



HAL
open science

**Nouvelles interphases pour matériaux composites
céramiques: revêtements multicouches nanoséquencés
(PyC/TiC)_n**
Olivier Rapaud

► **To cite this version:**

Olivier Rapaud. Nouvelles interphases pour matériaux composites céramiques: revêtements multicouches nanoséquencés (PyC/TiC)_n. Matériaux. Université Claude Bernard Lyon 1, 2002. Français. NNT: . tel-02169132

HAL Id: tel-02169132

<https://hal.science/tel-02169132>

Submitted on 3 Jul 2019

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.

N° d'ordre : 169-2002

Année 2002

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON I

Pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR
SPECIALITE : CHIMIE

(Arrêté du 30 mars 1992)

par

Olivier RAPAUD

**« NOUVELLES INTERPHASES POUR MATERIAUX COMPOSITES
CERAMIQUES :
REVETEMENTS MULTICOUCHES NANOSEQUENCES (PyC/TiC)_n »**

Soutenue le 05 novembre 2002

JURY :

M. Y. BIENVENU
M. J. BOUX
M. S. JACQUES
M. D. ROUBY
M. J.C. TEDENAC
M. H. VINCENT

Rapporteur
Président
Examineur
Rapporteur
Examineur
Examineur

N° d'ordre : 169-2002

Année 2002

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON I

Pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR
SPECIALITE : CHIMIE

(Arrêté du 30 mars 1992)

par

Olivier RAPAUD

**« NOUVELLES INTERPHASES POUR MATERIAUX COMPOSITES
CERAMIQUES :
REVETEMENTS MULTICOUCHES NANOSEQUENCES (PyC/TiC)_n »**

Soutenue le 05 novembre 2002

JURY :	M. Y. BIENVENU	Rapporteur
	M. J. BOUIX	Président
	M. S. JACQUES	Examineur
	M. D. ROUBY	Rapporteur
	M. J.C. TEDENAC	Examineur
	M. H. VINCENT	Examineur

SOMMAIRE

NOMENCLATURE.....	1
INTRODUCTION GENERALE.....	5
CHAPITRE I : Composites à matrice SiC renforcée par des fibres SiC. Interphases.	9
CHAPITRE II : Présentation des matériaux utilisés	31
CHAPITRE III : Techniques de caractérisation utilisées	49
CHAPITRE IV : Etude de la CVD pulsée de PyC et de la RCVD pulsée de TiC.....	77
CHAPITRE V : Réalisation de dépôts multicouches (PyC/TiC) sur substrats plans de graphite.....	105
CHAPITRE VI : Réalisation de revêtements multicouches nanoséquencés sur fibres Hi-Nicalon.....	125
CHAPITRE VII : Microcomposites SiC _f /SiC à interphases multicouches nanoséquencées.....	149
CHAPITRE VIII : Etude des interphases par microscopie électronique en transmission.....	167
CHAPITRE IX : Application à la réalisation de minicomposites SiC _f /SiC.....	185
CONCLUSION GENERALE	203
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	207

Nomenclature

Notations concernant la caractérisation mécanique :

C :	complaisance (m/N)
d, p_f :	distance interfissure et pas de fissuration (μm)
E :	module d'Young (GPa)
E_0 :	module d'Young initial du composite (GPa)
E^{dd} :	Module du composite fissuré : module élastique tangent en début de décharge (GPa)
E_f, E_m :	module d'Young de la fibre et de la matrice (GPa)
F_c^{el} :	force supportée par le composite à la limite élastique (N)
F_c^r :	force supportée par le composite à la rupture (N)
F_f^r, F_m^r :	force supportée par la fibre et par la matrice à la rupture (N)
N :	nombre de fissures
\varnothing_f :	diamètre de la fibre (μm)
R_f :	rayon de la fibre (μm)
α_f, α_m :	coefficient de dilatation de la fibre et de la matrice ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)
$\delta\Delta$:	ouverture de la boucle d'hystérésis (μm)
ε :	déformation (%)
ε_c :	déformation du composite (%)
ε_c^{el} :	déformation du composite à la limite élastique (%)
ε_c^r :	déformation du composite à la rupture (%)
$\varepsilon_f, \varepsilon_m$:	déformation de la fibre et de la matrice (%)
$\varepsilon_f^r, \varepsilon_m^r$:	déformation de la fibre et de la matrice à la rupture (%)
ν :	coefficient de Poisson (sans dimension)
ν_f :	coefficient de Poisson de la fibre (sans dimension)
ν_m :	coefficient de Poisson de la matrice (sans dimension)
σ :	contrainte supportée (MPa)
σ_c :	contrainte supportée par le composite (MPa)
σ_c^{el} :	contrainte supportée par le composite à la limite élastique (MPa)
σ_c^r :	contrainte supportée par le composite à la rupture (MPa)

σ_f, σ_m :	contrainte supportée par la fibre et par la matrice (MPa)
$\sigma_f^?$:	contrainte supportée par la fibre lors de la première fissure matricielle (MPa)
σ_f^D :	contrainte de décohésion interfaciale (MPa)
σ_f^r, σ_m^r :	contrainte supportée par la fibre et par la matrice à la rupture (MPa)
σ_f^T :	contrainte thermique résiduelle axiale dans la fibre (MPa)
σ_i^T :	contrainte thermique résiduelle à l'interface fibre/matrice (MPa)
σ_m^T :	contrainte thermique résiduelle axiale dans la matrice (MPa)
σ_p :	contrainte maximale de la boucle d'hystérésis (MPa)
σ_s :	contrainte à la saturation de la fissuration matricielle (MPa)
τ :	contrainte de cisaillement interfacial (MPa)

Notations concernant la caractérisation structurale :

A_e :	angle d'extinction ($^\circ$)
L_a :	largeur de cristallite (nm)
L_c :	hauteur de cristallite (nm)

Notations concernant l'élaboration :

SiC_f/SiC :	composite à renfort fibreux SiC et à matrice SiC
PyC :	pyrocarbone
TiC_x :	carbure de titane de stœchiométrie x
t_i :	temps d'introduction du précurseur (s)
t_r :	temps de réaction lors du dépôt de pyrocarbone (s)
t_e :	temps d'évacuation du réacteur (s)
e :	épaisseur (μm)
n_p^{PyC} :	nombre de pulses de propane pour le dépôt de pyrocarbone
n_p^{TiC} :	nombre de pulses de TiCl_4/H_2 pour le dépôt de TiC
n :	nombre de bicouches PyC/TiC réalisées dans une interphase séquencée
v_{PyC}^T :	vitesse de croissance du pyrocarbone à la température T (nm/pulse)
v_{TiC}^T :	vitesse de croissance du TiC à la température T (nm/pulse)
E_a :	énergie d'activation apparente (kJ/mol)

Notations employées pour référencer les interphases :

$(\text{PyC}_{(n_p^{\text{PyC}})}/\text{TiC}_{(n_p^{\text{TiC}})})_n$: interphase séquencée PyC/TiC constituée de n bicouches, avec
 n_p^{PyC} nombre de pulses de propane par sous-couche de PyC et
 n_p^{TiC} nombre de pulses de TiCl_4/H_2 par sous-couche de TiC.

Introduction générale

Introduction générale

Des céramiques, intrinsèquement fragiles, ont pu voir leur ténacité grandement améliorée par l'introduction d'un renfort fibreux orienté dans la direction de sollicitation. Ce renfort permet de maintenir l'intégrité du matériau ainsi formé lors de l'endommagement de la matrice par fissuration. Les différents modèles permettant d'expliquer le comportement à rupture des matériaux composites à matrice fragile prouvent que le gain de performance dépend bien évidemment des caractéristiques de chaque constituant, mais surtout de celles de l'interface fibre/matrice. L'importance de cette zone interfaciale dans une structure composite peut être expliquée par l'apparition de contraintes dans cette zone lors de la sollicitation du matériau. Lors de l'endommagement du matériau, les contraintes supportées par la matrice sont alors brusquement déchargées sur le renfort, par l'intermédiaire de l'interface. Cette zone revêt alors une importance capitale pour l'optimisation des propriétés du composite. L'introduction d'une troisième phase d'épaisseur submicrométrique entre la fibre et la matrice est une solution qui a été retenue dans ce travail.

Ce troisième constituant ou « interphase », doit permettre un transfert de charge matrice/fibre accru tout en déviant les fissures matricielles pour que celles-ci n'atteignent pas directement le renfort. Par conséquent, cette interphase doit jouer le rôle de « fusible mécanique ». Parallèlement, l'interphase doit permettre une protection efficace du renfort lors de l'utilisation du composite en atmosphère oxydante en température de fonctionnement. Ainsi, l'oxygène qui diffuse par les fissures matricielles jusqu'à la fibre doit être stoppée par l'utilisation de matériaux d'interphase appropriés. Cependant, les meilleurs fusibles mécaniques connus sont malheureusement très sensibles et s'oxydent rapidement à l'air en température. De plus, les meilleures barrières de diffusion sont fragiles, et ne peuvent par conséquent pas jouer le rôle de fusible mécanique.

Une solution envisagée dans d'autres travaux est de combiner dans l'interphase les deux matériaux : le fusible mécanique et la barrière de diffusion. Pour accroître encore les performances de l'interphase, les différents matériaux sont alternés pour créer une interphase multicouche séquencée. Cependant, si cette architecture permet d'augmenter la résistance à l'oxydation du composite, cette amélioration demeure insuffisante.

Les composites que nous avons élaborés reposent sur un renfort fibreux de SiC (Hi-Nicalon), et sur une matrice SiC obtenue par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le matériau fusible mécanique retenu dans ce travail est le carbone pyrolytique, qui est sensible à

l'oxydation. Par conséquent, il était important que l'interphase finale permette une protection du fusible ou que cette interphase contienne le moins de pyrocarbone possible. Nous avons retenu la seconde solution. La barrière de diffusion choisie sera un carbure.

La technique de CVD pulsée ou P-CVD, reposant sur des cycles d'introduction des gaz de réaction et d'évacuation du réacteur, permet d'obtenir avec précision des interphases constituées de sous-couches d'épaisseur nanométrique. Cette méthode permet ainsi d'obtenir de faibles quantités de pyrocarbone et de multiplier les interfaces pyrocarbone/carbure.

De plus, la technique de RCVD (ou CVD réactive), reposant sur la diffusion de carbone à l'état solide pour former la couche de carbure est bien connue au laboratoire. Elle nous semble la plus appropriée à la réalisation d'interfaces carbone/carbure à liaison contrôlée, tout en consommant le carbone afin de réduire encore sa quantité finale. L'utilisation d'un carbure permettant la diffusion de carbone à l'état solide pour sa croissance, c'est-à-dire à stœchiométrie variable, nous a conduit à sélectionner le carbure de titane.

L'idée qui sera développée dans ce travail consistera à combiner la P-CVD à la RCVD, donnant naissance à la P-RCVD. L'obtention d'architectures séquencées nécessitera la connaissance très précise des cinétiques de croissance et de l'influence des différents paramètres tels que la température, la pression, et la durée de réaction entre la phase gazeuse et le matériau lors d'un cycle. Différents substrats seront utilisés pour cette étude.

Cette technique sera mise à profit pour réaliser des composites modèles, constitués d'un monofilament revêtu de l'interphase et d'une gaine de matrice dont la proportion est en rapport avec la proportion de matrice rencontrée dans les composites réels. Cette cellule élémentaire est appelée microcomposite, et est la plus petite unité représentative du comportement général du composite. L'interphase dans ce type de matériau sera étudiée au niveau microstructural et mécanique afin de déterminer les relations entre l'organisation du revêtement et les propriétés en traction. Les mécanismes de croissance rencontrés seront également étudiés.

Enfin, la transposition de nos interphases au sein de composites unidirectionnels multifilamentaires sera effectuée. Il s'agira de déposer à la surface de chaque fibre de SiC d'un fil, des interphases multicouches nanoséquencées, puis d'infiltrer le fil de la matrice SiC par CVD basse pression pour obtenir un minicomposite, composite unidirectionnel représentatif du composite tenant compte de la porosité et des défauts rencontrés dans le composite réel. L'homogénéité du revêtement autour de chaque fibre du fil (un des points délicats du passage du microcomposite au minicomposite) sera vérifiée. Les minicomposites seront testés mécaniquement et l'interphase caractérisée par microscopie électronique en

transmission, afin de comparer sa microstructure à celle obtenue dans les microcomposites et de la relier au comportement du minicomposite. Enfin, des essais de vieillissement sous charge seront menés pour valider le concept d'interphase que nous avons proposé.

Chapitre I : Composites à matrice SiC renforcée par des fibres SiC.

Interphases.

1. Généralités sur les composites à matrice céramique.....	9
1.1. Les composites à matrice céramique SiC _f /SiC.....	9
1.2. Elaboration des composites SiC _f /SiC.....	10
1.3. Les fibres de carbure de silicium.....	11
1.4. La matrice carbure de silicium.....	15
1.5. Comportement mécanique des CMC dits inverses en traction monotone.....	16
1.5.1. Cas où la force de la liaison fibre / matrice est très élevée.....	18
1.5.2. Cas où la force de la liaison fibre / matrice est très faible.....	19
1.5.3. Cas où la force de la liaison fibre / matrice est intermédiaire.....	20
2. Interphase dans les CMC.....	21
2.1. Fusible mécanique.....	22
2.2. Transfert de charge entre la matrice et le renfort (composite inverse).....	23
2.3 Contraintes résiduelles d'origine thermique.....	24
2.4. Protection contre le milieu extérieur.....	28
3. Différents types d'interphases actuellement développées.....	29
4. Conclusion.....	30

Chapitre I : Composites à matrice SiC renforcée par des fibres SiC.

Interphases.

1. Généralités sur les composites à matrice céramique.

Les besoins industriels de matériaux techniques, à hautes performances mécaniques, légers, stables thermiquement sous diverses atmosphères, ont orienté les recherches vers la conception et le développement des matériaux composites à matrice céramique. Le principe fondamental de ces matériaux est d'associer des constituants différents pour obtenir des propriétés originales que ne pourraient prétendre les constituants pris individuellement. Leur application a été étendue à de nombreux domaines (construction navale, aérospatiale, automobile, équipement sportif, prothèses médicales,...). Dans ce type de matériaux, la nature des constituants, leurs dispositions, leurs fractions volumiques, sont sélectionnées en fonction des propriétés finales souhaitées. Ces composites sont constitués d'un renfort fibreux ou particulaire et d'une matrice céramique. Le renfort a pour rôle principal d'augmenter la ténacité du matériau et de supporter la charge appliquée, la matrice assurant la répartition des efforts et la protection du renfort vis-à-vis de l'environnement extérieur. Grâce à leurs propriétés intrinsèques, ces matériaux composites ont pour mission de remplacer les matériaux monolithiques habituellement destinés à travailler en atmosphère oxydante et à des températures supérieures à 600°C. Dans ce contexte, les composites à matrice de carbure de silicium renforcée par des fibres longues de carbure de silicium suscitent un grand intérêt et font l'objet d'études nombreuses [LAMI86, NASL96].

