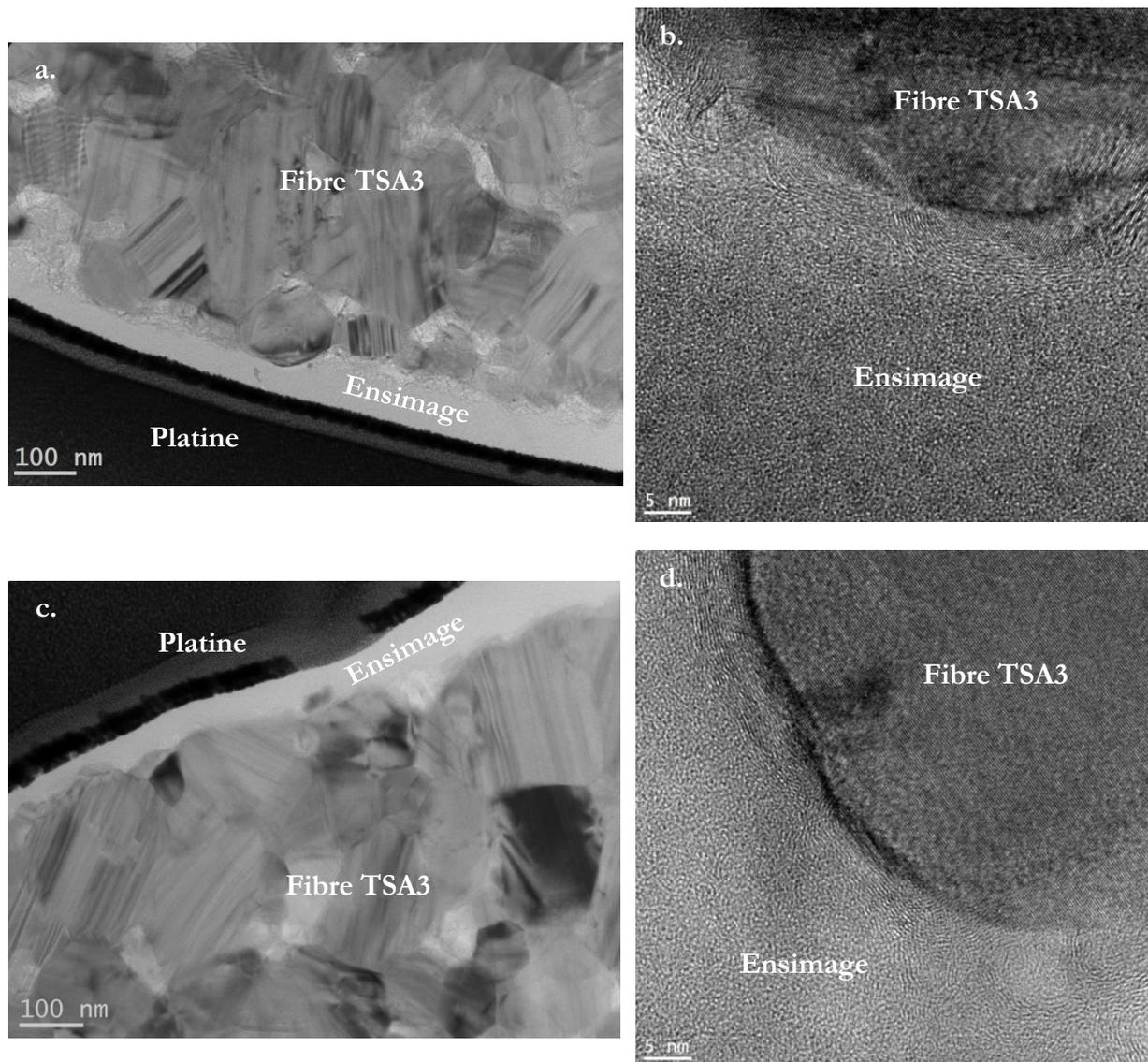


Figure VI.2 – Images MEB des fibres TSA3-2% ensimées (a. et b.) et des fibres TSA3-6% ensimées (c. et d.)

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SiC

Le ré-ensimage des fibres est également observé par MET, notamment en haute résolution. La variation de l'épaisseur de la couche de PVA est une nouvelle fois notée (épaisseur d'une dizaine à une centaine de nanomètres (hormis celle des amas), indépendamment de la concentration en PVA en figures VI.3 a. et VI.3 c.). La solution de polymère, quelle que soit sa concentration, recouvre bien, d'une épaisseur variable, les grains SiC et le carbone organisé de la surface (figures VI.3 b. et VI.3 d.). La couche est amorphe et une analyse EDX a mis en évidence une forte concentration en carbone et en oxygène<sup>[8]</sup>, suggérant fortement qu'il s'agisse de l'ensimage de PVA. Pour rappel, la coupe FIB sur les fibres est faite sans enrobage préalable.



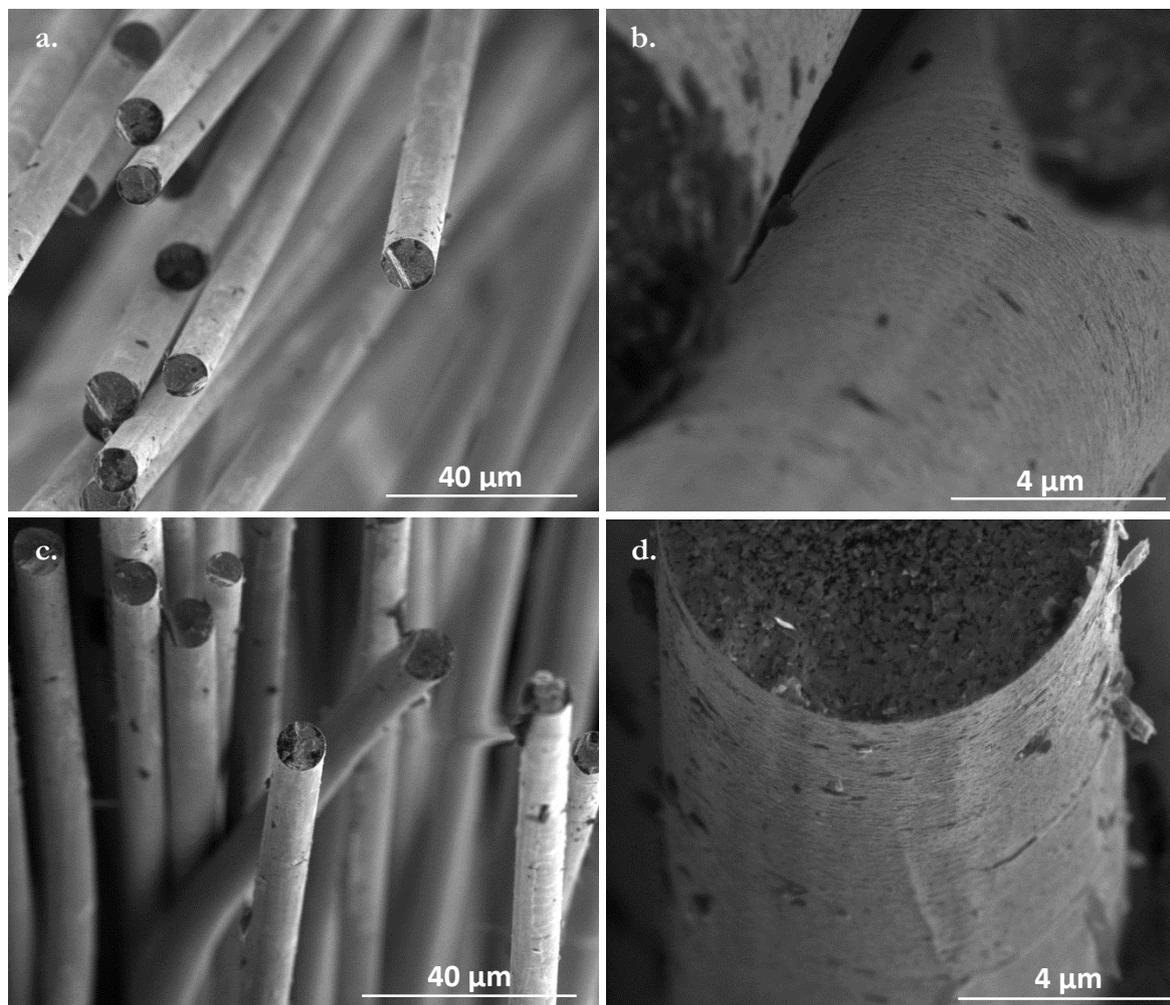
*Figure VI.3 – Images MET en champ clair et METHR d'une fibre TSA3-2% ensimée (a. et b.) et d'une fibre TSA3-6% ensimée (c. et d.) (coupe FIB dans le sens transversal des fibres)*

### **2.2.2 Fibres désensimées**

Après traitement thermique, la couche d'ensimage en surface des fibres TSA3-2% et TSA3-6% n'est plus visible par MEB (figures VI.4 a. et VI.4 c.). Néanmoins, des particules restent présentes

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

(figures VI.4 b. et VI.4 d.). Ces résidus sont de tailles (dizaine à centaine de nanomètres) et de morphologies différentes. Leur répartition est aléatoire. Des résidus similaires avaient été constatés à la surface des fibres HNS désensimées, mais qui étaient absents sur les fibres TSA3 désensimées (voir chapitre III §2.1). Ainsi, une différence importante entre la surface des fibres TSA3 brutes et ré-ensimées est constatée après leur désensimage.



*Figure VI.4 – Images MEB des fibres TSA3-2% désensimées (a. et b.) et des fibres TSA3-6% désensimées (c. et d.)*

Les observations par MET montrent également la formation d'une couche de carbone faiblement organisée suite au désensimage du PVA (figures VI.5 a. et VI.5 c.). Ce carbone s'étend sur le carbone turbostratique d'extrême surface des fibres TSA3 (figures VI.5 b. et VI.5 d.). En relation avec les interprétations énoncées pour les fibres HNS désensimées, le carbone faiblement organisé de surface de fibre aurait bien pour origine la pyrolyse du polymère d'ensimage. Néanmoins, des analyses complémentaires (ATG-MS, XPS) doivent être effectuées sur ces échantillons afin de confirmer que la composition chimique de ce carbone de surface est bien similaire à celle du carbone présent en surface des fibres HNS. D'après les observations MET, l'épaisseur de cette couche carbonée est plus importante que celle présente en surface des fibres HNS désensimées. En effet, sur la figure VI.5 c., celle-ci atteint 50 nm alors que celle des fibres HNS était inférieure à une dizaine de nanomètres. Cette différence serait attribuée au fait que le

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

taux d'ensimage soit plus élevé pour les fibres TSA3 traitées, entraînant une variation importante des dimensions de leur couche d'extrême surface.