1.1. Les composites à matrice céramique SiC_f/SiC.

Le carbure de silicium (β -SiC) est un matériau réfractaire, de dureté élevée, présentant une bonne inertie chimique et une faible masse volumique. Cependant, comme toutes les céramiques, il est intrinsèquement fragile. Effectivement, il ne présente aucune déformation plastique à l'ambiante et est extrêmement sensible à la présence de rayures, aux effets d'entaille et aux défauts de fabrication. L'augmentation de la ténacité est obtenue en associant un second constituant susceptible de supporter la charge mécanique appliquée à l'ensemble lorsqu'il est fissuré.

L'association d'une céramique avec des fibres longues céramiques permet d'obtenir des composites de type renfort fragile/matrice fragile ayant des propriétés mécaniques globales améliorées. Le renfort, dans ce cas précis, n'a pas pour but d'augmenter la rigidité de la structure, mais plutôt celui d'en accroître le travail de rupture.

Les premiers CMC, ayant fait l'objet d'un développement industriel important, sont les composites carbone/carbone. L'utilisation des C_f/C est toujours d'actualité, du fait de leurs excellentes propriétés thermomécaniques en atmosphère neutre ou réductrice et de leur légèreté. Leurs utilisations premières furent consacrées dans le domaine de l'aérospatiale aux cols et divergents de tuyères de moteurs propulsifs et aux boucliers thermiques de corps de rentrée en atmosphère. On les retrouve également dans la réalisation de dispositifs de freinage ou encore dans des prothèses médicales grâce à leur biocompatibilité. Cependant, leur emploi est limité dans le temps en raison de leur faible résistance à l'oxydation, dès 450°C à l'air [BESM89, AGUL93].

Ce n'est que récemment que les concepteurs de moteurs ont manifesté leur besoin de matériaux thermostrostructuraux [BREW99]. Il s'en est alors suivi un regain d'intérêt pour les céramiques pour applications « hautes températures » (de 1200 à 2000°C). On a envisagé de remplacer la matrice carbone, trop sensible, des composites C_f/C par des matrices céramiques de type carbure (SiC, TiC, B₄C), nitrure (BN, Si₃N₄) ou oxydes (Al₂O₃, ZrO₂). Conjointement, de nouvelles fibres ont été développées (carbure de silicium, alumine), permettant ainsi de nouvelles combinaisons fibre / matrice. Les composites non-oxydes les plus fréquemment étudiés aujourd'hui sont les SiC_f/SiC, qui présentent une bonne résistance en environnements agressifs à haute température. Toutefois, il est nécessaire d'améliorer les propriétés mécaniques de ces matériaux en insérant entre les fibres et la matrice un troisième constituant, l'interphase. Ce dernier point fera l'objet du paragraphe 2.

1.2. Elaboration des composites SiC_f/SiC.

Ces CMC à renfort multifilamentaire peuvent être élaborés selon deux types de méthodes, qui se distinguent par la technique d'enrobage des fibres ou de préformes.

L'imprégnation des fibres par une céramique fondue est impossible en raison du caractère réfractaire du matériau. La densification par voie liquide consiste à imprégner une préforme fibreuse par un précurseur organométallique, généralement le polycarbosilane. Une

pyrolyse à chaud de ce pré-imprégné conduit au composite final qui possède une certaine porosité. Les propriétés mécaniques finales du composite sont tributaires de la présence de pores qui constituent des zones d'amorçage de fissuration. A signaler une voie encore peu exploitée qui consiste à imprégner des préformes fibreuses par une barbotine (mélange de particules de dimension submicronique de céramique et d'eau, puis à sécher et à fritter l'ensemble à 1600°C. Ce frittage a lieu sous pression de N₂ (≈ 10 bars) pour empêcher la réaction entre Si₃N₄ et le carbone et pour améliorer la densification. Ce procédé a permis l'obtention de composites C_f/Si₃N₄ et SiC_f/Si₃N₄ [VEYR97].

Dans le cas de la voie gazeuse, l'enrobage des fibres est réalisé par dépôt chimique de la matrice à partir d'une phase gazeuse (Chemical Vapour Deposition ou CVD) [CHOU90]. Son principal avantage réside dans le fait que sa mise en œuvre se fait à une température relativement basse (1000-1100°C) et qu'elle n'exige aucune pression, ce qui limite la dégradation du renfort et par conséquent la diminution des propriétés mécaniques du composite.

1.3. Les fibres de carbure de silicium.

Dans ce travail, nous appellerons fibre un filament unitaire et fil (ou mèche) un ensemble de fibres. Dans les CMC, les fibres utilisées doivent avoir une faible masse volumique, associée à une contrainte à rupture élevée. Afin de réaliser des architectures complexes, il faut également que ces fibres aient une bonne aptitude au tissage. De plus, les composites étant destinés à des utilisations sous des conditions sévères (haute température, environnement hostile et sollicitation mécanique longue), il est primordial que ces fibres présentent une bonne stabilité chimique et structurale, mais aussi une bonne résistance au fluage et à l'oxydation.

Il existe actuellement une grande variété de fibres céramiques visant à remplacer la fibre de carbone trop sensible à l'oxydation. Nous présentons au tableau I.1 un échantillonnage non-exhaustif de ces différentes fibres. La fibre de carbure de silicium apparaît être la plus intéressante actuellement.

Type	Fabricant	Nom commercial	Diamètre (μm)	Densité (g/cm ³)	σ_f^r (MPa)	σ_f^r (%)	E_f (GPa)
A base Si-C	Nippon Carbon	Nicalon NLM 202	14	2,55	2000	1,05	190
	Nippon Carbon	Hi-Nicalon	14	2,74	2600	1,0	263
	Ube Industries	Tyranno Lox-M	8,5	2,37	2500	1,4	180
	Ube Industries	Tyranno Lox-E	11	2,39	2900	1,45	199
SiC stoechio	Nippon Carbon	Hi-Nicalon S	13	3,0	2500	0,65	375
	Ube Industries	Tyranno SA	10	3,0	2500	0,75	330
	Dow Corning	Sylramic	10	3,1	3000	0,75	390
α -Al ₂ O ₃	Du Pont de Nemours	FP	20	3,92	1200	0,29	414
	Mitsui Mining	Almax	10	3,6	1020	0,3	344
	3M	Nextel 610	10-12	3,75	2600	0,7	370
α -Al ₂ O ₃ / SiO ₂	ICI	Saffil	1-5	3,2	2000	0,67	300
	Sumitomo	Altex	15	3,2	1800	0,8	210
	3M	Nextel 312	10-12	2,7	1700	1,12	152
	3M	Nextel 440	10-12	3,05	2100	1,11	190
	3M	Nextel 720	12	3,4	2100	0,81	260

Tableau I.1 : Propriétés de quelques fibres céramiques.

Plusieurs voies d'élaboration de fibres à base de carbure de silicium peuvent être utilisées. On peut citer par exemple le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de SiC sur une âme en carbone ou en tungstène pour obtenir une fibre de gros diamètre (SCS-6, Sigma), ou la pyrolyse après filage d'un précurseur organosilicié. Le tableau I.2 regroupe les caractéristiques des fibres SiC potentiellement utilisables dans les composites SiC_f/SiC.

Dénomination	Composition (% massique)	ρ (g/cm ³)	ϕ_f (μm)	σ_f^r (GPa)	ϵ_f^r (%)	E_f (GPa)	Tmax (°C)
SCS-6	SiC (âme C)	2,7-3,3	143	3,4-4,0	0,8-1,0	410-427	1299
Sigma	SiC (âme W)	3,4	100	3,4-4,1	0,8	400-410	1259
Nicalon	Si _{56,6} C _{31,7} O _{11,7}	2,3-2,55	10-20	2,52-3,29	1,1-1,5	182-210	1200
Hi-Nicalon	Si _{62,4} C _{37,1} O _{0,5}	2,74	14	2,6-2,8	1,0	270	1400
Hi-Nicalon S	Si _{68,9} C _{30,9} O _{0,2}	3,1	12	2,6	0,6	420	1600
Sylramic	β -SiC ₉₅ -B-C	3,1	8-11	2,1-4,3		400	> 1600
MPS	Si ₆₀ C ₃₀ O ₁₀	2,6-2,7	10-15	1-1,4		175-200	
Tyranno Lox-M	Si ₅₄ C _{31,6} O _{12,4} Ti ₂	2,37	8,5	2,5	1,4	180	1200
Tyranno Lox-E	Si _{54,8} C _{37,5} O _{5,8} Ti _{1,9}	2,39	11	2,9	1,45	199	
HPZ	Si ₅₉ N ₂₈ C ₁₀ O ₃	2,3-2,5	10-12	1,7-2,1	1	180-230	

Tableau I.2 : Caractéristiques de diverses fibres SiC

Historiquement, c'est une fibre développée par Yajima *et al.* dans les années 70 [YAJI75], qui a été la première à être commercialisée sous l'appellation Nicalon NLM 202 (Nippon Carbon). Son élaboration à partir du polycarbosilane (PCS) comporte trois étapes successives : un filage du polymère fondu (300°C) sous atmosphère inerte, une réticulation par oxydation ménagée pour obtenir une structure tridimensionnelle au sein de la fibre, et une pyrolyse entre 1100 et 1300°C en atmosphère inerte pour former la fibre céramique finale. De nombreuses études ont été effectuées pour caractériser cette fibre, au niveau structural, mécanique et thermochimique [LIPO87, PORT89, MANI89, CLAR87, BOUI91]. Cette fibre, contenant une proportion importante d'oxygène, s'avère instable thermiquement, et se dégrade rapidement à partir de 1100°C, conduisant à une perte importante des propriétés mécaniques. L'évolution de cette fibre Si-O-C s'accompagne de la formation d'une couche riche en carbone et en silice à la surface de la fibre, d'une dizaine de nanomètres [MAH84, SHIM91].

La fibre seconde génération également élaborée à partir du polycarbosilane apparut sous l'appellation Hi-Nicalon. Par rapport à la fibre Nicalon NL 202, la seule étape différente est celle de la réticulation qui est effectuée par bombardement électronique sous atmosphère inerte. Cette fibre, à faible teneur en oxygène, présente des bonnes propriétés mécaniques qui se conservent jusqu'à 1200°C [CHOL97a]. Elle est constituée d'un mélange de petits cristaux de carbure de silicium et de carbone amorphe. De ce fait, sa résistance au fluage et à l'oxydation n'est pas excellente pour des applications structurales aux très hautes températures. Elle sera néanmoins utilisée dans ce travail comme renfort dans nos composites SiC_f/SiC.

Une autre fibre Hi-Nicalon (type S) est développée par la société Nippon Carbon Co [TAKE93]. Sa préparation exige des conditions spéciales lors de la pyrolyse (atmosphère d'hélium). Elle a la composition stoechiométrique SiC et une meilleure cristallinité. Elle se distingue de la fibre Hi-Nicalon par sa plus grande rigidité et une meilleure stabilité thermique (jusqu'à 1600°C). Cependant son prix élevé est un frein à son utilisation.

Le tableau I.3 suivant permet de comparer les caractéristiques des trois fibres de la série Nicalon [ICHI00]

Propriétés		Nicalon NL	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon S
Diamètre fibre	(μm)	14	14	12
Nombre de filaments	(fibres/fil)	500	500	500
Tex	(g/1000m)	210	200	180
σ_f^r	(GPa)	3	2,8	2,6
E_f	(GPa)	220	270	420
ε_f^r	(%)	1,4	1,0	0,6
Masse volumique	(g/cm ³)	2,55	2,74	3,10
Coefficient d'expansion thermique (25-500°C)	(10 ⁻⁶ /°C)	3,2	3,5	-
Composition chimique	Si (% massique)	56,6	62,4	68,9
	C	31,7	37,1	30,9
	O	11,7	0,5	0,2
	C/Si	1,31	1,39	1,05

Tableau I.3 : Propriétés comparatives des fibres Nicalon.

1.4. La matrice carbure de silicium.

Sur le plan structural, le carbure de silicium est représenté par des motifs tétraédriques qui peuvent s'empiler différemment et conduire à plusieurs polytypes (3C, 2H, 4H, 6H, 15R,...). Parmi ceux-ci, la forme cubique, 3C ou β -SiC ($a = 0,43589$ nm), est celle que l'on obtient principalement par CVD. Ce composé réfractaire montre une stabilité thermique jusqu'aux environs de 2500°C où il y a décomposition en silicium liquide et en carbone. Il présente une dureté élevée (13 sur l'échelle de Mohs, soit 1600-3100 kg.mm⁻²). C'est un des matériaux les plus durs, il se situe juste derrière le diamant, le carbure de bore et le nitrure de bore cubique.

La matrice, au sein du composite, a pour principale fonction de maintenir les fibres sans provoquer de perte importante de propriétés. En raison de ses propriétés, le β -SiC est un matériau de choix. La matrice SiC et les fibres Hi-Nicalon sont naturellement compatibles thermiquement et chimiquement, leurs coefficients d'expansion thermique (α ou CTE) et leurs coefficients de Poisson sont voisins.

	Matrice SiC (CVD)	Hi-Nicalon
α (10 ⁻⁶ /K)	4,5	3,5
ν	0,18-0,19	0,2
Contrainte à rupture σ^r (MPa)	200	2800
Module de rigidité E (GPa)	400-440	270
Déformation à rupture ϵ^r (%)		1
Masse volumique (g/cm ³)	3,21	2,74

Tableau I.4 : Propriétés mécaniques de la matrice SiC et des fibres Hi-Nicalon.

Dans les CMC, l'utilisation de SiC comme matrice s'est rapidement imposée pour protéger le renfort de l'action de l'oxygène de l'air, grâce notamment à la formation d'une fine couche de silice protectrice en surface. Il est à souligner, toutefois, que cette passivation ne se fait pas pour de faibles pressions partielles d'oxygène ; il se forme alors du SiO gazeux à 1500°C, et l'on bascule dans un régime d'oxydation active [SCHN98].

1.5. Comportement mécanique des CMC dits inverses en traction monotone.

Les composites à matrice céramique, comme les SiC_f/SiC à fibres Hi-Nicalon, sont des composites dits inverses, car la déformation à rupture de la matrice est inférieure à la déformation à rupture du renfort, et le module d'Young de la matrice plus élevé que celui du renfort.

Les CMC peuvent sous certaines conditions présenter un comportement non fragile, c'est-à-dire une tolérance à l'endommagement, bien que les deux constituants soient intrinsèquement fragiles. Lors de l'endommagement, plusieurs mécanismes sont rencontrés, contribuant au travail de rupture : la multifissuration de la matrice, les décohésions fibres/matrice, des glissements et des frottements. On peut dès à présent souligner le rôle prépondérant de la zone interfaciale. Cette zone est caractérisée par une force de liaison caractéristique. Pour pouvoir expliciter les mécanismes élémentaires d'endommagement, il est nécessaire de considérer le composite comme un système hétérogène, constitué d'au moins deux phases (fibres et matrice). Nous considérerons également que les fibres sont continues, parallèles entre elles et séparées les unes des autres par la matrice, la contrainte exercée est faite suivant l'axe des fibres. De plus, les deux constituants considérés présenteront chacun un comportement individuel de type élastique fragile. On peut alors définir différentes constantes propres aux matériaux constitutifs : E_x (module d'Young), V_x (fraction volumique), σ_x^r (contrainte à rupture), les indices $x = m, f, c$ se rapportent respectivement à la matrice, à la fibre et au composite. Les propriétés du composite sont obtenues à partir de celles des constituants par l'intermédiaire de la loi des mélanges avec $V_f + V_m = 1$ (le volume de la porosité étant considéré négligeable).

Les figures I.1a, I.1b, et I.1c représentent les différents comportements d'un CMC unidirectionnel, soumis à une contrainte de tension σ_c dans la direction du renfort, que l'on peut rencontrer, en fonction de la force d'adhésion à l'interface fibre / matrice (noté F/M).

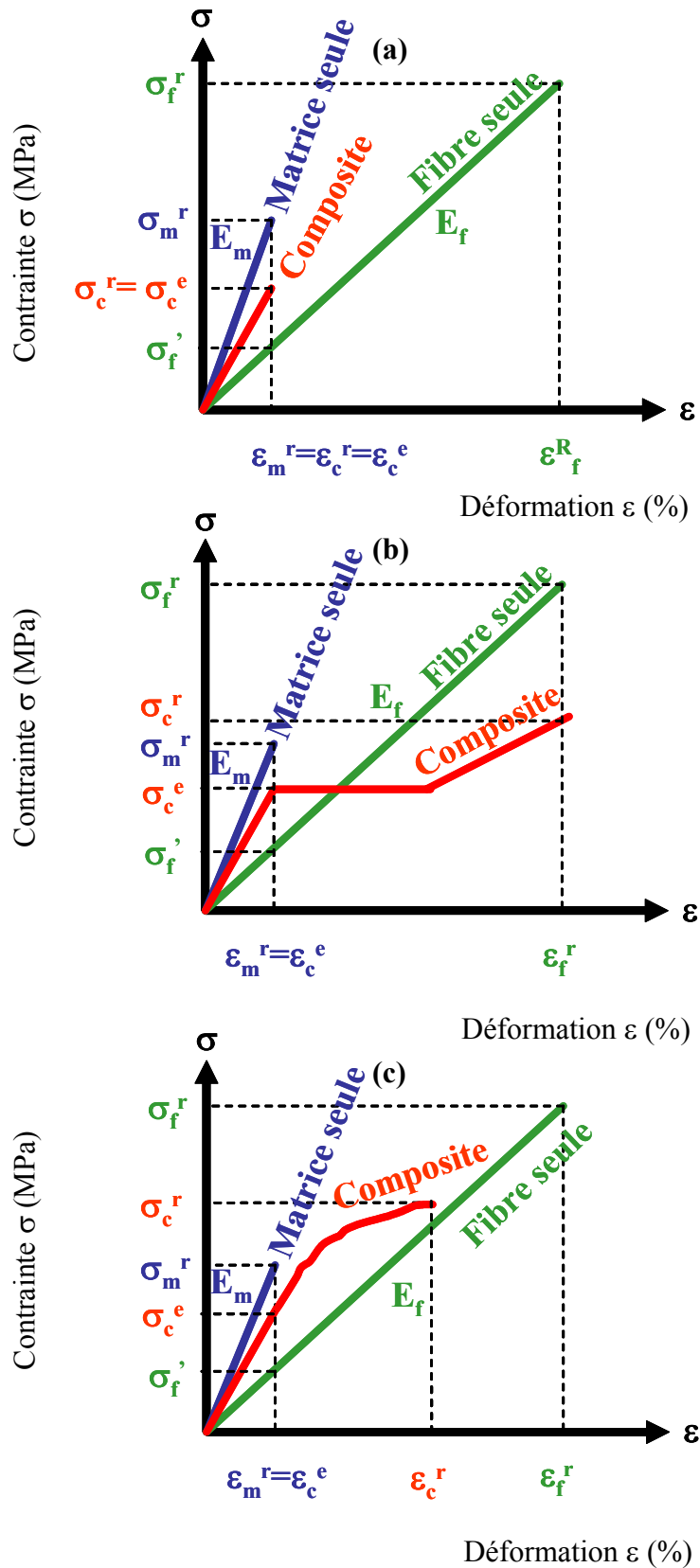


Figure I.1 : Comportements mécaniques d'un CMC en traction monotone en fonction de la force de la liaison interfaciale.

a : force de la liaison trop forte ; b : force trop faible ; c : force intermédiaire.

1.5.1. Cas où la force de la liaison fibre / matrice est très élevée.

Si la liaison F/M est trop forte, il ne peut pas y avoir de mouvements relatifs d'un constituant par rapport à l'autre. Le transfert de charge s'effectue alors par l'intermédiaire d'une forte contrainte de cisaillement dans la matrice. Une fissuration matricielle peut se propager de différentes façons, qui correspondent à des modes de propagation définis. La figure I.2 schématise les modes généralement rencontrés dans les composites céramiques.

Une fissure se propageant en mode I (mode d'ouverture) dans la matrice se propagera dans la fibre également en mode I, sans consommation d'énergie importante. Il en suit une rupture prématurée de la fibre, qui ne peut plus jouer évidemment son rôle de renfort. Ce type de matériau possède un comportement fragile, comme une céramique monolithique (figure I.1a). Sa contrainte à rupture σ_c^f sera inférieure à celle de la matrice.

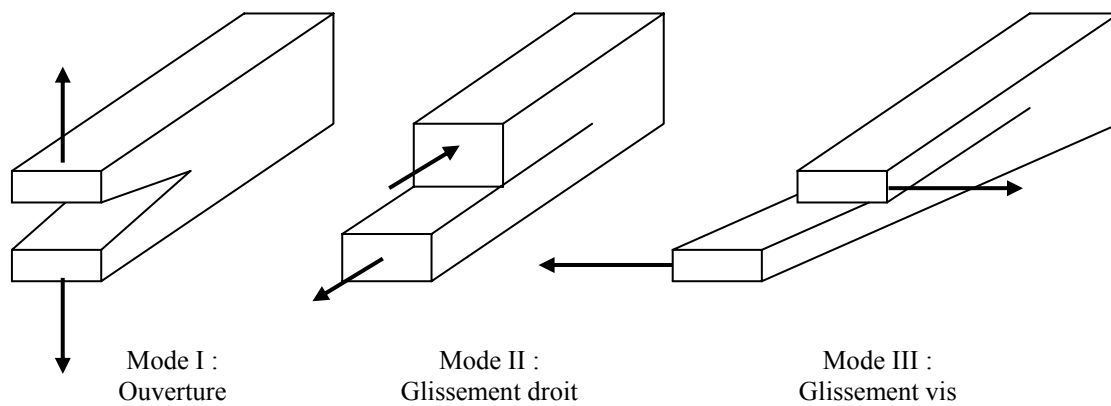


Figure I.2 : Les différents modes de rupture.

Le mode I, dit mode d'ouverture, constitue le cas le plus critique, puisqu'il est responsable de la rupture catastrophique des composites. Le mode II, ou mode de glissement droit, est la situation recherchée dans les fusibles mécaniques, avec le mode III (glissement vis). En règle générale, la propagation de la fissure est un mode mixte combinant le mode I et les deux autres modes (II et III). La consommation d'énergie lors de la propagation de la fissure est dans ce cas de figure plus importante. Ces critères sont généralement obtenus avec des interphases à structure lamellaire, que l'on trouve dans le pyrocarbone (que nous présenterons plus en détail au chapitre suivant) et le nitrure de bore hexagonal.

1.5.2. Cas où la force de la liaison fibre / matrice est très faible.

Si maintenant la liaison F/M est très faible, une fissure matricielle est déviée en mode II (glissement droit) à l'interface F/M. Finalement, la décohésion au niveau de l'interface va laisser le renfort supporter seul la charge appliquée. Dans ce cas, la courbe contrainte / déformation typique (figure 1b) peut se décomposer en trois zones :

* Une première zone de comportement élastique du composite, où la contrainte σ_c est calculée par la loi des mélanges :

$$\sigma_c = E_c \cdot \varepsilon_c = V_f \cdot \sigma_f + V_m \cdot \sigma_m$$

où : E_c est le module d'élasticité du composite,
 σ_f est la contrainte supportée par la fibre,
 σ_m est la contrainte supportée par la matrice,
 ε_c est la déformation subie par le composite,
 V_f et V_m étant les fractions volumiques de la fibre et de la matrice respectivement (avec $V_f + V_m = 1$)

Dans cette zone, le module d'Young longitudinal E_c obéit également à une telle loi :

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m$$

ainsi que le coefficient de Poisson :

$$\nu_c = \nu_f V_f + \nu_m V_m$$

* Une seconde zone, débutant après la déformation à rupture de la matrice, correspond à la fin de la zone élastique. Il y a multifissuration de la matrice (création de fragments, on parle aussi de fragmentation), qui se décharge de ses contraintes sur la fibre. Cette zone s'étend de la limite élastique jusqu'à la saturation (fin d'endommagement du composite, aucune autre fissure ne se crée, début de la reprise des efforts par la fibre seule). Un tel comportement à plateau se manifeste si toutes les fissures matricielles apparaissent à un même niveau de contrainte. Dans ce cas, le comportement du composite est donné par :

$$\sigma_c = \text{cste} = \sigma_c^e = V_f \cdot \sigma_f' + V_m \cdot \sigma_m$$

avec σ_f' , contrainte supportée par la fibre au moment de la rupture de la matrice.

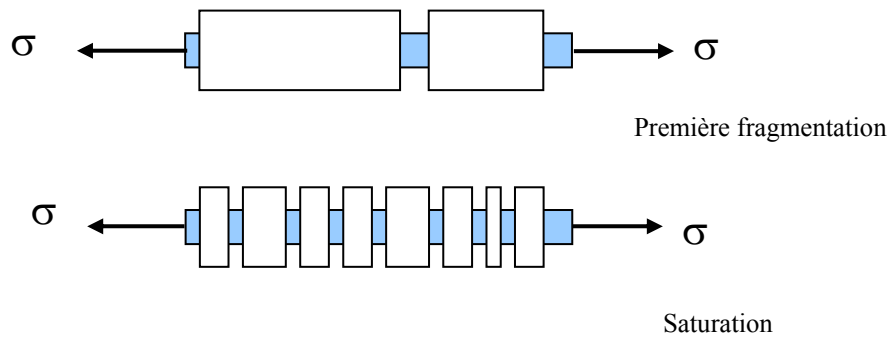


Figure I.3 : Fissuration de la matrice.

Dans le cas limite théorique d'une liaison très faible, la contrainte à saturation (= contrainte à la limite élastique) est atteinte instantanément avec une seule fissure.

* La troisième zone correspond à la fin de fissuration matricielle. On parle alors de saturation. Dans cette zone, il n'y a plus que les fibres qui supportent la charge appliquée. Celles-ci se déforment élastiquement jusqu'à la rupture. Le comportement du composite peut alors être décrit par :

$$\sigma_c = E_f \cdot V_f \cdot \varepsilon_c = V_f \cdot \sigma_f$$

1.5.3. Cas où la force de la liaison fibre / matrice est intermédiaire.

Dans le cas d'une force de liaison F/M intermédiaire (figure 1c), le composite présente un comportement dit pseudo-ductile, provenant de la multifissuration progressive de la matrice et du transfert des efforts des zones rompues vers les zones plus rigides. La rigidité du matériau diminue alors progressivement au cours de la sollicitation. Ce type de comportement permet au composite d'avoir une contrainte à rupture plus élevée que dans les deux cas

précédents. Ce dernier cas est bien entendu celui souhaité pour un composite. Nous reviendrons sur ce point plus loin ainsi qu'au chapitre III.

2. Interphase dans les CMC.

L'amélioration des propriétés globales des CMC nécessite le contrôle de la zone interfaciale [NASL98]. Ce contrôle est rendu possible, notamment par l'intermédiaire d'un troisième constituant, appelé interphase, placé entre la matrice et le renfort. Cependant, cette amélioration impose que l'interphase possède certaines propriétés particulières.

Elle doit jouer le rôle de fusible mécanique en permettant la déviation des fissures matricielles lors d'une sollicitation, empêchant ainsi la rupture prématurée des fibres [AVES71, EVAN95].

L'interphase doit également permettre un bon transfert de charge de la matrice vers le renfort afin d'assurer la reprise des efforts par le constituant intact après la fissuration de la matrice. La force de la liaison fibre / matrice intervient au premier plan [NASL93, REBI00].

Les composites céramiques étant des matériaux dont les conditions d'utilisation sont sévères (température élevée, combinée à une atmosphère généralement oxydante), il devient alors primordial de contrôler la cinétique d'oxydation du matériau [FILI94a, FILI94b, REBI98]. Pour ce faire, l'utilisation d'une interphase résistante et jouant le rôle de barrière protectrice envers l'oxydation est souhaitable. De plus, cette interphase doit être chimiquement compatible avec le renfort et la matrice, en évitant toute possibilité de réaction chimique entre eux, afin de préserver intactes les propriétés intrinsèques globales des constituants.

Enfin, l'élaboration des composites par des procédés ayant recours à des cycles thermiques (CVD) nécessite de pouvoir contrôler les variations de contraintes d'origine thermique engendrées par ces traitements. Ces contraintes étant dépendantes des matériaux constitutifs utilisés, les différences de coefficients de dilatation de chaque constituant engendrent des contraintes résiduelles au refroidissement. Il est possible d'atténuer l'effet de ces contraintes en utilisant une interphase compliant.

L'optimisation des propriétés thermomécaniques d'un composite céramique passe par le contrôle de chacun de ces effets. Nous verrons ainsi que ces derniers peuvent être contradictoires entre eux, et que la meilleure solution reste un bon compromis entre chacune de ces caractéristiques.