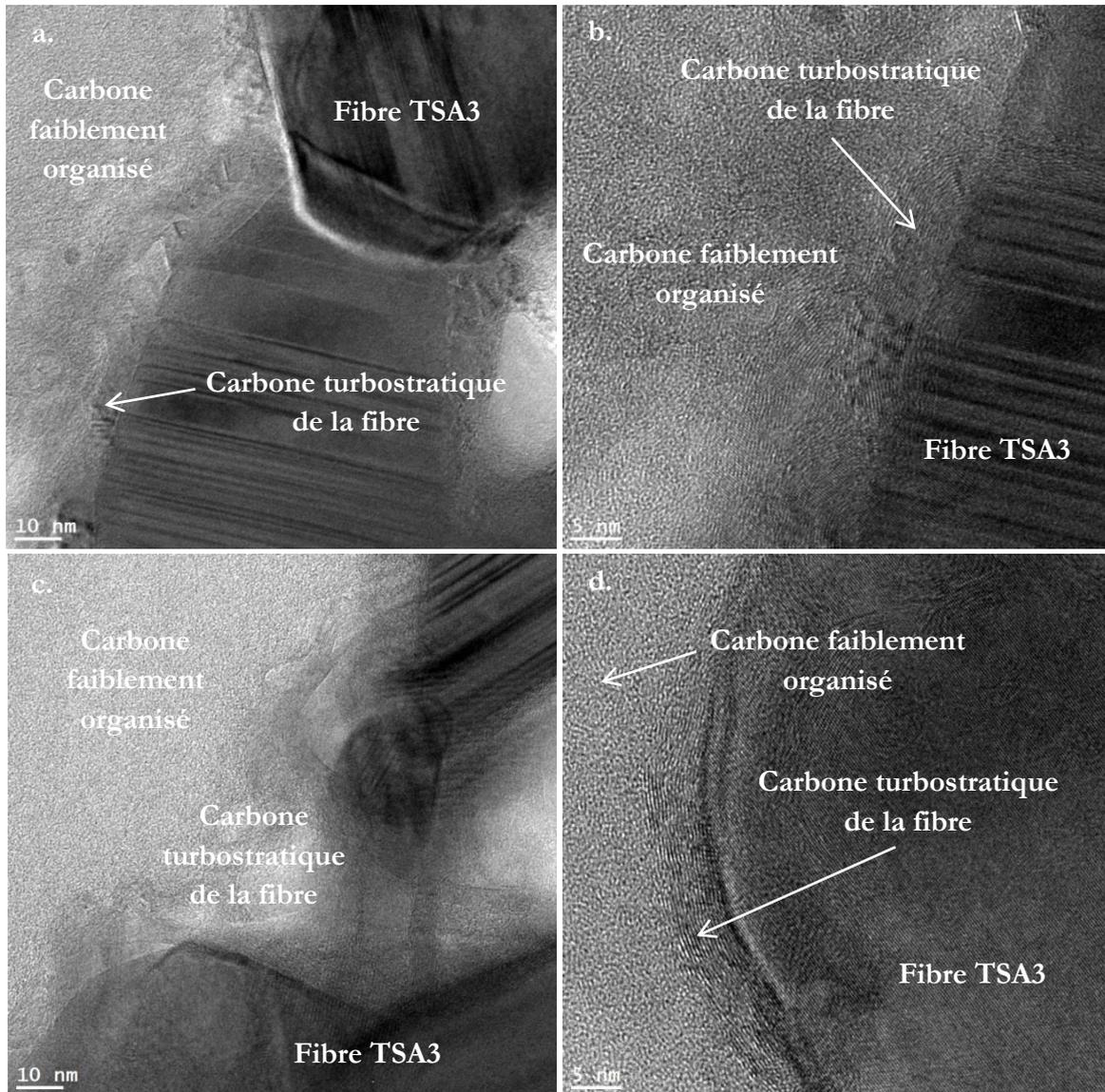


Figure VI.5 – Images METHR des fibres TSA3-2% désensimées (a. et b.) et des fibres TSA3-6% désensimées (c. et d.) (coupe FIB dans le sens transversal des fibres)

### 2.3 Analyse chimique des fibres TSA3-2% et TSA3-6%

#### 2.3.1 Etude du désensimage des fibres TSA3-2% et TSA3-6%

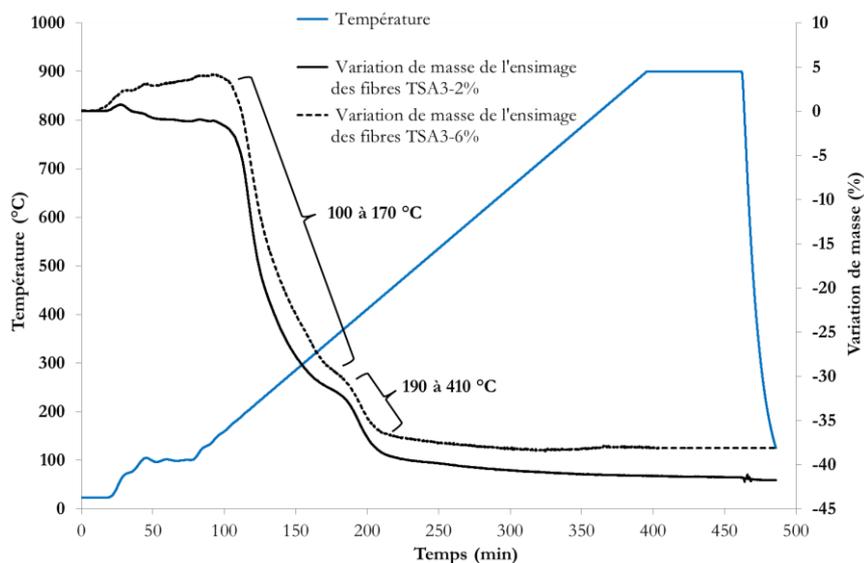
La décomposition de l'ensimage des fibres TSA3-2% et TSA3-6% est suivie par analyse thermogravimétrique couplée à de la spectrométrie de masse. Les essais sont réalisés et comparés dans les mêmes conditions de température et de pression que ceux effectués sur les fibres HNS et TSA3 ensimées (chapitre III §2.1 et §3.1). L'évolution de la température et de la masse de l'ensimage sur les fibres TSA3-2% et TSA3-6% ensimées au cours de leur analyse thermogravimétrique est représentée en figure VI.6. La masse de l'ensimage diminue sur une

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

plage de température identique entre les deux échantillons de fibres TSA3 traitées, allant de 100°C à 430°C. Néanmoins, les pertes de masses successives (calculées par rapport au pourcentage massique d'ensimage théorique présent initialement sur les fibres de 2%<sub>m</sub> et 6%<sub>m</sub>) et identifiées sur le profil de courbe de ces fibres diffèrent en fonction de la concentration de polymère au sein de l'ensimage :

- de 100°C à 170°C pour une perte de masse de 31 % pour les fibres TSA3-2% et de 29 % pour les fibres TSA3-6% ;
- de 190°C à 410°C pour une perte de masse de 40 % pour les fibres TSA3-2% et de 35 % pour les fibres TSA3-6%.

La perte de masse finale de l'ensimage des fibres TSA3-2% et TSA3-6% est équivalente à 41 % et à 38 % respectivement de la quantité d'ensimage présent initialement sur les fibres (2% et 6% en masse des fibres TSA3). Cette variation de masse est toujours plus faible que la quantité d'ensimage présent sur les fibres ensimées. Ceci est aussi le cas des fibres HNS qui présentent toutefois une perte de masse finale plus importante que celle des fibres TSA3 traitées. Néanmoins, ces résultats restent théoriques et doivent être pris avec précaution. Il est difficile de calculer avec exactitude le pourcentage initial de l'ensimage car sa répartition sur les fibres est hétérogène, d'après ce qui a été vu précédemment. Les pourcentages de 2%<sub>m</sub> et 6%<sub>m</sub> pourraient n'être qu'indicatifs et la quantité d'ensimage réelle déposée initialement sur les fibres inférieure à la quantité théorique annoncée. Cependant, d'après les résultats du chapitre III §2.1, la courbe ATG correspondant au désensimage des fibres HNS est comparable à celles des fibres TSA3-2% et TSA3-6%. Les fibres HNS et TSA3 étant recouvertes du même polymère d'ensimage, les mécanismes et les températures liés à la décomposition thermique de l'ensimage semblent être similaires. Ces résultats pourraient rejoindre les observations obtenues par MEB des fibres TSA3-2% et TSA3-6% désensimées où des résidus carbonés seraient aperçus en grand nombre en surface de ces fibres.



*Figure VI.6 - Analyse thermogravimétrique des fibres TSA3-2% et TSA3-6% sous vide jusqu'à 900°C : Température et variation de masse du PVA sur les fibres TSA3-2% et TSA3-6%, en tant qu'ensimage, en fonction du temps*

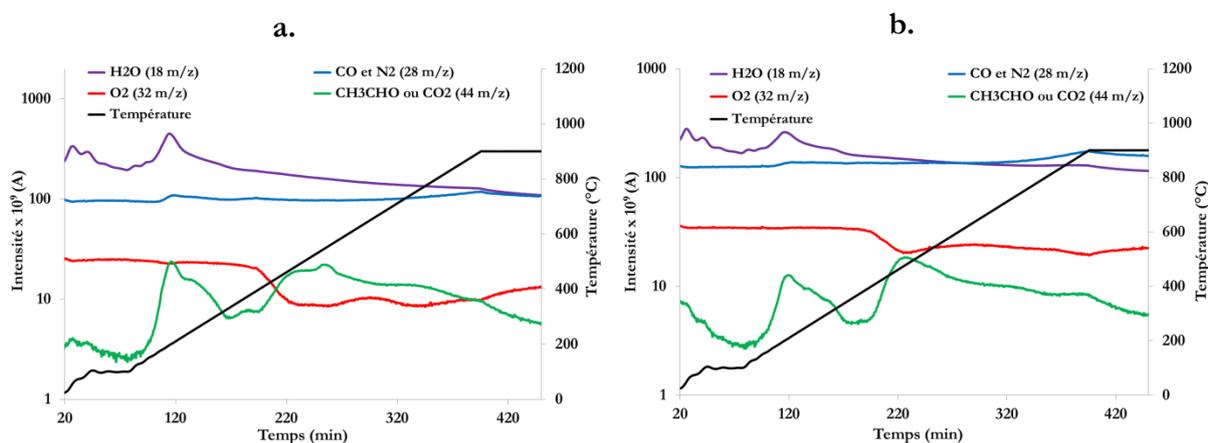
## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

L'évolution des molécules émises au cours de ces essais est comparée via les données de spectrométrie de masse par rapport à ceux effectués sur les fibres HNS (figures VI.7 a. et VI.7 b.). A nouveau, les molécules produites en quantité significative lors du désensimage présentent des rapports  $m/z$  de 18, 28, 32 et 44 reliés respectivement aux molécules d'eau, de monoxyde de carbone ou de diazote, de dioxygène et d'acétaldéhyde ou de dioxyde de carbone.

Pour ces fibres ré-ensimées, plusieurs pics associés à la courbe d'émission des molécules à 18  $m/z$  ( $H_2O$ ) sont observés entre 100°C et 170°C. Tout d'abord, vers 100°C, les molécules d'eau sont désorbées de la surface des fibres. Ensuite, d'après ce qui a été observé au cours du chapitre III §2.1, autour de 200°C, ces molécules sont éliminées pour conduire à la formation de macromolécules. Cette élimination de l'eau correspondrait à la première perte de masse obtenue lors des analyses thermogravimétriques effectuées sur les fibres TSA3 ré-ensimées.