2.1. Fusible mécanique.

L'interphase doit présenter une faible rigidité ainsi qu'une faible résistance au cisaillement. Ainsi, la force de la liaison fibre / matrice doit être suffisamment faible, pour éviter la rupture du renfort par effet d'entaille lors de la fissuration matricielle [EVAN95, KERA89].

Droillard [DROI93] a montré qu'il était possible de distinguer deux types de rupture en fonction de la localisation de la déviation de fissures. Lorsque cette déviation a lieu au sein de l'interphase elle-même, on parle de rupture cohésive et la courbe de comportement correspond à celle présentée à la figure I.1c. Dans le cas plus critique d'une déviation à l'interface fibre/interphase, on parle alors de rupture adhésive. On obtient alors le comportement mécanique illustré à la figure I.1b. La figure I.4 illustre ces deux types de déviation de fissures en fonction de la nature de l'interphase et des forces aux différentes interfaces.

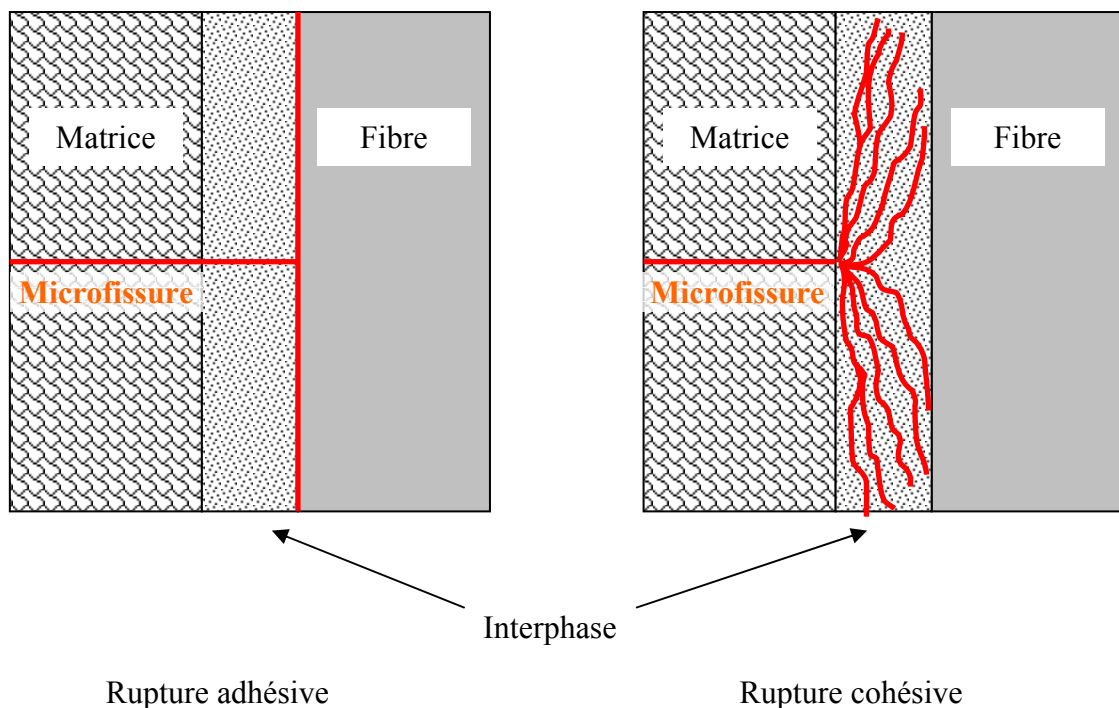


Figure I.4 : Schéma de déviation de fissures. Déviation à l'interface fibre / interphase : rupture adhésive. Déviation au sein de l'interphase : rupture cohésive [DROI93].

Cette interphase doit également, lors de la rupture, pouvoir dissiper l'énergie libérée, généralement par création de surfaces de rupture (favorisée par le glissement, l'extraction des fibres...).

2.2. Transfert de charge entre la matrice et le renfort (composite inverse).

L'interphase doit assurer le transfert de charge F/M tout en assurant la fonction de fusible mécanique. Cela nécessite des liaisons relativement fortes entre l'interphase, la fibre et la matrice. Toutefois, si ces liaisons sont trop fortes, la fissuration matricielle entraînera la rupture prématurée du composite. Inversement, si celles-ci sont trop faibles, le renfort ne pourra pas reprendre efficacement les efforts lorsque la matrice se fissurera. Dans ce dernier cas, on observe :

- Un domaine d'endommagement (microfissuration matricielle)
- Une densité de fissures faible à la saturation (niveau de contrainte où il n'y a plus de création de fissure) accompagnée de longueurs d'extraction de fibres importantes,
- Une courbe de comportement contrainte / déformation présentant une partie à plateau caractéristique d'un mauvais transfert de charge,
- Des fissures très ouvertes, ce qui facilite la diffusion de l'oxygène en direction du renfort.

Dans le cas d'une liaison relativement forte, qui est la situation la plus souhaitable, les caractéristiques sont à l'inverse de celles précédemment citées. On observe généralement une plus grande densité de fissures à la saturation, celles-ci étant faiblement ouvertes (rendant plus difficile la diffusion d'oxygène), ainsi qu'une contrainte à rupture plus élevée. La courbe de comportement mécanique ne présente plus une allure à plateau, mais une courbure progressive traduisant le fait que les fissures matricielles apparaissent à des niveaux de force bien plus importants. La rupture du CMC s'accompagne d'une faible extraction de fibres. Cependant, Thoules [THOU88] et Brenet [BREN96] ont montré que le phénomène d'extraction de fibres est celui qui absorbe le plus d'énergie en contribuant grandement à l'augmentation de la ténacité du composite.

Nous mettons en évidence une première contradiction pour l'interphase qui doit être, en même temps, un fusible mécanique et un vecteur de transfert de charge, la première caractéristique suppose une liaison fibre / matrice suffisamment faible, la seconde nécessite une liaison plutôt forte. Nous verrons que par le biais de certaines architectures d'interphases, il est possible de moduler ces forces de liaison, permettant d'obtenir un compromis acceptable pour satisfaire ces deux exigences.

La caractérisation de ce transfert de charge peut être faite par l'estimation de la contrainte de cisaillement interfaciale (τ), par exemple par l'exploitation des courbes charge / décharge lors d'essais de traction ou par indentation instrumentée. Nous présenterons dans les chapitres suivants ces deux méthodes et leur exploitation.

L'utilisation de matériaux d'interphase comme le carbone pyrolytique ou le nitrure de bore est possible, à la condition toutefois d'augmenter leur résistance au cisaillement. Ceci peut être réalisé en jouant sur l'anisotropie structurale de ces matériaux. Nous verrons ces caractéristiques au chapitre suivant.

Les architectures de type multicouches sont également envisageables, et présentent l'intérêt de combiner des matériaux jouant différents rôles au sein même de l'interphase.

2.3 Contraintes résiduelles d'origine thermique.

Les trois constituants du composite (fibre, matrice et interphase) présentent généralement des coefficients de dilatation α différents, provoquant l'apparition de contraintes résiduelles d'origine thermique, induite par les différents cycles thermiques liés à l'élaboration. Dans leur évaluation, on néglige pratiquement toujours le rôle de l'interphase. La figure I.5 schématise le cas d'un composite constitué d'une fibre et d'une matrice.

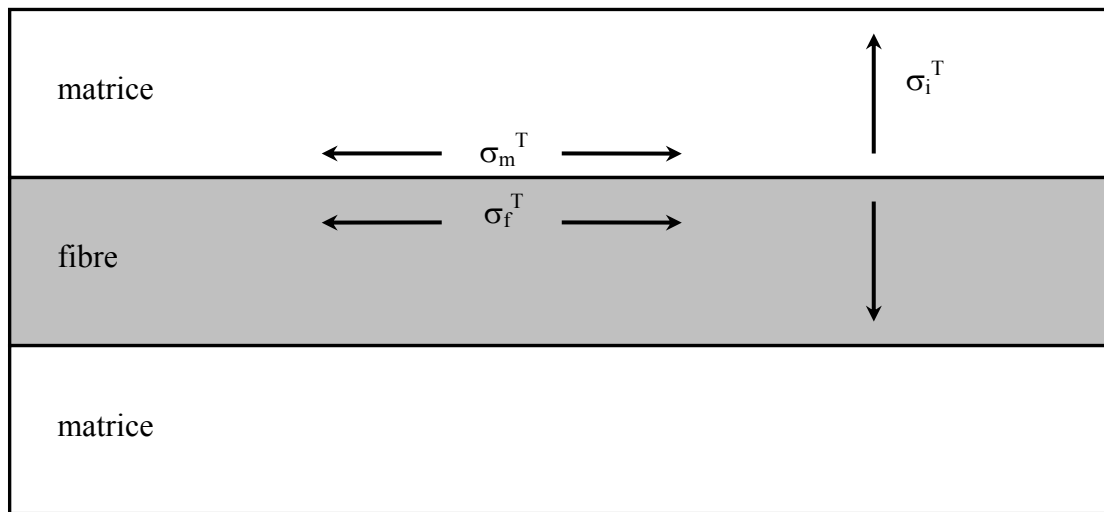


Figure I.5 : Contraintes d'origine thermique.

σ_f^T et σ_m^T sont les contraintes thermiques résiduelles axiales dans la fibre et dans la matrice respectivement. σ_i^T représente la contrainte d'origine thermique rencontrée à l'interface fibre/matrice.

Ces différentes contraintes peuvent être calculées par les relations de Piggott [PIGG80] :

$$\sigma_f^T = E_f \cdot E_m \cdot (1 - V_f) \cdot (T_0 - T) \cdot (\alpha_f - \alpha_m) / E_c$$

$$\sigma_m^T = - E_f \cdot E_m \cdot V_f \cdot (T_0 - T) \cdot (\alpha_f - \alpha_m) / E_c$$

$$\sigma_i^T = E_m \cdot (T_0 - T) \cdot (\alpha_f - \alpha_m) / [(1 + \nu_m) + E_m \cdot (1 - \nu_f) / E_f]$$

- où
- T : température d'utilisation du composite,
 - et T_0 : température d'élaboration,
 - E_f, E_m, E_c : modules d'Young (de la fibre, de la matrice et du composite respectivement),
 - V_f : fraction volumique de fibres dans le composite,
 - α : coefficients de dilatation rattachés à chacun des constituants,
 - ν : coefficients de Poisson.

σ_f^T , σ_m^T et σ_i^T représentent alors les contraintes thermiques résiduelles dans les fibres, dans la matrice et à l'interface fibre / matrice.

Dans le cas des composites SiC_f/SiC ($V_f = 0,5$), les contraintes calculées à partir des données de la littérature sont :

$$\sigma_f^T = -149 \text{ MPa}$$

$$\sigma_m^T = 149 \text{ MPa}$$

$$\sigma_i^T = -311 \text{ MPa}$$

Par ces valeurs calculées, ainsi que par les valeurs des coefficients de dilatation ($3,5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ pour la fibre et $4,5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ pour la matrice), on peut conclure que la fibre est en compression axiale. Les valeurs des contraintes engendrées sont celles données précédemment. On remarque également que l'on a une valeur négative pour la contrainte à l'interface, ce qui indique que l'on aura un transfert de charge efficace, cette interface étant en compression.

Cette différence de dilatation peut en effet agir sur la contrainte de fissuration de la matrice et sur le mécanisme de transfert de charge (figure I.6).

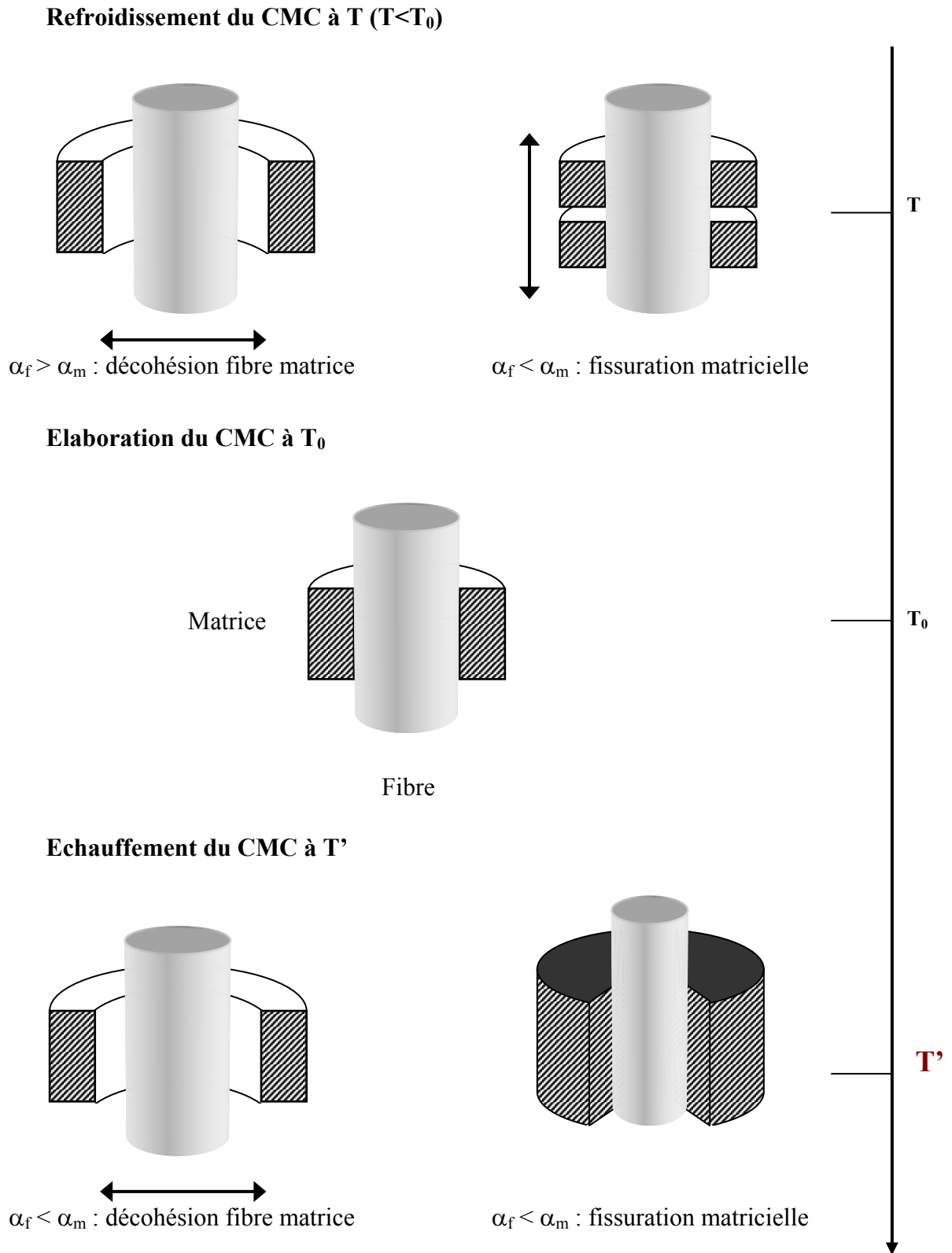


Figure I.6 : Effets des coefficients de dilatation.

Le procédé classique d'élaboration des composites céramiques par dépôt de la matrice sur les fibres nécessite des traitements à des températures relativement élevées ; il devient alors impératif de pouvoir contrôler la variation de dilatation des composants au cours des cycles thermiques. Ceci peut être réalisé au travers de l'interphase, à condition qu'elle ait une épaisseur suffisante pour jouer le rôle de tampon (interphase compliant). Les épaisseurs d'interphase généralement mentionnées dans la littérature pour des fibres ayant un diamètre compris entre 7 et 20 μm s'étendent de 0,1 à environ 1 μm [NASL93, LARA94, SING94, KOOI99].

2.4. Protection contre le milieu extérieur.

Lors de la mise en service des CMC dans les conditions réelles de travail, les différentes sollicitations fatiguent le matériau en le fissurant. Ces fissures constituent alors des chemins privilégiés pour la diffusion d'espèces chimiquement dégradantes ($\text{O}_2\dots$). Il devient alors impératif de limiter la progression de ces espèces jusqu'au renfort. De plus, l'interphase doit pouvoir continuer à jouer son rôle de fusible mécanique et protéger les fibres. Dans le cas d'une interphase de pyrocarbone, il est bien connu qu'elle se consume rapidement dès 450°C en présence d'oxygène, que la cohésion fibres/matrice n'est plus assurée [HERE95] et que les fibres C et SiC sont dégradées [ECKE95, LARA97, MART00]. Plusieurs stratégies sont alors possibles pour protéger les fibres : utiliser une interphase oxyde poreuse (ZrO_2 , Al_2O_3) [CLEG97] ou lamellaire (aluminés types β -magnétoplombites) [BOIS89, CINI96, MARS97], des orthophosphates de terres rares (monazite LaPO_4 , xénotime) [KENN93, MORG95], un réfractaire comme le nitrure de bore qui conduit en s'oxydant au composé B_2O_3 liquide et à la formation d'un verre de borosilicate à l'interface F/M ou dans les fissures quand il réagit avec les fibres SiC et la matrice SiC [SHEL96, JACO99]. Dans ce cas, on parle d'interphases autocicatrisantes. Différentes interphases s'appuyant sur ce principe d'autocicatrisation ont été étudiées. Nous pouvons citer, par exemple, les interphases contenant les séquences BN / SiC [HEUR96], B_4C / SiC [CARR96], TiB_2 / SiC [GOUJ 94] et C(B) [JACQ97].

3. Différents types d'interphases actuellement développées.

Les interphases à structure lamellaire paraissent les plus intéressantes comme fusible mécanique, l'empilement des plans atomiques parallèles à la surface de la fibre et peu liés entre eux sont aptes à dévier les fissures matricielles (figure I.7a). L'élaboration des interphases en PyC et en BN-hex a été très étudiée pour améliorer leur comportement et leur adhésion aux fibres et à la matrice [KOOI99]. Des procédés d'élaboration en continu sur fibres ont été développés [LOPE99, JACQ01]. La sensibilité de ces matériaux à l'oxydation est leur grand handicap. Théoriquement, d'autres composés plus stables, à structure lamellaire, pourraient être utilisés. On peut citer les phyllosilicates [CHYU93, JAGO95] et les phylloxydes [REIG95], malheureusement, ils n'ont pas pu être déposés avec cette structure sur la surface des fibres. Une autre voie, peu développée encore, consiste à envisager des interphases poreuses à base d'oxydes ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, ZrO_2) (figure I.7b) ; la difficulté consiste à maintenir la porosité lors des traitements thermiques.

Actuellement, on s'oriente vers des interphases multicouches $(\text{D-P})_n$ [DROI93, HEUR96, BERT98], dans lesquelles D et P sont de natures différentes, d'épaisseur nanométrique et de propriétés différentes : D est un fusible mécanique et P une espèce protectrice contre l'oxydation (comme un carbure), n est le nombre de séquences D-P (figure I.7c).

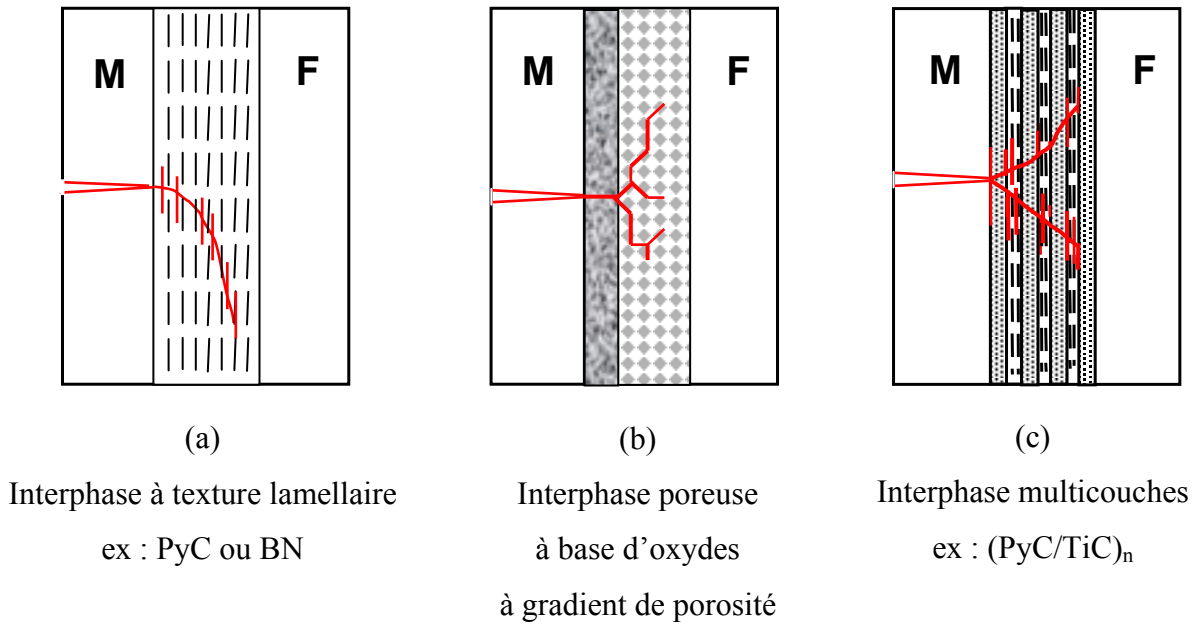


Figure I.7 : Schémas de principe d'interphases.

4. Conclusion.

La solution « idéale » correspond à une interphase fortement liée à la matrice et aux fibres et à des sous-couches relativement peu liées entre elles. Des interphases multicouches, obtenues par CVD, peuvent être optimisées en jouant sur la nature des sous-couches, leur microstructure, leur épaisseur, leur nombre et leur méthode d'élaboration. Ce type d'interphase constitue la stratégie adoptée dans ce travail : nous avons choisi le PyC comme fusible et le carbure TiC_x comme protecteur, le procédé d'élaboration de TiC_x par CVD réactive entre le chlorure $TiCl_4$ gazeux et le carbone d'une sous-couche PyC préalablement formée est favorable à une bonne adhésion des sous-couches entre elles.

Chapitre II : Présentation des matériaux utilisés.

1. Substrats massifs.	31
1.1. Estimation de la porosité du substrat par porosimétrie au mercure.	32
1.2. Observation par microscopie optique.	33
1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).	34
1.4. Spectrométrie Raman.	35
2. Renforts fibreux utilisés.	36
2.1. Fibre de carbone FT500.	36
2.2. Fibre de carbure de silicium Hi-Nicalon.	37
3. Les matériaux d'interphase.	38
3.1. Structure et propriétés du graphite.	38
3.2. Le pyrocarbone (PyC).	40
3.3. Le pyrocarbone à l'échelle nanométrique.	41
3.4. Le carbure de titane.	43
4. Les composites.	46
4.1. Elaboration des matrices SiC par des techniques CVD.	46
4.2. Le microcomposite.	46
4.3. Le minicomposite.	47

Chapitre II : Présentation des matériaux utilisés.

Nous allons, dans ce chapitre, présenter les différents substrats que nous avons utilisés ainsi que les différents matériaux d'interphase élaborés.

Le bon déroulement de la recherche a nécessité une étude préliminaire sur des substrats plans poreux de carbone. Il nous a été ainsi possible d'élaborer des dépôts de plusieurs micromètres d'épaisseur, donc faciles à caractériser. Les résultats ainsi obtenus ont permis d'orienter l'étude sur les conditions d'élaboration des dépôts minces sur fibre et sur fils.

L'architecture que nous avons retenue pour l'interphase est un séquençage de couches de pyrocarbone (PyC) et de carbure de titane (TiC_x). Nous présenterons ces deux matériaux en détail afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'élaboration de cette interphase.

Deux types de composites contenant de telles interphases ont été élaborés. Dans un premier temps, nous avons travaillé à l'échelle du microcomposite, nous nous affranchissions ainsi des problèmes d'infiltration au sein d'un fil et d'homogénéité des épaisseurs. Puis, dans un deuxième temps, nous avons travaillé à l'échelle du minicomposite, qui est un élément très représentatif du composite réel.

1. Substrats massifs.

Les substrats que nous avons utilisés en première partie d'étude sont des substrats de graphite polycristallins, commercialement référencés sous l'appellation Ellor 10 (provenance : Carbone Lorraine). Ils sont obtenus par frittage de poudre de graphite et présentent une porosité ouverte importante. La masse volumique de ce substrat, que nous avons mesurée par pycnométrie, est bien inférieure à la valeur théorique du graphite (1,8 pour $2,26 \text{ g.cm}^{-3}$) ; elle traduit la porosité totale de ce substrat. Nous avons caractérisé ce substrat par d'autres techniques (diffraction des rayons X, microscopie optique et électronique, spectroscopie Raman). Cette étape a été nécessaire pour pouvoir différencier le substrat des dépôts réalisés

(principalement le pyrocarbone). Toutes les techniques de caractérisation mentionnées seront présentées plus en détail dans le chapitre suivant.

1.1. Estimation de la porosité du substrat par porosimétrie au mercure.

Cette technique est une méthode classique pour déterminer des surfaces spécifiques, des tailles de pores ainsi que leur distribution, pour des substrats massifs présentant des pores de tailles importantes (de l'ordre du micromètre). En pratique, on injecte du mercure sous pression à l'intérieur du solide et on mesure la variation de volume du système mercure/solide en fonction de la pression appliquée. En supposant la section des pores cylindrique, on peut calculer le rayon des pores, R_p , en fonction de la pression appliquée. Les résultats obtenus sont représentés aux figures II.1a et II.1b.

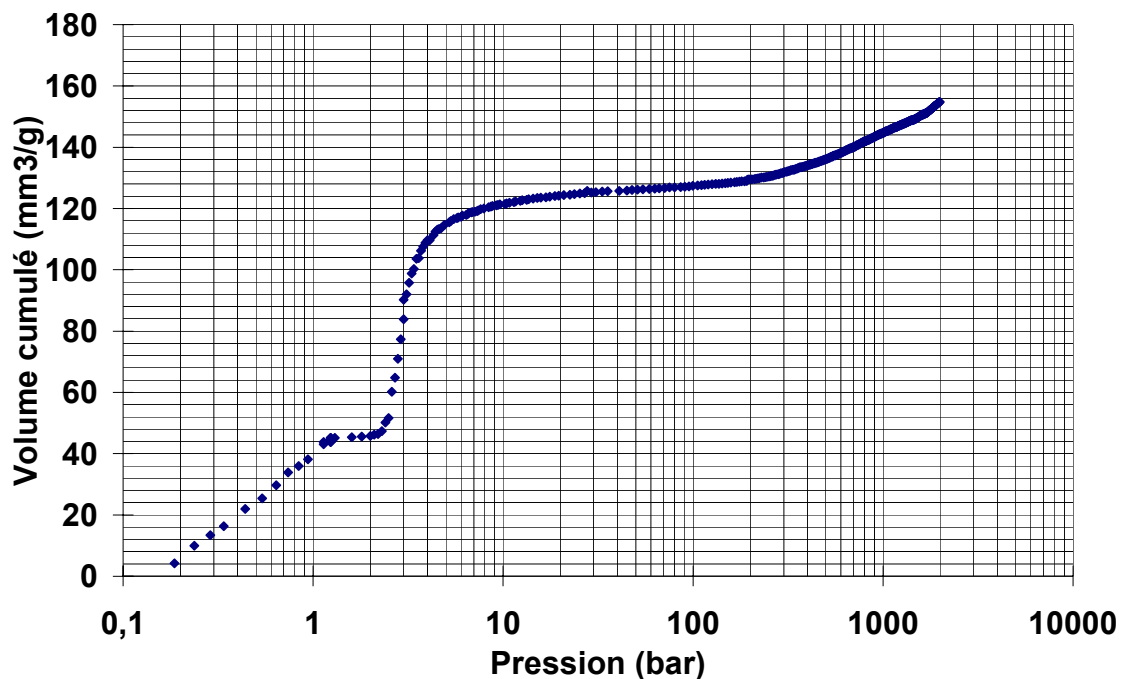


Figure II.1a : Mesure par porosimétrie au mercure du substrat massif de carbone Ellor 10.