Au cours de la deuxième perte de masse des fibres TSA3 ré-ensimées, l'intensité des molécules à rapport  $m/z$  de 44 augmente. Vers 400°C, le signal de l'acétaldéhyde, produit principal de la dégradation thermique du PVA, est émis avec une intensité importante ainsi que ces produits de dissociation (figures VI.7 c et VI.7 d). De la même manière que pour les essais sur les fibres HNS ensimées, l'intensité des molécules ayant un rapport  $m/z$  de 32 décroît pour ces fibres TSA3. Ainsi, à partir de 400°C, le dioxygène, provenant probablement des fuites du système, diminue et réagit donc avec les échantillons. A ces mêmes températures, du  $CO_2$  ( $m/z$  44) est émis. La consommation d'oxygène par l'échantillon pourrait induire l'oxydation de la surface des fibres mais aussi celle des résidus carbonés, produit de la dégradation thermique du PVA.

Par ailleurs, l'intensité des molécules de CO est importante pour les fibres TSA3 traitées et pourrait être aussi un marqueur de la formation de la couche carbonée de surface de fibres. Ces analyses du désensimage des fibres TSA3-2% et TSA3-6% suivent bien la décomposition du PVA observée pour les fibres HNS et conforte nos hypothèses concernant la formation d'une couche carbonée en surface des fibres TSA3 traitées.



*Figure VI.7 - Analyse thermogravimétrique des fibres TSA3-2% et TSA3-6% : Evolution en fonction du temps et de la température de l'intensité des espèces ionisées principales de dégradation ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_3CHO$  et  $CO_2$ ) (a. et b.)*

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

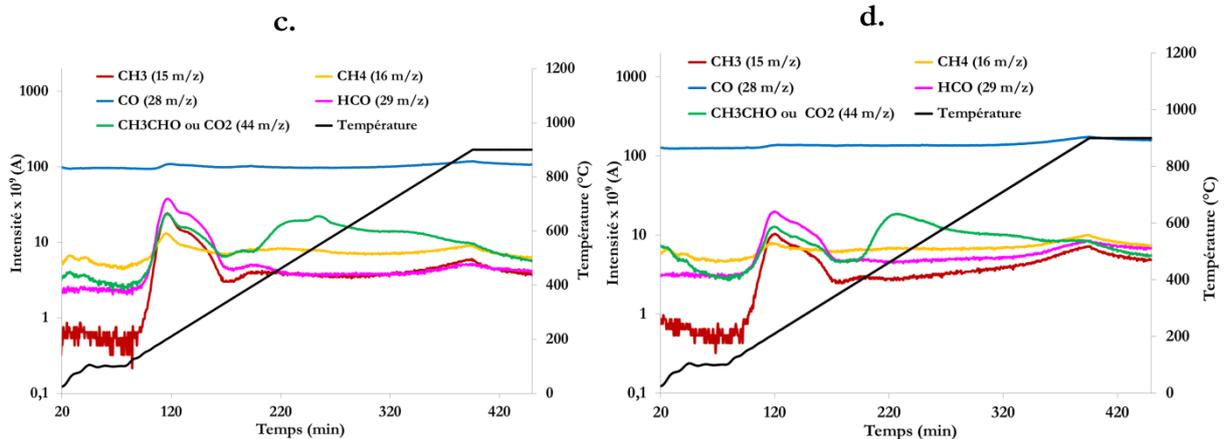


Figure VI.7 - Analyse thermogravimétrique des fibres TSA3-2% et TSA3-6% : Evolution en fonction du temps et de la température de l'intensité du  $\text{CH}_3\text{CHO}$  avec les espèces produites au cours de la dissociation de cet aldéhyde ( $\text{HCO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}$ ) (c. et d.)

### 2.3.2 Composition chimique de l'extrême surface des fibres TSA3 traitées

Les analyses thermogravimétriques ont permis de constater que les mécanismes ayant trait au désensimage des fibres TSA3-2% et TSA3-6% étaient bien similaires à ceux des fibres HNS. La composition chimique de l'extrême surface de ces fibres TSA3 est ensuite étudiée par spectroscopie de photoélectrons, par rayonnement synchrotron. Ces analyses sont comparées à celles effectuées en surface des fibres TSA3 brutes désensimées (chapitre III §3.2) afin d'évaluer l'impact d'un ré-ensimage sur la composition de surface. Seuls les résultats obtenus à 700 eV sur les fibres désensimées TSA3 brutes, TSA3-2% et TSA3-6%, avant et après traitement thermique in situ à 900°C, c'est-à-dire dans l'enceinte de la ligne TEMPO, sont présentés dans ce paragraphe (tableau VI.1). La composition chimique de ces échantillons a été analysée à plusieurs énergies (400, 700 et 1000 eV), mais au vu du nombre important de données enregistrées, il a été décidé de se focaliser uniquement sur les résultats obtenus à l'énergie de référence de l'expérience.

Sans traitement thermique in situ au préalable, à 700 eV, le carbone est toujours l'élément majoritaire de la surface des fibres TSA3 désensimées. Le ré-ensimage n'a pas non plus d'influence sur le taux d'oxygène. En revanche, la quantité de silicium est beaucoup moins importante pour les fibres TSA3-2% et TSA3-6% désensimées. Cette constatation est relayée par l'augmentation du rapport C/Si après ré-ensimage, exacerbée par l'augmentation de la concentration en polymère de la solution mère. Cela montre que la couche de carbone de surface des fibres TSA3-2% et TSA3-6% est plus épaisse que celle des fibres TSA3 brutes, après désensimage.

Après traitement thermique à 900°C dans l'enceinte de ligne TEMPO, la concentration en carbone est toujours aussi élevée en surface de toutes les fibres analysées. La mesure du taux d'oxygène montre que le ré-ensimage a une faible influence sur sa valeur. En effet, avant traitement in situ, une concentration inférieure à 2% at. a été mesurée. Il est observé que pour les fibres TSA3 et TSA3-6% désensimées, le traitement thermique a modifié légèrement ces valeurs. Des concentrations supérieures ont été mesurées pour la fibre TSA3-2% désensimée au

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

détriment du silicium, sans que cette augmentation soit significative. La proportion de silicium et le rapport C/Si varient faiblement après traitement thermique in situ des fibres TSA3 brutes, TSA3-2% et TSA3-6%.

Traitement thermique	Fibres	O <sub>1s</sub> (% at.)	C <sub>1s</sub> (% at.)	Si <sub>2p</sub> (% at.)	C/Si
DE	TSA3	1,8 (± 0,4)	94,1 (± 1,6)	4,1 (± 1,2)	22,9
DE	TSA3-2%	1,9 (± 1,2)	96,0 (± 0,3)	2,1 (± 0,4)	45,7
DE	TSA3-6%	1,7 (± 0,7)	96,8 (± 0,2)	1,5 (± 0,2)	64,5
DE + 900°C	TSA3	2,0 (± 0,1)	94,3 (± 1,9)	3,7 (± 1,7)	25,5
DE + 900°C	TSA3-2%	2,5 (± 1,1)	96,0 (± 0,9)	1,5 (± 0,2)	64,0
DE + 900°C	TSA3-6%	2,1 (± 0,1)	96,3 (± 1,7)	1,5 (± 0,1)	64,2

*Tableau VI.1 - Contributions chimiques en surface des fibres TSA3, TSA3-2% et TSA3-6% désensimées, à 700 eV, en fonction de l'énergie du faisceau avant et après traitement in situ à 900°C sachant que DE signifie désensimage et DE + 900°C (TEMPO) désensimage suivi d'un traitement in situ à 900°C*

Au vu de la forte proportion des liaisons carbonées au sein de la composition de surface des fibres étudiées, les pics C<sub>1s</sub> des fibres TSA3, TSA3-2% et TSA3-6% sont étudiés. Les différentes contributions à 700 eV sont listées dans le tableau VI.2 et les spectres de photoémission du carbone des fibres TSA3-2% et TSA3-6% donnés en figures VI.8 a. à VI.8 d. (avant et après traitement thermique à 900°C dans ligne TEMPO).

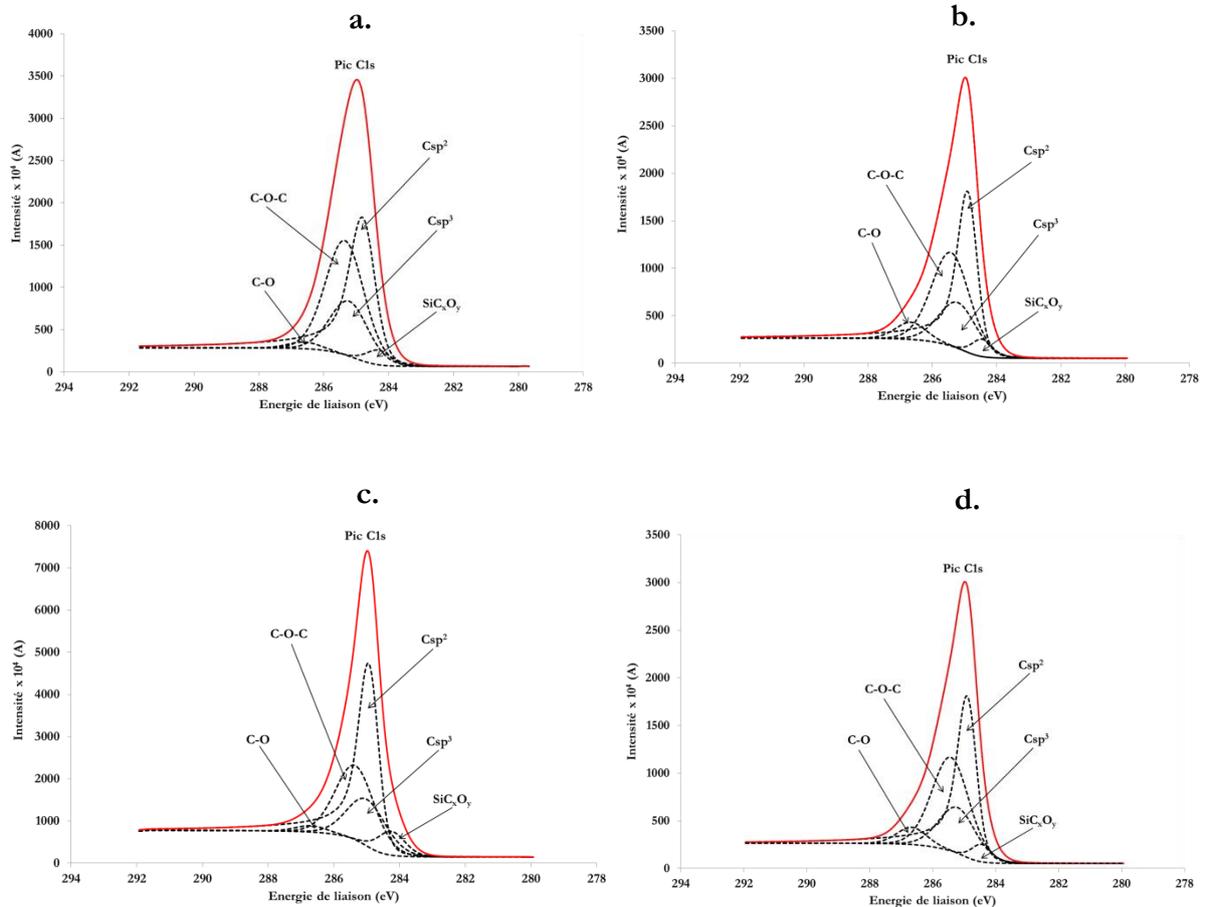
La principale contribution au sein du pic C<sub>1s</sub> des fibres TSA3 brutes désensimées est celle des liaisons C-C de type sp<sup>2</sup>. Celles-ci restent abondantes en surface des fibres TSA3-2% et TSA3-6% désensimées. La surface de ces fibres est aussi plus riche en liaisons C-O-C et C-O que celle des fibres TSA3 non traitées au PVA. La contribution des liaisons C=O, COOR, COOH est, quant à elle, quasiment inexistante. Lorsque ces fibres TSA3-2% et TSA3-6% subissent un traitement thermique in situ à 900°C, la contribution des liaisons entre carbone de type sp<sup>2</sup> augmente au détriment de celle des liaisons carbone-oxygène (élimination de l'extrême surface légèrement plus oxydée) qui restent, néanmoins, plus nombreuses qu'en surface de fibres TSA3 brutes. Ces observations avaient déjà été notées pour le carbone de surface des fibres HNS (chapitre III §2.2).

De plus, la contribution des liaisons entre atomes de carbone de type sp<sup>3</sup> est plus importante pour les fibres TSA3 traitées que brutes. Ces liaisons carbonées sont caractéristiques de la présence de carbone faiblement organisé provenant de la pyrolyse du PVA lors du désensimage. Les liaisons carbonées sp<sup>3</sup> représentent aussi environ 20 % des liaisons carbonées en surface des fibres HNS. De fortes similitudes de composition chimique sont donc à noter entre l'extrême surface des fibres HNS et des fibres TSA3-2% et TSA3-6%.

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

Traitement thermique	Désensimage			Désensimage + 900°C in situ		
	Fibres TSA3	Fibres TSA3 2%	Fibres TSA3 6%	Fibres TSA3	Fibres TSA3 2%	Fibres TSA3 6%
<b>Csp<sup>2</sup> (% at.)</b>	55,0 (± 11,8)	41,2 (± 4,5)	41,09 (± 2,6)	65,4 (± 6,2)	47,5 (± 3,5)	52,1 (± 2,5)
<b>Csp<sup>3</sup> (% at.)</b>	7,8 (± 0,9)	17,5 (± 4,2)	16,6 (± 2,3)	12,0 (±1,4)	17,1 (±0,7)	17,7 (± 4,7)
<b>C-O-C (% at.)</b>	30,2 (± 9,9)	36,5 (± 2,9)	34,1 (± 4,2)	13,0 (± 5,8)	27,4 (± 6,5)	22,7 (± 3,5)
<b>C-O (% at.)</b>	2,6 (± 2,5)	1,8 (± 1,0)	4,9 (± 0,5)	0,7 (±0)	1,8 (±1,1)	1,8 (±0,2)
<b>SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (% at.)</b>	1,4 (±1,0)	3,0 (±1,2)	3,3 (±1,7)	5,9 (±0,01)	6,1 (±2,4)	5,8 (±0,8)
<b>SiC (% at.)</b>	2,3 (±0,9)	/	/	2,7 (±1,2)	/	/

*Tableau VI.2 - Contributions chimiques du carbone de surface des fibres des fibres TSA3, TSA3-2% et TSA3-6% en fonction de l'énergie du faisceau et du traitement thermique*



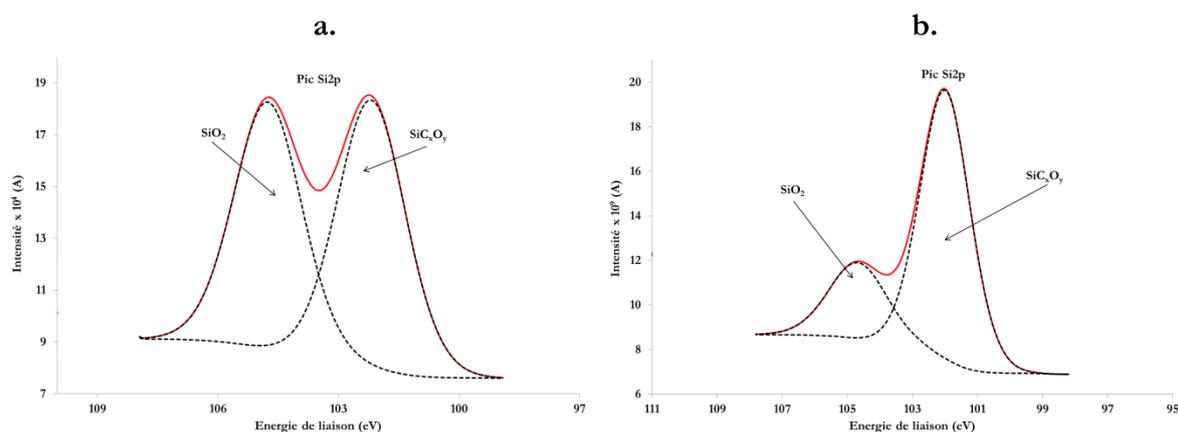
*Figure VI.8 - Spectres de photoémission, à 700 eV, du carbone de surface des fibres TSA3- 2% et TSA3-6% sans traitement thermique préalable (a. et b.) et après traitement thermique (c. et d.) (pic C1s)*

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

Afin de déterminer l'état et les liaisons du silicium après ré-ensimage, les contributions du silicium ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  et  $\text{SiC}$ ) des fibres TSA3 brutes et traitées sont étudiées et leur fractions respectives sont répertoriées dans le tableau VI.3. Les spectres de photoémission du pic  $\text{Si}2p$  des fibres TSA3-2% et TSA3-6% désensimées sont représentés en figures VI.9 a. à VI.9 d. (avant et après leur traitement in situ à  $900^\circ\text{C}$ ). Pour rappel, au contraire des fibres HNS, la contribution du  $\text{SiC}$  dans la composition chimique de surface des fibres TSA3 est très forte. Néanmoins, cette caractéristique est moins observée pour les fibres TSA3-2% et TSA3-6% car l'épaisseur de la couche de carbone de surface est plus importante pour ces fibres TSA3 traitées. De plus, les oxycarbures de silicium ( $\text{SiC}_x\text{O}_y$ ) ainsi que les clusters  $\text{SiO}_4$  sont mesurés en plus fortes proportions en surface des fibres TSA3-2% et TSA3-6% (dans leurs quelques pourcents de silicium de surface) que celles des fibres TSA3 brutes, pouvant indiquer une légère oxydation de l'extrême surface pendant le traitement. Un parallèle concernant les contributions chimiques du silicium de surface des fibres HNS peut être fait (voir chapitre III §2.2).

Traitement thermique	Fibres	$\text{SiO}_2$ (% at.)	$\text{SiC}_x\text{O}_y$ (% at.)	$\text{SiC}$ (% at.)
DE	TSA3	16,6 ( $\pm$ 5,6)	9,5 ( $\pm$ 1,2)	73,9 ( $\pm$ 6,8)
DE	TSA3-2%	52,7 ( $\pm$ 4,3)	47,3 ( $\pm$ 5,6)	/
DE	TSA3-6%	24,9 ( $\pm$ 1,3)	75,1 ( $\pm$ 0,5)	/
DE + $900^\circ\text{C}$	TSA3	12,6 ( $\pm$ 2,2)	30,2 ( $\pm$ 7,6)	57,1 ( $\pm$ 9,9)
DE + $900^\circ\text{C}$	TSA3-2%	45,1 ( $\pm$ 5,8)	54,9 ( $\pm$ 2,3)	/
DE + $900^\circ\text{C}$	TSA3-6%	35,5 ( $\pm$ 2,0)	64,5 ( $\pm$ 2,1)	/

*Tableau VI.3 - Contributions chimiques du silicium de surface des fibres TSA3, TSA3-2% et TSA3-6% désensimées, à 700 eV, en fonction de l'énergie du faisceau avant (DE) et après traitement in situ à  $900^\circ\text{C}$  (DE +  $900^\circ\text{C}$ )*



*Figure VI.9 - Spectres de photoémission, à 700 eV, du silicium de surface des fibres TSA3- 2% et TSA3-6% désensimées sans traitement thermique préalable (resp. a. et b.) (pic  $\text{Si}2p$ )*

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SiC

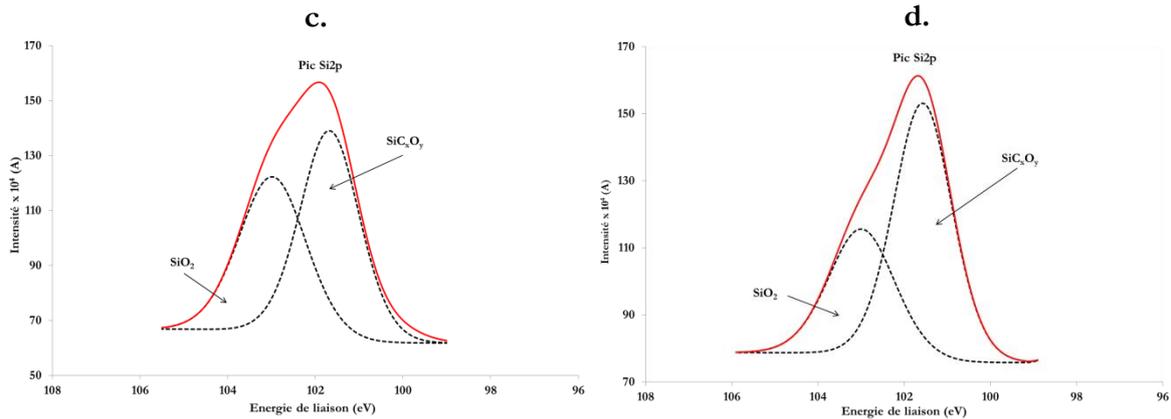


Figure VI.9 - Spectres de photoémission, à 700 eV, du silicium de surface des fibres TSA3- 2% et TSA3-6% désensimées après traitement thermique in situ (resp. c. et d.) (pic Si2p)

### 3. COUPLAGE F/M DU COMPOSITE TSA3/PYC/SiC APRÈS TRAITEMENT DE SURFACE DES FIBRES TSA3

Les analyses microstructurales et physico-chimiques précédemment réalisées ont permis de voir que le traitement appliqué sur les fibres TSA3 a généré la formation d'une couche carbonée faiblement organisée similaire à celle formée sur les fibres HNS. Ainsi, il est envisagé d'élaborer des composites renforcés par des fibres TSA3 ré-enrobées (TSA3-2% et TSA3-6%), pour les comparer aux composites renforcés par des fibres TSA3 désensimées brutes.

Les échantillons sont testés mécaniquement en traction afin d'observer l'évolution de leurs propriétés mécaniques après traitement des fibres TSA3. Ensuite, les composites présentant la meilleure déformation à la rupture sont observés par METHR, après essai mécanique, afin de voir si le carbone de surface nouvellement créé en surface des fibres TSA3 a engendré des modifications dans les mécanismes locaux d'endommagement à l'interface fibre/matrice.

#### 3.1 Elaboration des composites TSA3<sub>2%</sub>/PyC/SiC et TSA3<sub>6%</sub>/PyC/SiC

Les composites sont élaborés à partir d'une préforme de fibres TSA3 tissée 2,5 D préalablement désensimée. Ensuite, la préforme est traitée avec une solution à 2 %m ou à 6 %m de PVA. Le protocole expérimental utilisé pour réaliser ce traitement est semblable à celui précédemment employé pour les fibres TSA3. Par la suite, la préforme est à nouveau désensimée dans le four CVI avant infiltration de l'interphase carbonée de 50 nm d'épaisseur et de la matrice SiC. Les échantillons de composite obtenus se présentent sous la forme de plaques de dimensions 120 x 70 x 1 mm<sup>3</sup>.