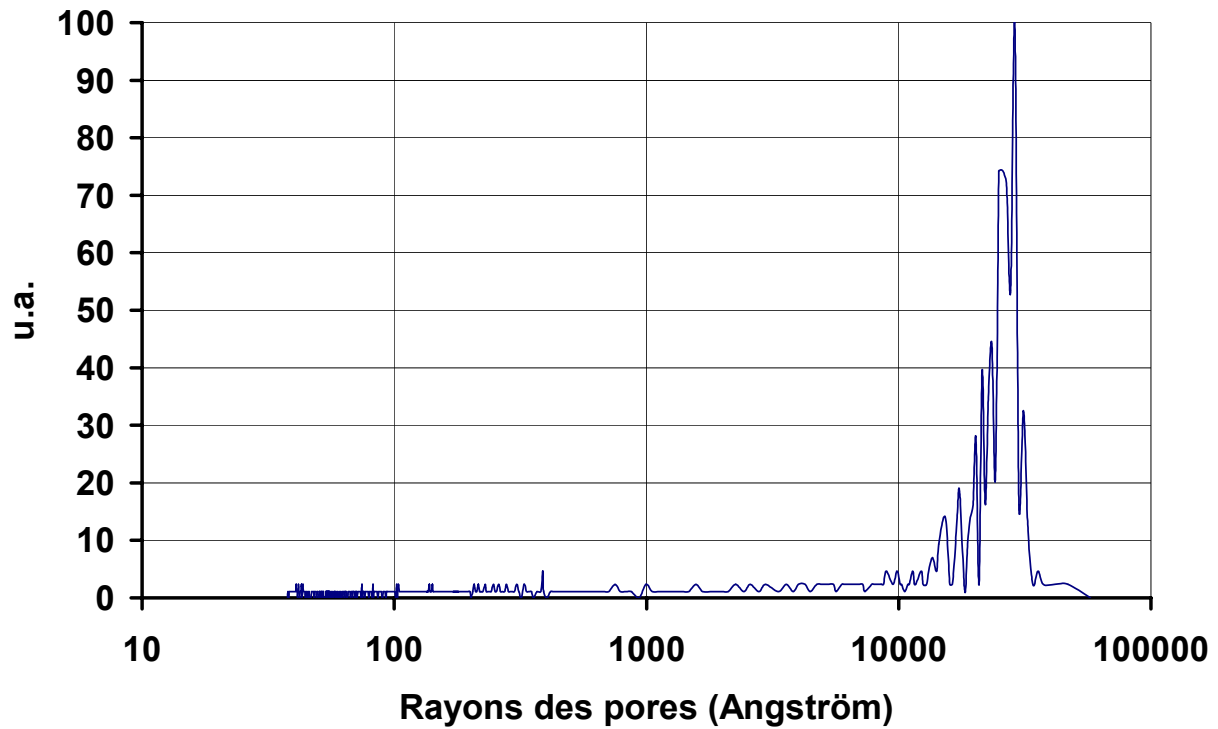


Figure II.1b : Distribution de la taille des pores du substrat massif de carbone Ellor 10.

Ce substrat est caractérisé par un ensemble de pores de rayon moyen de 2500 nm. La surface spécifique est évaluée par cette technique à $0,56 \text{ m}^2/\text{g}$.

1.2. Observation par microscopie optique.

Le cliché de microscopie optique (figure II.2) montre la morphologie d'un substrat plan après fracture. Il met bien en évidence l'importante porosité ouverte de ce matériau.

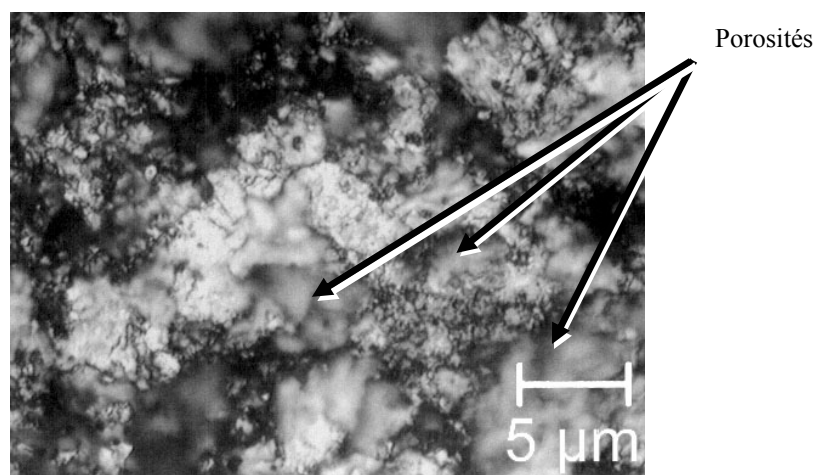


Figure II.2 : Image en microscopie optique d'un substrat plan de graphite Ellor 10.

Les pores, de tailles importantes, seront utilisés pour vérifier la qualité de l'infiltration de nos dépôts. Toutefois, pour des études de cinétique, leur présence perturbera les premières mesures de vitesse de dépôt.

1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).

Nous avons représenté à la figure II.3 un diffractogramme de rayons X typique du substrat Ellor 10. Il nous a servi de référence pour la suite de notre travail. Il est à souligner que les différentes variétés de carbone se distinguent par la taille des cristallites que l'on assimile à des parallélépipèdes. Leur taille moyenne est alors définie par les longueurs L_a (base) et L_c (hauteur) de cette figure géométrique. Celles-ci peuvent être évaluées en mesurant la largeur à mi-hauteur (LMH) de certaines raies de diffraction (la raie (002) pour L_c et la raie (100) pour L_a).

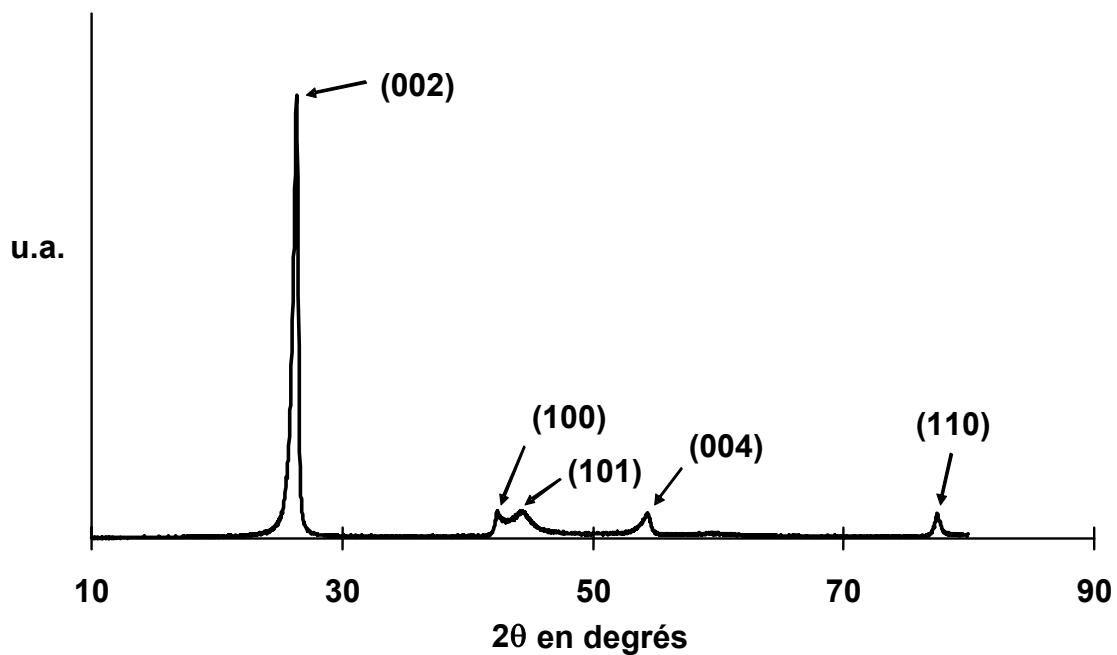


Figure II.3 : Diffractogramme X caractéristique du substrat Ellor 10
($\lambda = 1,54818 \text{ \AA}$).

Nous reviendrons sur l'interprétation des diffractogrammes au chapitre suivant. La finesse de la raie (002) est l'indice d'un graphite bien cristallisé ; la présence des autres raies de faibles intensités indique que ce substrat est polycristallin.

1.4. Spectrométrie Raman.

La spectroscopie Raman est une méthode très utile pour caractériser les carbones. Elle permet de différencier différentes formes de carbone et en particulier d'estimer la longueur L_a difficilement atteinte par DRX. L'effet Raman est basé sur l'échange d'énergie entre la matière et un rayonnement lumineux monochromatique d'énergie intense émis généralement par un laser. Ce rayonnement est, après absorption dans l'échantillon, diffusé dans toutes les directions. De nouvelles fréquences sont observées correspondant aux vibrations actives des molécules du matériau. Nous reviendrons sur l'effet Raman au chapitre suivant lors de la caractérisation des pyrocarbones. Nous présentons toutefois un spectre Raman caractéristique du substrat Ellor 10 à la figure II.4.

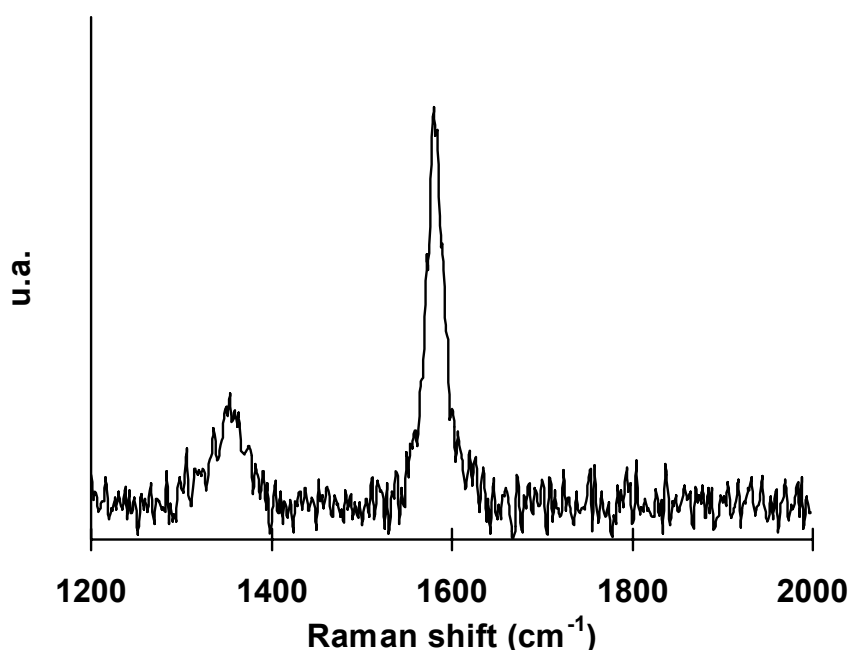


Figure II.4 : Spectre Raman caractéristique du substrat Ellor 10.

On remarque la présence de deux raies centrées vers 1360 et 1580 cm^{-1} . Ces deux raies sont caractéristiques d'un carbone graphitique présentant un désordre structural. Dans le cas d'un échantillon monocristallin de graphite, seule la bande à 1600 cm^{-1} est observable. Ce désordre peut être quantifié par la position de la raie de haute fréquence ou par le rapport d'intensité entre les deux raies [TUIN70]. Nous reviendrons également sur la caractérisation des différents matériaux par spectrométrie Raman dans le chapitre « techniques de caractérisation utilisées ».

2. Renforts fibreux utilisés.

A la suite de l'étude de dépôts sur substrats plans massifs de carbone, nous avons réalisé des revêtements sur des fibres de carbone (FT500, Tonen Co.) et de carbure de silicium (Hi-Nicalon, Nippon Carbon Co.).

2.1. Fibre de carbone FT500.

Le développement de ces fibres de carbone date du début des années 50 quand Union Carbide commença à produire des fibres issues de cellulose. Au début des années 60, Shindo au Japon et Harwell en Grande Bretagne développèrent les premières fibres à partir de polyacrylonitrile (PAN), dont les propriétés mécaniques n'ont cessé de s'améliorer depuis [DONN90]. Ces fibres sont dites « hautes résistances ». Les premières fibres de carbone élaborées à partir de brai (moins coûteuses car utilisant des résidus de pétrole) ont été synthétisées par Kureha et Union Carbide dans les années 70.

Les microstructures des fibres ex-PAN et ex-brai ont été déterminées par microscopie électronique en transmission par Guigon *et al.* [GUIG84].

Les fibres de carbone ex-brai (dites « hauts modules ») sont obtenues par des voies d'élaboration comparables à celles des fibres ex-PAN (filage, stabilisation sous air chaud, carbonisation et éventuellement graphitation). L'avantage de ces fibres provient de l'utilisation comme précurseur des résidus pétroliers ou charbonniers très peu coûteux. Toutefois, l'obtention de fibres ex-brai aux propriétés mécaniques des fibres ex-PAN nécessite l'utilisation de brais particuliers et l'avantage économique disparaît.

La fibre que nous avons utilisée dans ce travail est une fibre de carbone ex-brai. Le tableau suivant donne quelques caractéristiques des fibres de carbone disponibles sur le marché, ainsi que celles de la fibre FT500.

	Fibre	Fabricant	Nombre de fibres par fil (K)	Diamètre (µm)	Densité (g/cm3)	σ_f^r (MPa)	ϵ_f^r (%)	E_f (GPa)
PAN	T300J	Toray	3-6-12	7,0	1,78	4200	1,80	230
	T300	Toray	1-3-6-12	7,0	1,76	3550	1,50	230
	M40J	Toray	6-12	5,0	1,77	4400	1,20	380
	M40	Toray	1-3-6-12	6,5	1,81	2750	0,70	390
	M50J	Toray	6	5,0	1,88	3900	0,80	475
	M50	Toray	1-3	5,0	1,91	2450	0,50	490
	T300	Amoco	3-6-12		1,76	3600	1,40	230
	T650/35	Amoco	3-6-12		1,77	4400	1,75	240
	T650/42	Amoco	6-12		1,78	4950	1,70	290
BRAI	P120S	Amoco	2		2,18	2200	0,25	830
	P100S	Amoco	0,5-1-2	10	2,15	2200	0,30	730
	P75S	Amoco	0,5-1-2	10	2,03	2050	0,40	520
	P55S	Amoco	1-2-4	10-11	2,01	1900	0,50	380
	P25	Amoco	2-4		1,9	1350	0,90	160
	FT700	Tonen	3	10	2,16	3300	0,50	700
	FT500	Tonen	3	10	2,14	3000	0,60	500
	K1352U	Mitsubishi	2-4	10	2,12	3550	0,57	620

Tableau II.1 : Propriétés de quelques fibres de carbone ex-PAN et ex-brai.

En gras : la fibre FT500.

2.2. Fibre de carbure de silicium Hi-Nicalon.

Cette fibre est constituée d'un mélange de cristaux de SiC enrobés d'une fine couche de carbone. Elle n'est pas très stable thermiquement, ce qui impose de limiter les traitements à une température nettement inférieure à 1400°C. Le tableau suivant récapitule les caractéristiques de cette fibre [ICHI00].

Propriétés		Hi-Nicalon
Diamètre fibre	(μm)	14
Nombre de filaments	(fibres/mèche)	500
σ_f^r	(GPa)	2,8
E_f	(GPa)	270
ε_f^r	(%)	1,0
Masse volumique	(g/cm^3)	2,74
Coefficient d'expansion thermique (25-500°C)	($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	3,5
Composition chimique	Si (% massique)	62,4
	C (% massique)	37,1
	O (% massique)	0,5
	C/Si	1,05

Tableau II.2 : Propriétés de la fibre Hi-Nicalon.