Deux textures d'interphase ont été réalisées : une interphase hautement anisotrope et une interphase faiblement anisotrope. Le PyC faiblement anisotrope (LFA) ou dit laminaire lisse (LL) présente une organisation texturale moins orientée que celle du PyC hautement anisotrope (LHA) ou dit laminaire rugueux (LR) [9]. D'après les résultats d'E. Buet [10][11], l'interphase LFA assure un

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SiC

couplage F/M plus faible et une déformation à la rupture plus importante. Cependant, l'interphase LHA est plus favorable à un couplage F/M optimisé pour des incursions à haute température et donc pour les applications industrielles visées <sup>[12][13][14]</sup>. En effet, cette texture tend à se réorganiser sous hautes températures, conduisant à une diminution de l'intensité du couplage fibre/matrice <sup>[10]</sup>. C'est pour cette raison que la texture LHA a été choisie lors de l'élaboration des composites SiC/SiC et C/SiC de cette étude et des autres études réalisées au laboratoire. Dans ce chapitre, les deux textures sont utilisées pour mieux évaluer la modification des propriétés de surface des fibres TSA3 après traitement ainsi que du couplage F/M dans ces composites.

La nomenclature suivante est adoptée pour désigner les différents composites : TSA3<sub>x%</sub>/PyC<sub>y</sub> où x% est la concentration en ensimage de la solution dans laquelle les fibres ont été immergées avant leur désensimage et y le type de texture de l'interphase. L'abréviation « REF » désigne les fibres TSA3 non traitées. A chaque fabrication, deux composites sont fabriqués en même temps : un premier avec une préforme de fibres TSA3-2% ou TSA3-6% désensimées et un deuxième avec une préforme de fibres TSA3 brutes désensimées, faisant office de référence pour l'étude. Les différents échantillons étudiés sont présentés dans le tableau VI.4.

Nom	Renfort	Taux d'ensimage (% m.)	Texture de l'interphase
TSA3 <sub>REF</sub> /PyC <sub>LHA</sub>	TSA3	Non traité	Hautement anisotrope
TSA3 <sub>REF</sub> /PyC <sub>LFA</sub>	TSA3	Non traité	Faiblement anisotrope
TSA3 <sub>2%</sub> /PyC <sub>LHA</sub>	TSA3	2	Hautement anisotrope
TSA3 <sub>2%</sub> /PyC <sub>LFA</sub>	TSA3	2	Faiblement anisotrope
TSA3 <sub>6%</sub> /PyC <sub>LHA</sub>	TSA3	6	Hautement anisotrope
TSA3 <sub>6%</sub> /PyC <sub>LFA</sub>	TSA3	6	Faiblement anisotrope

*Tableau VI.4 – Description et nomenclature des matériaux élaborés*

### 3.2 Caractérisation mécanique des composites TSA3<sub>2%</sub>/PyC/SiC et TSA3<sub>6%</sub>/PyC/SiC

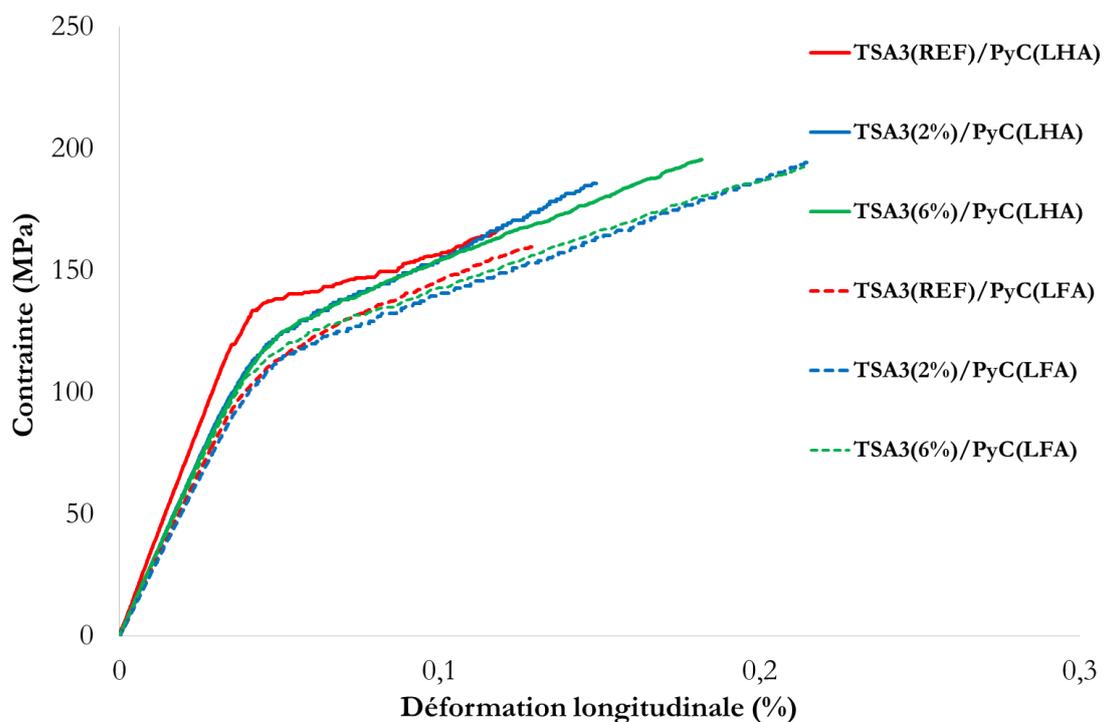
Plusieurs éprouvettes de traction de dimensions 60 x 8 x 1 mm<sup>3</sup> sont prélevées à partir de plaques de plus grandes dimensions, la direction chaîne étant parallèle au grand axe des éprouvettes. Des essais de traction sont réalisés sur ces éprouvettes dans les mêmes conditions que les essais effectués au cours du chapitre V. Le tableau VI.5 représente les caractéristiques mécaniques des différents échantillons testés. Les courbes contrainte-déformation des composites TSA3/PyC/SiC, renforcés par des fibres TSA3 brutes, TSA3-2% ou TSA3-6% et possédant une texture d'interphase hautement ou faiblement anisotrope, sont représentées en figure VI.10. Le comportement des composites reste élastique endommageable et le traitement au PVA a permis d'augmenter la déformation à la rupture des composites. Cette amélioration du comportement mécanique à la rupture est encore plus marquée pour les échantillons à interphase faiblement anisotrope TSA3<sub>2%</sub>/PyC<sub>LFA</sub> et TSA3<sub>6%</sub>/PyC<sub>LFA</sub>, même si tous les composites analysés

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

mécaniquement au cours de cette étude présentent une déformation à la rupture encore trop faible.

	<b>E (GPa)</b>	<b><math>\sigma_r</math> (MPa)</b>	<b><math>\varepsilon_r</math> (%)</b>
<b>TSA3<sub>REF</sub>/PyC<sub>LHA</sub></b>	309 ( $\pm$ 49)	149 ( $\pm$ 4,7)	0,11 ( $\pm$ 0,04)
<b>TSA3<sub>REF</sub>/PyC<sub>LFA</sub></b>	285 ( $\pm$ 37)	156 ( $\pm$ 9,1)	0,12 ( $\pm$ 0,01)
<b>TSA3<sub>2%</sub>/PyC<sub>LHA</sub></b>	294 ( $\pm$ 2,8)	174 ( $\pm$ 16)	0,13 ( $\pm$ 0,02)
<b>TSA3<sub>2%</sub>/PyC<sub>LFA</sub></b>	262 ( $\pm$ 0,7)	189 ( $\pm$ 6,9)	0,20 ( $\pm$ 0,01)
<b>TSA3<sub>6%</sub>/PyC<sub>LHA</sub></b>	299 ( $\pm$ 12)	177 ( $\pm$ 26)	0,14 ( $\pm$ 0,06)
<b>TSA3<sub>6%</sub>/PyC<sub>LFA</sub></b>	282 ( $\pm$ 2,8)	175 ( $\pm$ 25)	0,17 ( $\pm$ 0,06)

*Tableau VI.5 - Principales caractéristiques mécaniques des différents composites renforcés par les fibres TSA3 après essai de traction monotone: E (GPa),  $\sigma_r$  (MPa),  $\varepsilon_r$  (%)*



*Figure VI.10 - Courbes contrainte-déformation des composites TSA3/PyC/SiC après essai de traction monotone*

### 3.3 Caractérisation microstructurale des composites après essai mécanique

Renforcés par des fibres TSA3 traitées, les composites TSA3/PyC/SiC rompent avec un faible déchaussement. Les faciès de rupture des composites TSA3<sub>2%</sub>/PyC<sub>LFA</sub> et TSA3<sub>6%</sub>/PyC<sub>LFA</sub>, composites ayant le meilleur comportement mécanique de tous les échantillons testés, sont représentés en figures VI.11 a. et VI.11 b.

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SiC

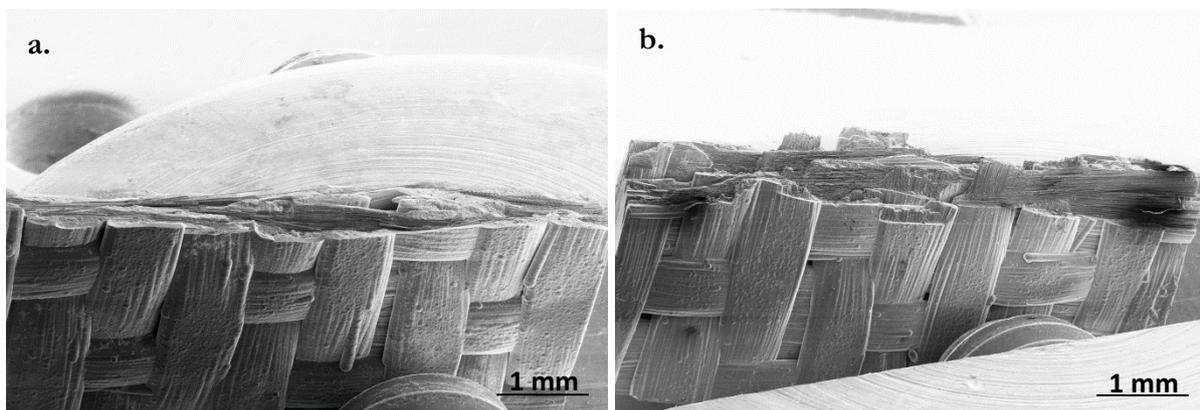


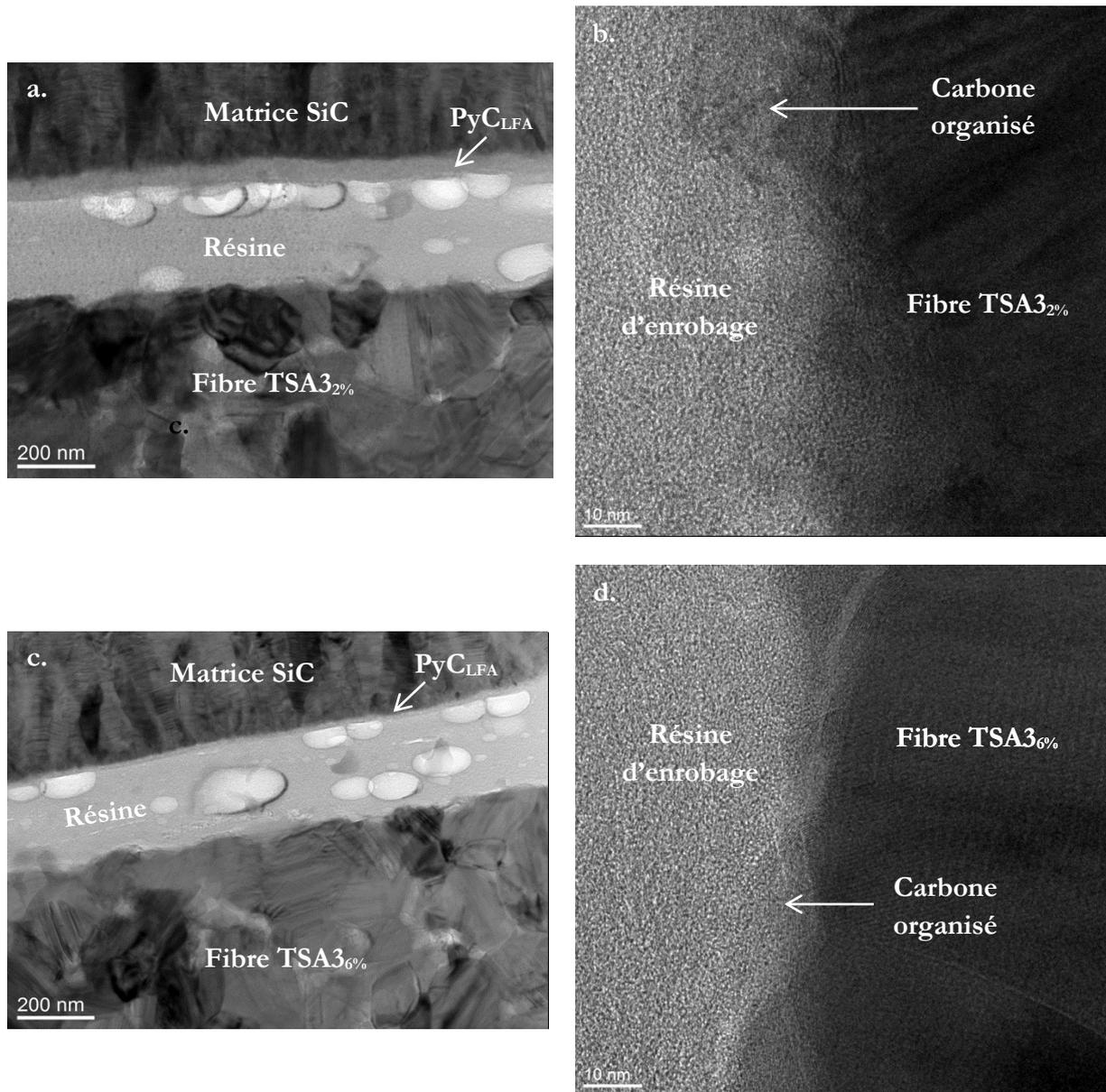
Figure VI.11 - Images MEB des faciès de rupture des composites TSA3<sub>2%</sub>/PyC<sub>LFA</sub> (a.) et TSA3<sub>6%</sub>/PyC<sub>LFA</sub> (b.)

D'après les observations MET (figure VI.12), l'ouverture des fissures à l'interface et donc la décohésion fibre/matrice des composites renforcés par les fibres TSA3-2% et TSA3-6% sont plus étendues que celles des composites renforcés par des fibres TSA3 brutes. L'interphase de pyrocarbone reste liée à la matrice SiC dans son intégralité et présente toujours une épaisseur homogène de 50 nm que ce soit pour le composite TSA3<sub>2%</sub>/PyC<sub>LFA</sub> ou pour le composite TSA3<sub>6%</sub>/PyC<sub>LFA</sub> (figures VI.12 a. et VI.12 c.).

Les fissures sont déviées entre l'interphase de pyrocarbone et la surface des fibres TSA3-2% ou TSA3-6%. L'interface fibre/PyC est bien l'interface la plus faible. Pourtant, le carbone faiblement organisé observé sur les fibres traitées et désensimées n'est pas détecté en surface des fibres TSA3-2% et TSA3-6% dans les composites, d'après les images MET prises en haute résolution (figures VI.12 b. et VI.12 d.). La présence d'oxygène et d'azote, signature de la résine, a été significativement détectée lors d'analyses EDX dans les couches de carbone non organisé. Seul le carbone turbostratique, caractéristique des fibres TSA3 brutes, est observé. Il est probable qu'en dépit de la technique d'infiltration de la solution de PVA sous vide employée, toutes les fibres de la préforme n'ont pas été imprégnées. En effet, le tissage multidirectionnel conduit à des espacements plus restreints entre les fibres TSA3 pouvant expliquer la faible diffusion de l'ensimage au cœur du composite.

Cependant, la texture faiblement anisotrope de l'interphase PyC (interphase LFA) pourrait favoriser la déviation des fissures matricielles à l'interface malgré l'absence de la couche de carbone faiblement organisé. Les liaisons entre les premières couches de PyC<sub>LFA</sub> et le carbone de surface de fibres TSA3 pourraient être plus faibles que celles à l'interface PyC<sub>LHA</sub>/fibres et induire la décohésion fibre/matrice de ces composites. Ceci confirme les résultats présentés dans la thèse d'E. Buet <sup>[10]</sup> rappelés ci-dessus. Cette interphase est toutefois moins adaptée aux applications visées.

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SiC



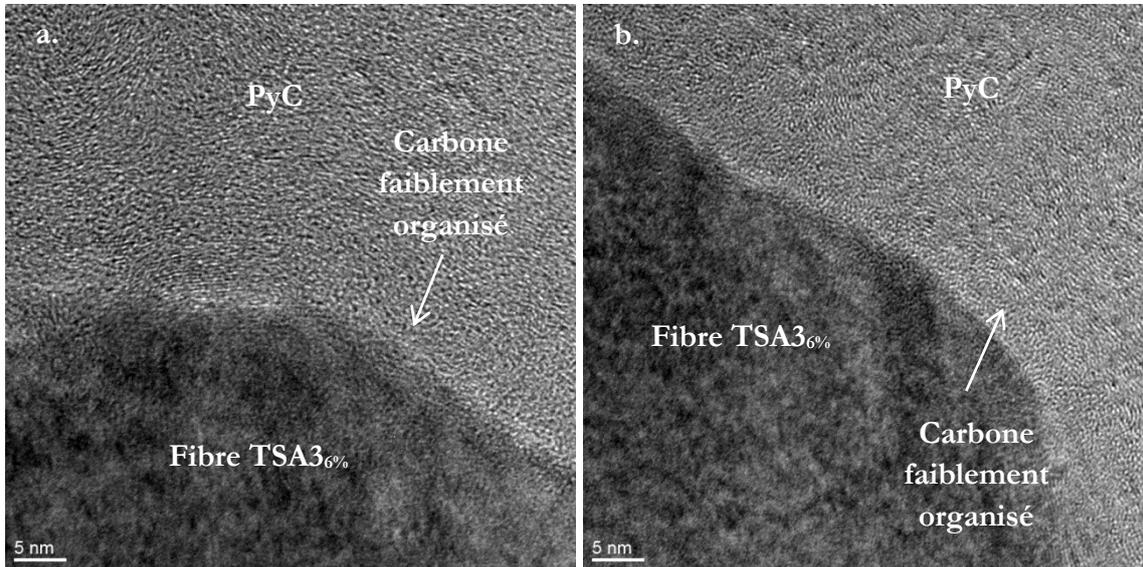
*Figure VI.12 - Images MET en champ clair de la décohésion F/M du composite TSA3<sub>2%</sub>/PyC<sub>LFA</sub> (a.) et TSA3<sub>6%</sub>/PyC<sub>LFA</sub> (c.) et images METHR de la surface de la fibre TSA3<sub>2%</sub> (b.) et TSA3<sub>6%</sub> (d.) après essai de traction monotone (coupe FIB dans le sens longitudinal de la fibre)*

L'interface des composites TSA3<sub>2%</sub>/PyC<sub>LHA</sub> et TSA3<sub>6%</sub>/PyC<sub>LHA</sub> n'a pas été observée au MET, au vu de la faible évolution de la tolérance à la rupture de ces composites. De plus, le carbone faiblement organisé de surface présent sur ces fibres n'ayant pas été observé sur les précédents échantillons, ces composites doivent présenter les mêmes limites.

Des minicomposites TSA3<sub>6%</sub>/PyC/SiC ont alors été élaborés selon la même technique que précédemment pour les composites. L'étude de composites unidirectionnels permettrait de s'affranchir des problèmes ayant trait au tissage des fibres et de ré-ensimer les fibres, notamment de cœur du fil, de manière plus homogène. L'observation de ces échantillons par METHR a été réalisée. Ainsi, une couche de carbone faiblement organisé de quelques nanomètres en surface

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SiC

des fibres TSA3 a bien été remarquée d'après les figures VI.13 a. et b. L'analyse de leur comportement mécanique n'a malheureusement pas pu être effectuée mais il est espéré que ce traitement ait pu bien améliorer la tolérance à la déformation de ces minicomposites renforcés par les fibres TSA3 au-delà de ce qui a été observé sur les composites 2,5D.



*Figure VI.13 - Images METHR de l'interface F/PyC du composite TSA3<sub>6%</sub>/PyC<sub>LFA</sub> (a. et b.) (amincissement Ion Slicer)*

### 4. DISCUSSION GÉNÉRALE

Au cours du chapitre précédent, il a été montré que la structure du carbone de surface des fibres SiC a un rôle crucial sur les propriétés interfaciales et sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC. L'étape de désensimage des fibres HNS induit la formation d'une couche carbonée faiblement organisée présente en extrême surface de ces fibres et à l'origine du comportement élastique endommageable des composites HNS/PyC/SiC.

Le carbone très organisé de surface des fibres TSA3 entraîne, quant à lui, une forte intensité du couplage F/M des composites TSA3/PyC/SiC. Un traitement de surface des fibres a donc été envisagé et réalisé afin d'optimiser le comportement mécanique de ces matériaux. Ce traitement a consisté à ré-ensimer les fibres TSA3 avec le polymère d'ensimage des fibres HNS. Des bains d'ensimage à différentes concentrations de PVA (2 %m et 6 %m) ont été employés pour traiter les fibres. Ces quantités sont plus élevées que celles utilisées dans l'industrie (0,5 % - 1 %) afin d'exacerber l'effet du ré-ensimage sur les fibres. D'après les analyses microstructurales effectuées par MEB et MET, il est avéré qu'une couche de carbone faiblement organisé se forme en surface de ces fibres traitées après leur désensimage. Ces observations ainsi que les caractérisations chimiques effectuées sur ces fibres, nommées TSA3-2% et TSA3-6%, ont confirmé le fait que ce carbone provenait bien de la dégradation thermique de l'alcool polyvinylique (PVA).