3. Les matériaux d'interphase.

3.1. Structure et propriétés du graphite.

Le carbone existe sous plusieurs formes cristallines ; on citera en particulier le diamant, les fullerènes et le graphite. La forme cristalline stable dans les conditions normales est le graphite. Sa structure a entièrement été déterminée par Bernal [BERN24] et Mauguin [MAUG26]. La maille est hexagonale (figure II.5), les paramètres a (0,2461 nm) et c (0,6708 nm) ont été mesurés avec précision par Bacon [BACO48]. Cette distance c correspond au double de la distance entre les plans de graphène (plans aromatiques polycycliques infinis).

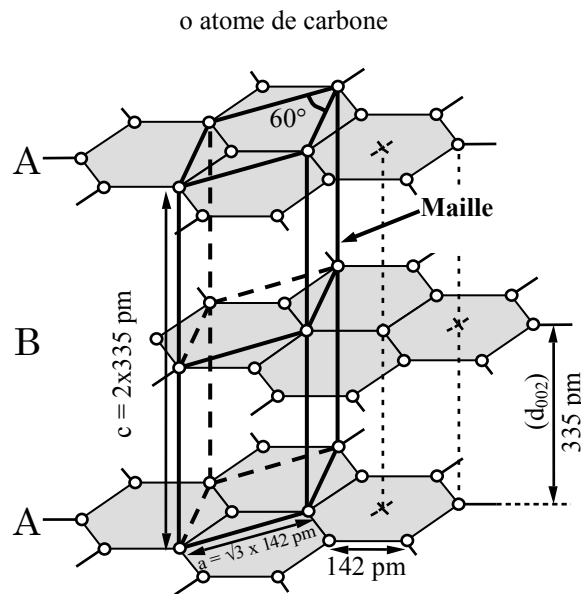


Figure II.5 : Structure du graphite hexagonal.

On décrit généralement le cristal de graphite comme un empilement de plans A-B de graphène. Le décalage de ces plans est tel qu'à un atome de carbone d'un plan de graphène correspond un centre aromatique d'un plan de graphène voisin suivant l'axe c. Les liaisons au sein d'un plan sont fortes (sp^2 , énergie de liaison : 524 kJ.mol^{-1}), à l'inverse des celles qui existent entre feuillets qui sont faibles (Van der Waals, de l'ordre de 10 kJ.mol^{-1}).

Ce graphite, de structure lamellaire, est anisotrope. Les propriétés macroscopiques dépendent de la direction cristalline. Par exemple, les coefficients de dilatation du graphite ne sont pas les mêmes dans toutes les directions, tout comme les conductivités électriques et thermiques. Ces différences ont été mises en évidence par Delhaes qui a rassemblé les caractéristiques en fonction des directions dans le cristal [DELH97].

Propriétés	Delhaes [DELH97]	Littérature
Masse volumique (g/cm ³)	2,26	
Coefficient de dilatation thermique	$\frac{\alpha_{\text{para}}}{\alpha_{\text{perp}}} = \frac{1}{20}$	- 1,2.10 ⁻⁶ /°C para [NELS45] 27.10 ⁻⁶ /°C perp [NELS45]
Conductivité électrique	$\frac{\sigma_{\text{para}}}{\sigma_{\text{perp}}} = 1000$	
Conductivité thermique	$\frac{\chi_{\text{para}}}{\chi_{\text{perp}}} = 400$	2.10 ³ W.m ⁻¹ .K ⁻¹ para [REYN68] 8 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ perp [REYN68]

Tableau II.3 : Propriétés anisotropes du graphite.

Mécaniquement, les forces de liaisons différentes dans le plan et inter-plans conduisent également à deux comportements différents.

3.2. Le pyrocarbone (PyC).

Le pyrocarbone, ou carbone pyrolytique (PyC), est bien connu en tant que matériau d'interface dans les CMCs [REBI96, LEBR96, BERT98]. Il est obtenu par pyrolyse (d'où son nom de pyrocarbone) d'un précurseur hydrocarboné (méthane, propane,...). Il possède une structure dite turbostratique, provenant d'un désordre de rotation des plans graphitiques accompagné d'un ordre d'empilement des plans à très courtes distances (quelques nanomètres). Ce désordre se traduit par une distance d_{002} plus élevée (de 3,36 à 3,44 Å [LOLL76]) que dans le graphite (3,35 Å). Ces couches ont également tendance à être distordues. La figure II.6 donne une représentation schématique du pyrocarbone [LUDF77].

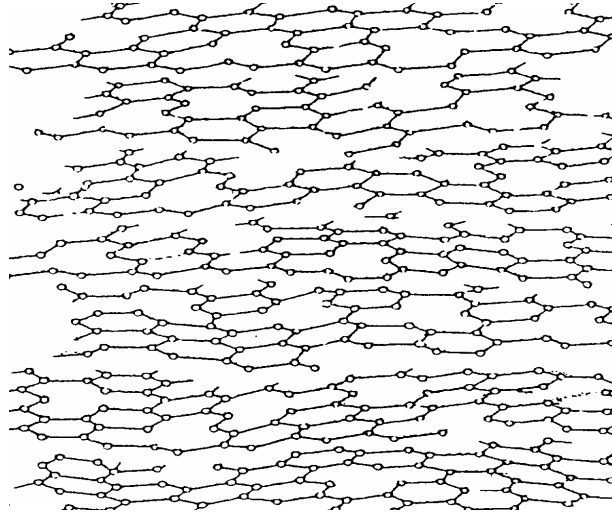


Figure II.6 : Représentation schématique du carbone turbostratique [LUDF77].

La microstructure du carbone pyrolytique joue un rôle important au niveau des propriétés mécaniques des composites comprenant une telle interphase [OLIV98]. Il est donc primordial de pouvoir contrôler cette microstructure lors de l'élaboration des interphases.

3.3. Le pyrocarbone à l'échelle nanométrique.

Les pyrocarbones sont constitués d'un arrangement particulier des atomes de carbone. On définit l'unité structurale de base (USB) comme un ensemble de quelques plans graphitiques constitués d'une dizaine de cycles aromatiques. L'arrangement relatif de ces USB constitue l'OML (organisation moléculaire locale) dans laquelle les USB possèdent une faible désorientation les unes par rapport aux autres. Ces OML sont observables par microscopie électronique en transmission (MET) en fond noir (avec le diaphragme objectif positionné sur la réflexion 002).

Il est possible, par traitement thermique à haute température, de réarranger les USB (figure II.7) [GOMA80, OBER84]. Ce traitement est communément appelé graphitisation.

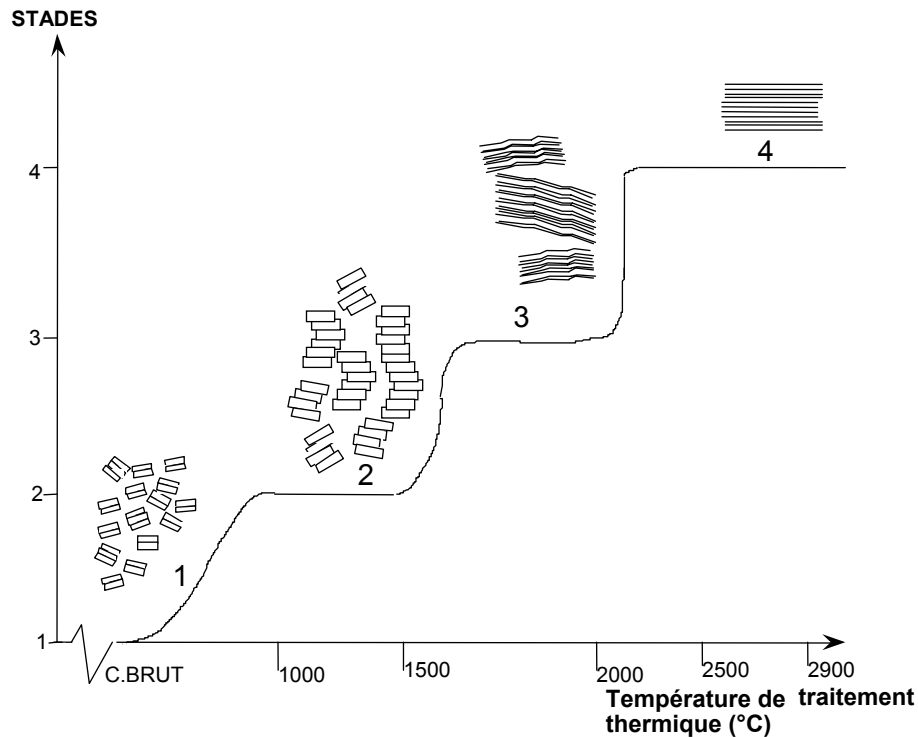


Figure II.7 : Evolution des USB lors d'un traitement de graphitisation [GOMA80, OBER84].

Ce traitement thermique conduit à un effet différent en fonction de la désorientation initiale des carbones. Pour certains carbones, les réarrangements sont limités, la taille des OML n'évoluant pratiquement pas. On parle dans ce cas de pyrocarbones non graphitisables. Pour d'autres, graphitisables, les paramètres cristallographiques après traitement thermique tendent vers ceux du graphite.

On peut classer ces différents pyrocarbones en trois familles suivant leur texture et leur aptitude à être graphitisés, ainsi que d'après leurs propriétés physico-chimiques [LIEB74, GRAN74, LOLL75, OBER02] :

- Les isotropes
 - Pas de graphitisation possible

- Les laminaires lisses
 - Pas ou peu de cônes de croissance
 - Réflectivité optique faible
 - Pas (ou très peu) de graphitisation possible
- Les laminaires rugueux
 - Nombreux cônes de croissance
 - Réflectivité élevée
 - Aptitude à graphitiser

Une autre famille, nommée laminaire sombre, intermédiaire entre l'isotrope et le laminaire lisse, est aussi référencée dans la littérature [BOUR00].

Ces familles se distinguent toutes par des signatures particulières en diffraction des rayons X, en microscopie électronique en transmission et en microscopie optique en lumière polarisée. Oberlin [OBER02] a publié récemment un article général sur les pyrocarbones, regroupant les diverses informations de la littérature, avec des caractérisations MET et optique. Pratiquement, on définit des domaines cohérents (OML) par les longueurs L_a et L_c (figure II.8) qui peuvent être déterminées (en moyenne) par diffraction des rayons X (DRX) ou par spectroscopie Raman.

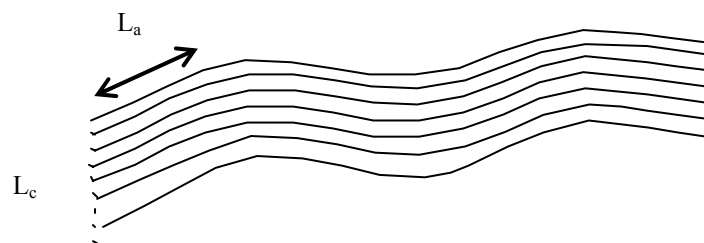


Figure II.8 : Domaine cohérent. Définition des grandeurs L_a et L_c .

3.4. Le carbure de titane.

Le carbure de titane de structure cristalline type NaCl (figure II.9) est un composé réfractaire qui peut être élaboré à partir d'une phase gazeuse contenant par exemple, un

mélange de tétrachlorure de titane (TiCl_4) et d'un hydrocarbure (CH_4 [AGGO77], C_3H_8 [TAKA70a et b], C_2H_2 [CAMP49], C_6H_6 [CHER68],...).

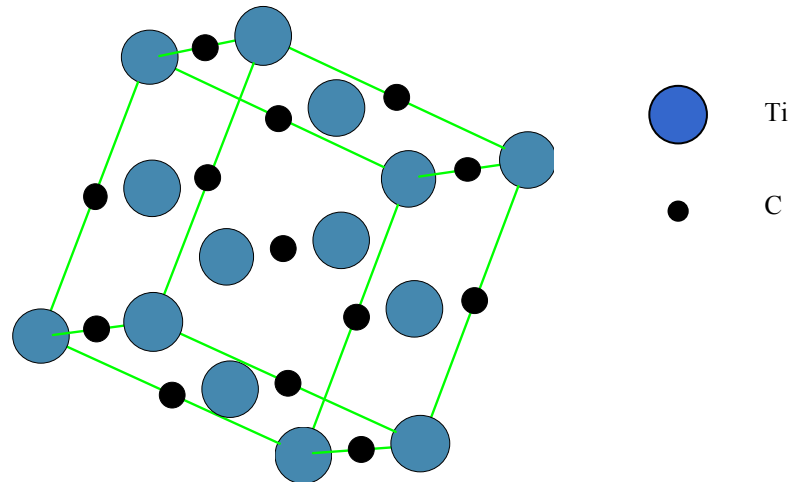


Figure II.9 : Structure cristalline du carbure de titane.

Ce carbure peut exister sous différentes stœchiométries TiC_x (de $\text{TiC}_{0,52}$ à $\text{TiC}_{0,98}$), comme le montre le diagramme de phases (figure II.10).

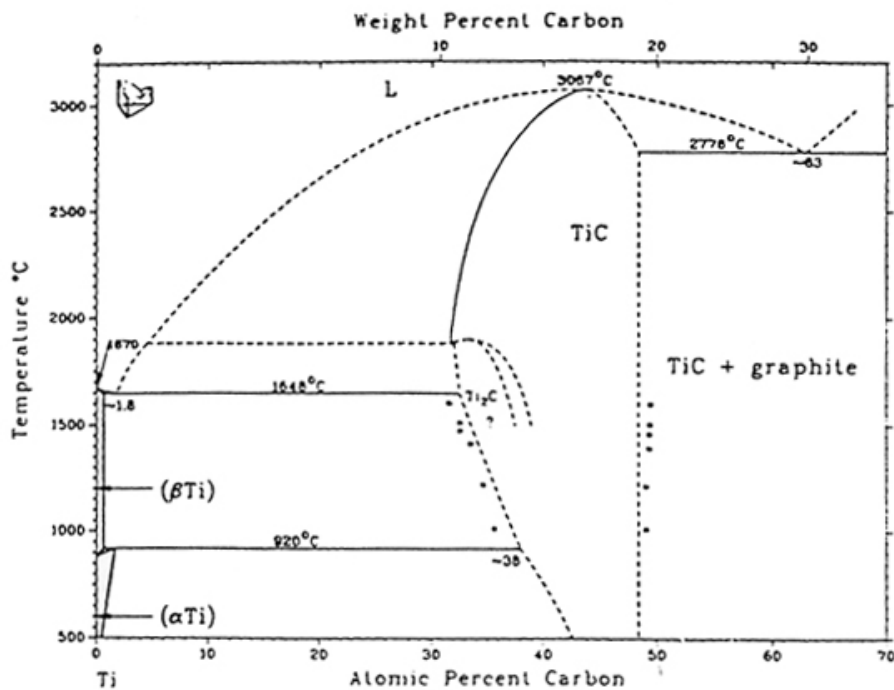


Figure II.10 : Diagramme de phases du système Ti-C [VANL89].