Au vu des effets du traitement, des composites ont été élaborés sur un tissu de fibres TSA3-2% et TSA3-6% désensimées. Différentes textures ont aussi été employées pour l'interphase PyC

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

(LHA et LFA). D'après les essais de traction monotone réalisés, la présence d'une interphase PyC faiblement anisotrope (LFA) améliore légèrement la tolérance à la déformation des composites renforcés par des fibres TSA3 brutes. Les liaisons interfaciales entre les fibres TSA3 et le PyC<sub>LFA</sub> sont probablement plus faibles qu'entre les fibres TSA3 et le PyC<sub>LHA</sub>. En effet, d'après le chapitre IV, lorsque le PyC est déposé en surface des fibres, les paramètres microstructuraux des premiers plans de graphène de cette interphase peuvent être différents en fonction de la nature du renfort. L'anisotropie des plans de graphène du PyC pourrait aussi jouer un rôle sur le couplage F/PyC de ces composites. D'après notre étude, le pyrocarbone LHA s'organise préférentiellement selon l'orientation du carbone de surface des fibres TSA3. Le pyrocarbone LFA présentant une anisotropie moins importante pourrait s'organiser avec une orientation plus aléatoire sur le carbone de surface de surface de fibres, rappelant ce qui a été vu entre le PyC<sub>LHA</sub> et le carbone faiblement organisé des fibres HNS. Néanmoins, il faut tenir compte du fait que l'organisation microstructurale du carbone de surface de fibres HNS est beaucoup plus faible que celle du PyC<sub>LFA</sub>.

Lorsque les composites sont renforcés par les fibres TSA3-2% et TSA3-6%, les fissures matricielles sont déviées à l'interface au cours de la sollicitation mécanique, d'après les observations MET. L'interface fibre/PyC<sub>LFA</sub> est la plus faible du composite et permet de contribuer à la diminution de l'intensité du couplage F/M (de plus les résultats sont moins dispersés). Cependant, la déformation à la rupture de ces matériaux, même augmentée par ce traitement, reste encore faible en comparaison de celle des composites renforcés par les fibres HNS (0,6%). Ce résultat peut être dû à l'hétérogénéité du ré-ensimage effectué sur le tissu. Les fibres de cœur n'ont probablement pas ou peu été ré-enrobées. Afin de pallier cette incertitude, un ré-enrobage effectué sur les fils et non le tissu, permettrait de valider (ou non) l'amélioration du comportement mécanique des composites TSA3/PyC/SiC grâce à ce traitement. A cet effet, des minicomposites ont été élaborés. Les observations MET de ces composites unidirectionnels ont prouvé qu'une couche de carbone faiblement organisé est bien présente en surface des fibres TSA3 au sein de ces matériaux. L'analyse du comportement mécanique de ces échantillons permettra, par la suite, de confirmer nos hypothèses quant à l'action de ce traitement.

### 5. CONCLUSION

Un traitement de surface a été effectué sur les fibres TSA3 afin d'améliorer la tolérance à la déformation des composites qu'elles renforcent. Au vu des propriétés mécaniques des composites HNS/PyC/SiC, il a été choisi de reproduire la couche de carbone faiblement organisé de surface de fibres HNS. La présence de ce carbone permettrait d'obtenir une diminution de l'intensité du couplage F/M des composites TSA3/PyC/SiC et d'obtenir un meilleur comportement mécanique pour ces matériaux. Le carbone de surface des fibres HNS ayant pour origine la pyrolyse du polymère d'ensimage de ces fibres (PVA), des fils de fibres TSA3 ont été ré-ensimés avec ce même polymère, à différentes concentrations, par une technique mise en place au sein de notre laboratoire. Après désensimage de ces fibres TSA3 traitées, la présence d'une couche de carbone faiblement organisé a bien été constatée en leur surface par des analyses microstructurales et chimiques.

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

D'après ces résultats, il a donc été prévu de fabriquer des composites renforcés par ces fibres TSA3 traitées. Cependant, l'amélioration du comportement mécanique de ces nouveaux matériaux (ré-ensimage sur les tissus de fibres TSA3) n'a eu qu'un effet limité. En effet, les fibres au cœur du tissu n'ont pas été correctement enrobées par la solution de polymère. Des études complémentaires sur des minicomposites TSA3 traitées/PyC/SiC ont donc été réalisées et ont permis, cette fois-ci, d'observer une couche de carbone faiblement organisé en surface des fibres TSA3 traitées. Cependant, l'étude des propriétés mécaniques de ces échantillons reste à finaliser afin de prouver l'intérêt et l'efficacité de ce traitement sur l'amélioration du couplage F/M. Une optimisation de notre technique de ré-ensimage serait alors à considérer.

## CHAPITRE 6 – VERS L'AMÉLIORATION DU COUPLAGE F/M DES COMPOSITES TSA3/PYC/SIC

### RÉFÉRENCES

- [1] Data sheet Nippon Carbone HNS fibers.
- [2] I. Giraud, “Manuscrit de thèse : Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : Influence sur le comportement mécanique des composites PEEK/Fibres de carbone,” Université Paul Sabatier, Toulouse, 2011.
- [3] I. Giraud, S. Franceschi-Messant, E. Perez, C. Lacabanne, E. Dantras, “Preparation of aqueous dispersion of thermoplastic sizing agent for carbon fiber by emulsion/solvent evaporation,” *Applied Surface Science*, vol. 266, pp. 94-99, 2013.
- [4] N. S. Broyles, R. Chan, R. M. Davis, J. J. Lesko, J. S. Riffle, “Sizing of carbon fibres with aqueous solutions of poly(vinyl pyrrolidone),” *Polymer*, vol. 39, no. 12, pp. 2607-2613, 1998.
- [5] S. P. Kashikar, L. J. L. Brandt, “Glass fiber product for making perform products,” Brevet WO 2008147746, 2008.
- [6] M. Matsumoto, I. Kiyokazu, “Viscosity of dilute solutions of polyvinyl alcohol,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 24, no. 105, pp. 125-134, 1957.
- [7] Y. Ōyanagi, and M. Masakazu Matsumoto, “Viscosity of moderately concentrated aqueous solutions of polyvinyl alcohol,” *Journal of Colloid Science*, vol. 17, no. 5, pp. 426-438, 1962.
- [8] J. I. Jones, “Polyvinyl alcohol. Properties and applications,” Ed. CA Finch, John Wiley, Chichester, 1973.
- [9] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles, and F. Doux, “Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light,” *Journal of Materials Research*, vol. 15, no. 1, pp. 92-101, 2000.
- [10] E. Buet, “Manuscrit de thèse : Influence des caractéristiques de surface des fibres de type Hi-Nicalon S et Tyranno SA3 sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC,” Université de Haute-Alsace, 2012.
- [11] E. Buet, C. Sauder, D. Sornin, S. Poissonnet, J.-N. Rouzaud, C. Vix-Guterl, “Influence of surface fibre properties and textural organization of apyroc carbon interphase on the interfacial shear stress of SiC/SiCminicomposites reinforced with Hi-Nicalon S and Tyranno SA3 fibres”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp- 179–188, 2014.
- [12] M. Zabiego, C. Sauder, C. Lorrette, and P. Guedeney, “Tube multicouche amélioré en matériau composite à matrice céramique, gaine de combustible nucléaire en résultat et procédés de fabrication associés,” Brevet FR2978697, 2013.
- [13] K. A. Terrani, D. Wang, L. J. Ott, and R. O. Montgomery, “The effect of fuel thermal conductivity on the behavior of LWR cores during loss-of-coolant accidents,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 448, no. 1, pp. 512–519, 2014.
- [14] L. Hallstadius, S. Johnson, and E. Lahoda, “Cladding for high performance fuel,” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 57, pp. 71–76, 2012.



## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Les composites SiC/SiC sont des matériaux actuellement développés pour de nombreuses applications dans les secteurs du nucléaire, de l'aéronautique et de l'aérospatial du fait de leurs propriétés à haute température et de leur comportement sous irradiation. Les fibres SiC de haute pureté, dites de troisième génération, Hi-Nicalon S (HNS) et Tyranno SA3 (TSA3), possèdent de bonnes caractéristiques thermomécaniques permettant leur utilisation en tant que renforts de composites thermostrostructuraux. Cependant, bien que les propriétés mécaniques de ces renforts fibreux soient proches, il n'en est pas de même pour les composites élaborés. Les composites HNS/PyC/SiC possèdent un bon comportement élastique endommageable ( $\epsilon_r \sim 0,6\%$ ), donc un bon couplage fibre/matrice. Les composites TSA3/PyC/SiC présentent également ce type de comportement mais une tolérance à l'endommagement bien plus faible ( $\epsilon_r \sim 0,2\%$ ), traduisant un fort couplage fibre/matrice. Le comportement de ce dernier composite ne permet pas de profiter des avantages de la fibre TSA3 pour les applications visées (conductivité thermique, coût).

La capacité des composites SiC/SiC à supporter l'endommagement est contrôlée par le couplage entre les fibres et la matrice. Ce dernier est réalisé par l'intermédiaire d'une interphase en carbone pyrolytique (PyC), assurant un rôle de fusible mécanique et pouvant conférer au composite un allongement à la rupture suffisant. Cette étude a été consacrée à la détermination de la composition et de la microstructure de l'extrême surface des fibres. Sa caractérisation a permis d'appréhender l'adhésion chimique à l'interface PyC/fibre SiC ainsi que son impact sur le couplage F/M et sur les mécanismes locaux d'endommagement des composites. Une compréhension des mécanismes de sa formation a aussi été nécessaire pour trouver un éventuel traitement pour améliorer le comportement mécanique des composites SiC/SiC renforcés par les fibres TSA3.

Au cours de cette étude, les composites C/SiC renforcés par les fibres T300 (Toray Carbon) ont été comparés aux composites SiC/SiC. Les composites C/SiC sont très étudiés dans la littérature et sont utilisés pour de nombreuses applications thermostrostructurales. De plus, ces matériaux présentent une problématique similaire à celle des composites SiC/SiC. En effet, les propriétés mécaniques des composites C/SiC varient en fonction des fibres qui les renforcent. Les composites C/SiC renforcés par les fibres T300 présentent un comportement mécanique fragile et une faible déformation à la rupture. Cependant, lorsque les composites C/SiC sont élaborés à partir de fibres T300 traitées thermiquement (T300THT), une amélioration de leurs propriétés mécaniques est observée, conséquence d'une réorganisation microstructurale des fibres et d'une modification du couplage fibre/matrice.

Les contraintes résiduelles d'origine thermique qui apparaissent en fin d'élaboration par CVI ont pu être évaluées par un calcul élastique prenant en compte les caractéristiques thermomécaniques des différents constituants. Elles ont permis d'expliquer la fissuration de la matrice SiC au refroidissement lorsque celui-ci est renforcé par nos fibres de carbone. Cependant, ce calcul n'a pas permis de prédire les différences majeures observées au sein d'une même classe de composites. Dans les composites SiC/SiC, qu'ils soient renforcés par une fibre HNS ou TSA3 les contraintes développées dans les constituants et aux interfaces sont proches et modérées. Pourtant, les décohésions HNS/SiC sont notées lors de sollicitations mécaniques (au polissage ou pendant les tests de traction) alors que les interfaces TSA3/SiC restent cohésives. Le comportement est endommageable dans le premier cas et fragile dans le second. Il en est de même pour les composites C/SiC pour lesquels, malgré des niveaux de contraintes proches et

## CONCLUSION GÉNÉRALE

élevés les interfaces T300/SiC restent cohésives et responsables d'un comportement fragile du composite, alors que les interfaces T300THT/SiC peuvent rompre et assurer une pseudo-ductilité au composite, ceci avec ou sans PyC. Ce calcul élastique qui ne prend pas en compte les forces de liaison interfaciale, a donc été complété par une approche locale des forces d'interactions. L'étude en parallèle de l'extrême surface des fibres SiC et T300 a permis de mieux comprendre les mécanismes d'interactions entre le pyrocarbone et les fibres SiC et de confirmer le rôle de la chimie et de la structure de l'extrême surface des fibres sur le comportement mécanique des composites qu'elles renforcent.

Ce travail a montré que le polymère d'ensimage des fibres de SiC et de carbone était éliminé sur une plage de température allant de 100°C à 500°C. Cependant, les mécanismes de décomposition thermique du polymère diffèrent en fonction de leur nature et peuvent conduire à la présence de résidus carbonés issus de la pyrolyse de l'ensimage en surface des fibres. Cela est le cas pour les fibres HNS après désensimage du PVA. Des résidus carbonés sont présents en surface de ces fibres donnant lieu à l'observation d'une couche de carbone faiblement organisé. Composé principalement de liaisons carbonées de type  $Csp^2$  et  $Csp^3$ , ce carbone a une composition similaire à celle du carbone amorphe. Ce carbone faiblement organisé se trouve sur toute la surface des fibres HNS bien que son épaisseur diffère du fait de la technique d'ensimage des fibres HNS qui engendre la présence irrégulière d'amas de polymère.

La surface des fibres TSA3 est également partiellement constituée de carbone. Néanmoins, sa chimie, sa structure et son origine diffèrent. En effet, le carbone de surface des fibres TSA3 apparaît très organisé et constitué principalement de liaisons entre atomes de carbone hybridés  $sp^2$ . Ce carbone de structure turbostratique ne provient pas de l'étape de désensimage du POE, mais apparaît au cours de la fabrication de la fibre. Se développant sur les facettes {111} de croissance des grains SiC, celui-ci ne recouvre pas entièrement la surface des fibres TSA3. La chimie et la structure de surface des fibres TSA3 est donc plus hétérogène que celle des fibres HNS.

La surface des fibres T300, quant à elle, est constituée de plans de graphène (essentiellement  $Csp^2$ ) dont l'organisation microstructurale et la chimie évoluent suite au traitement effectué à 1600°C. Au cours de ce traitement, la libération des atomes d'azote rentrant dans la composition de la fibre engendre la réorganisation des plans carbonés, augmentant la taille des USB et participant à l'apparition de nano-porosités. Il a été établi que ces caractéristiques de surface conditionnent l'organisation et les paramètres microstructuraux des premiers plans de pyrocarbone déposés. Le carbone de surface de type turbostratique des fibres TSA3, T300 et T300THT apporte une meilleure organisation microstructurale aux premiers feuillets de PyC, que le carbone faiblement organisé des fibres HNS, au contact duquel les premiers plans de PyC s'orientent plus aléatoirement.

La nature de ces interfaces détermine l'intensité du couplage fibre/matrice et la localisation de la décohésion F/M, pilote le mode d'endommagement et le comportement macroscopique. Ainsi, nous avons montré pour la première fois que la couche faiblement organisée laissée par le PVA sur les HNS joue un rôle primordial dans l'optimisation du comportement mécanique. En effet, que ce soit avec ou sans la présence de l'interphase PyC, les fissures matricielles sont toujours déviées au niveau du carbone faiblement organisé de surface des fibres. L'interface la plus faible

## CONCLUSION GÉNÉRALE

de ces composites réside donc entre ce carbone de surface et le PyC ou la matrice SiC. La capacité des composites à fibres HNS à supporter l'endommagement n'est pas assurée uniquement par l'intermédiaire de l'interphase PyC, mais aussi par cette couche de carbone faiblement organisée. Ces deux carbones assurent tous les deux le rôle de fusible mécanique permettant à ces composites d'obtenir une bonne tolérance à la déformation.

La présence d'agrégats de carbone turbostratique recouvrant les « larges » grains de SiC à la surface de la TSA3 et les possibilités d'épitaixie de ce carbone avec le SiC déposé par CVD expliquent le couplage fort et le comportement fragile observés dans le composite TSA3/SiC, à l'inverse de son analogue HNS/SiC. Le dépôt d'une interphase de PyC sur la fibre augmente sa tolérance à l'endommagement sans pour autant atteindre celle du composite HNS/PyC/SiC ou même HNS/SiC. Les liaisons du PyC avec le carbone turbostratique d'extrême surface de fibre sont plus fortes que celles nouées avec le carbone faiblement organisé couvrant la HNS, et le cisaillement interfacial produit un endommagement des plans du PyC liés aux feuillets turbostratiques avant rupture de ces liaisons.

Un parallèle dans les mécanismes de rupture interfaciale a pu être établi avec les composites C/SiC. En effet, l'intensité du couplage fibres T300/PyC est forte du fait de l'organisation microstructurale importante des premiers plans de PyC déposés et de la compatibilité chimique entre les fibres T300 et l'interphase. Les composites C/SiC sont sujets à une pré-fissuration matricielle due à l'action d'importantes contraintes résiduelles d'origine thermique. Le couplage fort entre PyC et T300, conduit à l'endommagement du PyC jusqu'à sa décohésion de la matrice SiC avant toute sollicitation externe. Dans ce composite, la charge est mal reprise, ce qui conduit à une très faible déformation à la rupture pour le T300/PyC/SiC, de même ordre de grandeur que celle du T300/SiC sans interphase.

Le traitement thermique à 1600°C effectué sur les T300 (T300THT) a modifié la force des liaisons et le mode de rupture des interfaces PyC/fibre survenant lors du refroidissement post CVI. Les contraintes résiduelles d'origine thermique induisent l'apparition d'une région interfaciale fortement déformée où le degré d'organisation du carbone est notablement réduit mais qui reste plus cohésive que celle des T300/SiC. Sous chargement externe, les fissures matricielles pourraient être déviées à l'interface de ce carbone désorganisé et de la fibre voire dans les premiers nanomètres de la fibre par les nanopores formés au cours de son traitement thermique. L'interface entre cette région faiblement organisée et le PyC (ou la matrice) devient l'interface la plus faible des composites renforcés par les fibres T300THT et permet d'obtenir une déformation à rupture plus grande que celle des composites renforcées par les fibres T300. Ce phénomène renforce l'idée qu'une interface faiblement organisée conduit à l'obtention d'un comportement pseudo-ductile pour les composites SiC/SiC et C/SiC.

Fort de cette analyse, une piste d'optimisation a été proposée et mise en œuvre, afin d'améliorer les propriétés mécaniques des composites TSA3/PyC/SiC. La couche de carbone présente en surface des fibres HNS a été recrée sur les TSA3 en les ré-ensimant avec du PVA, le polymère d'ensimage des fibres HNS. Après désensimage, la présence de ce carbone faiblement organisé a bien été constatée en surface des fibres TSA3 ainsi qu'au sein de minicomposites (composites unidirectionnels). L'imprégnation est moins régulière sur les tissus des composites 2,5D, toutefois une augmentation sensible de la déformation à la rupture a été constatée. Un ré-ensimage sur fil

## CONCLUSION GÉNÉRALE

de TSA3 avant tissage devrait donc permettre d'améliorer significativement les propriétés du composite. On peut aussi supposer que la réduction de la rugosité des TSA3 contribuera également à la diminution des forces de couplage. On pourra déterminer si le traitement chimique, développé par E. Buet pour réduire cette rugosité, appliqué préalablement à notre ré-ensimage sera ou non pertinent pour optimiser ce couplage. Ce traitement de surface des fibres TSA3 est une piste sérieuse pour l'optimisation des propriétés mécaniques des composites TSA3/PyC/SiC pour les applications thermomécaniques de multiples secteurs dont celui du nucléaire.





## Résumé

Les composites SiC/SiC à interphase pyrocarbone (PyC) sont des candidats prometteurs en tant que matériau de gainage du combustible et de structure des réacteurs à neutrons rapides, constituant une alternative aux alliages métalliques. Leur comportement sous irradiation neutronique et leur caractère réfractaire sont de sérieux atouts en milieu irradiant. Néanmoins, les fibres et la matrice en carbure de silicium (SiC) sont, individuellement, des céramiques fragiles. L'intégrité des structures ne peut donc être assurée que si le composite acquiert une tolérance aux déformations. Cette tolérance n'est possible que grâce à la présence d'une interphase de pyrocarbone, entre la matrice et les fibres, assurant le rôle de déviateur de fissures.

La capacité des composites SiC/SiC à résister à l'endommagement est dictée par le couplage fibre/matrice (F/M). L'intensité de ce couplage peut être influencée par de nombreux paramètres, tels que la rugosité et la physicochimie de surface du renfort. Les travaux faisant l'objet de cette thèse ont mis en évidence une couche de carbone en surface des fibres par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) et via des analyses physicochimiques de surface. Les caractéristiques de cette couche de carbone varient avec le procédé de fabrication des fibres. Son impact sur le couplage F/M a été appréhendé par l'observation des mécanismes locaux d'endommagement. La décohésion fibre/matrice a été étudiée en analysant par METHR les régions interfaciales des composites SiC/SiC ayant subi un essai mécanique. La compréhension de l'origine de cette couche de surface de fibres a permis de mieux connaître les mécanismes locaux d'interaction. Ces mécanismes dépendent de la structure du carbone de surface des fibres dont découle le mode d'adhésion entre ce carbone de surface et l'interphase de pyrocarbone. Un traitement de surface sur un type de fibres a alors été développé, suggérant une légère amélioration du comportement mécanique des composites SiC/SiC élaborés à partir de ces renforts fibreux.

## Mots Clés

Composites SiC/SiC, Interphase carbone, Couplage fibre/matrice, Analyses microstructurales

## Abstract

SiC/SiC composites including the third generation SiC fibers with pyrocarbon interphase (PyC) are promising candidates to improve the safety of nuclear reactors, especially for core materials such as cladding and to replace metallic alloys for these applications. Their intrinsic refractory properties, their neutron transparency and their microstructural stability when irradiated or exposed to high temperatures make them attractive for nuclear applications. However SiC fibers and SiC matrix are brittle ceramics. The integrity of the structures can be fulfilled only if the composite is damage tolerant and can acquire a pseudo-ductile mechanical behavior. An interphase is deposited between the fibers and the matrix to provide this damage tolerance of SiC/SiC composites.

The ability of SiC/SiC composites to sustain damage is dictated by the fiber/matrix (F/M) coupling mode. The intensity of this coupling can be related to many parameters such as the roughness and the chemistry of the surface of the reinforcement. A carbon layer on the fibers surface was highlighted by High Resolution Transmission Electronic Microscopy (HRTEM) and by physico-chemical analyses. The characteristics of this carbon layer vary with the fabrication process of the fibers. The impact of this carbon layer on the F/M coupling was investigated by the observation of the local damage mechanisms. To elucidate the local bonding modes governing the damage mechanisms at the F/M interface of these SiC/SiC composites, macroscopic mechanical tests have been coupled with observations of structural modifications occurring in the interface region after loading. Understanding the origin of this carbon layer allowed elucidating the local interaction mechanisms according to these studied materials. These mechanisms depend on the carbon structure of the SiC fibers surface which in turn governs the adhesion between this carbon and the PyC interphase. Thanks to this study, a surface treatment on fibers was developed to optimize the mechanical behavior of SiC/SiC composites, whatever the fibrous reinforcement chosen.

## Keywords

SiC/SiC composites, Carbon interphase, Fiber/matrix coupling, Microstructural analysis