Cette sous-stœchiométrie est mise en évidence par DRX : sur les diffractogrammes, on observe un déplacement de la raie (111) vers les petits angles quand la stœchiométrie augmente, cela correspond à une augmentation du paramètre de maille [VINC87]. La présence de lacunes dans le réseau rend possible l'insertion d'atomes étrangers (O, N) ainsi que la diffusion d'atomes de carbone. Beaucoup d'auteurs ont étudié la diffusion du carbone dans le carbure de titane [SARI68a-68b-69, VANL89]. Nous avons d'ailleurs utilisé cette propriété pour contrôler l'adhésion entre une couche de TiC_x et un substrat de carbone.

Les propriétés disponibles de TiC et de différents matériaux susceptibles d'être rencontrés dans ce travail sont regroupées dans le tableau II.4. Nous avons distingué les composés sous forme massive et sous forme de films.

Carbure	ρ (g/cm³)	Vol. (Å³)	Coefficient de Poisson	Coefficient de dilatation thermique (10⁻⁶/°C)	Module d'élasticité (GPa)
Hi-Nicalon	2,74		0,2	3,5	270
β-SiC	3,21		0,18-0,19	4,5	400-440
SiO₂ (film)	2,20		0,17		46-92
TiC	4,92	81,2	0,18	5,5	440
TiC (film)	4,92				440-450
TiO₂ anatase	3,89	136,2			
rutile	4,27	62,1	0,28	9,6	282

Tableau II.4 : Propriétés comparatives de matériaux rencontrés dans cette étude.

Une des caractéristiques du carbure de titane est sa sensibilité à l'oxydation. Quand le matériau est massif, on situe la température d'oxydation à 400°C, par contre quand il est sous forme de couche mince, il est très difficile d'éviter son oxydation.

4. Les composites.

4.1. Elaboration des matrices SiC par des techniques CVD.

La matrice SiC peut être élaborée par CVD à partir des deux systèmes Si-C-H et Si-C-H-Cl. On peut citer pour le premier système les mélanges de précurseurs : $\text{SiH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$, $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_2$, $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2$, $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$. Des précurseurs monosources peuvent également être employés, comme le tétraméthylsilane, le tétraéthylsilane, le silacyclobutane, le méthylsilane, et l'hexaméthylidisilane.

Cependant, la plupart des dépôts CVD de SiC se font à partir du système Si-C-H-Cl, avec des précurseurs de type triméthylchlorosilane (TMS), diméthylchlorosilane (DMS), et principalement méthyltrichlorosilane (MTS). Ce dernier présente l'avantage de comporter un rapport C/Si égal à 1, soit celui de SiC. Il est très fréquemment utilisé en industrie et dans les laboratoires, du fait de son faible coût. Ce précurseur sera utilisé dans ce travail, en mélange avec l'hydrogène, pour élaborer les matrices SiC.

De nombreuses études concernant le MTS ont permis de définir des domaines de conditions d'élaboration très précis pour l'optimisation des propriétés du dépôt [LESP95a-95b, LOUM95a-95b-95c, JOSI96a-96b].

4.2. Le microcomposite.

Le microcomposite (figure II.11) constitue la cellule la plus élémentaire du composite. Il consiste en une fibre unique sur laquelle sont déposés le matériau d'interphase puis la matrice.



Figure II.11 : Schéma d'un microcomposite.

L'élaboration de la matrice des microcomposites est très rapide (de l'ordre d'une demie heure) et facile, ce qui en fait un matériau avantageux.

Très utile dans une première approche de la caractérisation mécanique des composites, cette cellule possède en effet les caractéristiques globales du composite réel. Il faut toutefois remarquer que ce matériau modèle ne peut pas tenir compte des paramètres d'infiltration et de la porosité résiduelle propre au composite réel. Les propriétés thermomécaniques sont également accessibles via le microcomposite, à condition de multiplier les essais pour tenir compte des effets statistiques : Jacques *et al.* [JACQ97] ont réalisé des essais d'oxydation sous charge à partir de microcomposites.

4.3. Le minicomposite.

Un minicomposite (figure II.12) est un autre composite unidirectionnel modèle. Il est renforcé par un fil (ou mèche). Il présente l'avantage d'être plus manipulable que le microcomposite. Ce fil est infiltré dans un premier temps de l'interphase, puis de la matrice. Cet élément est plus représentatif que le précédent, puisqu'il présente une porosité résiduelle et un ensemble de fibres très proches les unes des autres. Son comportement mécanique tient compte de l'effet statistique de la rupture des fibres. Par contre, il est plus long à élaborer que le microcomposite (≈ 8 heures contre $\frac{1}{2}$ heure pour la matrice). Cependant, ses durées d'élaboration restent acceptables par rapport à celles du composite réel. Il est de plus obtenu dans des réacteurs de tailles modestes avec des conditions de phase gazeuse comparables à celles employées pour les composites réels.

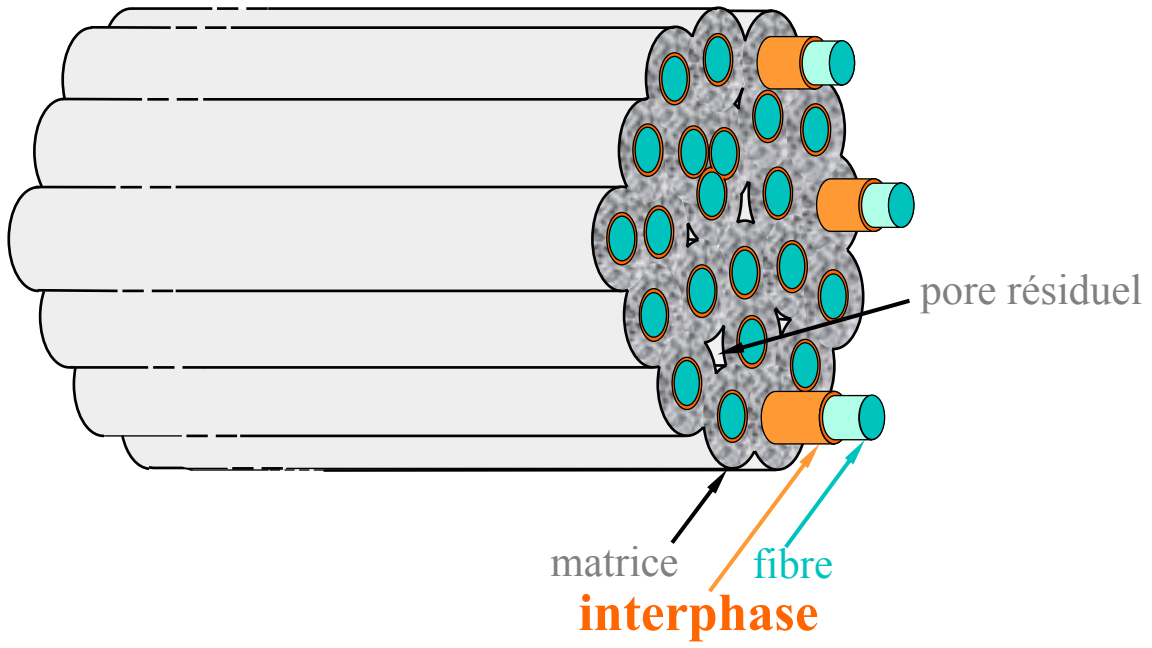


Figure 11 : Schéma du minicomposite.

Chapitre III : Techniques de caractérisation utilisées

1. Caractérisation des pyrocarbones.....	49
1.1. Caractérisation des pyrocarbones par microscopie optique en lumière polarisée.....	49
1.2. Caractérisation du pyrocarbone par spectroscopie Raman.	51
2. Diffraction des rayons X.	53
3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
4. Microanalyse par microsonde électronique (MicroAnalyse par Sonde Electronique ou Electron Probe MicroAnalysis).....	55
5. Microscopie électronique en transmission (MET).....	57
6. Caractérisations mécaniques.	59
6.1. Tests de rupture en traction monotone sur fibres et composites.	59
6.1.1. Détermination de la contrainte de rupture.....	59
6.1.2. Détermination du module d'Young. Correction de l'allongement.	64
6.2. Détermination de la contrainte de cisaillement interfaciale τ à partir d'essais de charge / décharge sur micro et minicomposites.	65
6.2.1. Estimation des contraintes de cisaillement interfacial.	66
6.2.2. Dispositifs utilisés et mise en place des éprouvettes.....	76

Chapitre III : Techniques de caractérisation utilisées

Ce chapitre est consacré aux différentes techniques de caractérisation employées dans ce travail, ainsi qu'aux méthodes de préparation adaptées aux échantillons. Une partie importante est réservée à la détermination des propriétés mécaniques des fibres et des composites.

1. Caractérisation des pyrocarbones.

Une classification des différentes familles de pyrocarbones a été donnée au chapitre précédent. Nous allons décrire les méthodes que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches de pyrocarbone : microscopie optique, microscopie électronique à balayage et en transmission (cette dernière fera l'objet d'un développement spécial dans ce chapitre) et spectrométrie Raman.

1.1. Caractérisation des pyrocarbones par microscopie optique en lumière polarisée.

Le microscope utilisé est un microscope Olympus (BX60) équipé d'un système de contraste interférentiel. Ce microscope est couplé à une caméra CCD reliée à un logiciel d'acquisition et de traitement d'images (Analysis, Soft Imaging System GmbH, Allemagne). L'observation en lumière polarisée est faite par le biais d'un polariseur fixe et d'un analyseur à rotation indexée en degrés.

Dans ce travail, la caractérisation des pyrocarbones a été réalisée sur des couches épaisses déposées sur fibres (épaisseur $> 1 \mu\text{m}$). Ces fibres sont enrobées dans une résine et polies mécaniquement de façon à observer leurs sections. La caractérisation de l'anisotropie d'un pyrocarbone est faite par l'observation de croix de Malte sur ces sections entre polariseur et analyseur croisés. Cette caractérisation s'appuie sur les mesures de l'anisotropie de réflectance R_o/R_e (indice o pour ordinaire et e pour extraordinaire) du pyrocarbone. Elle consiste à déterminer l'angle d'extinction (A_e) par rotation de l'analyseur, nécessaire pour que les deux branches opposées de la croix de Malte, observée en lumière polarisée, s'éteignent (figure III.1) [BOUR00, OBER02].

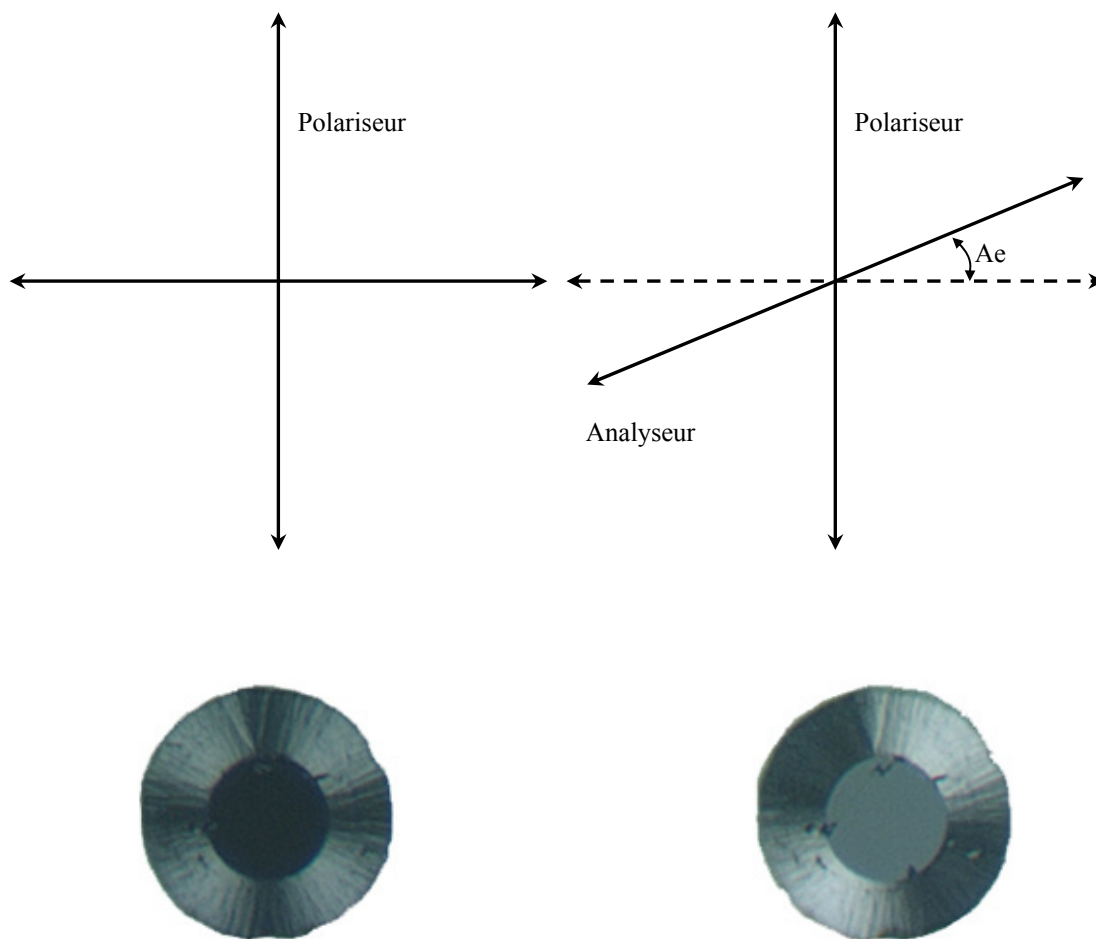


Figure III.1 : Schéma de principe de mesure de l'angle d'extinction A_e en microscopie optique en lumière polarisée.

Théoriquement, l'observation de croix de Malte ne devrait pas être possible quand on examine en lumière polarisée un pyrocarbone parfaitement isotrope, il paraît sombre quel que soit l'angle de rotation de l'analyseur. Pratiquement, il est possible de déceler une croix de Malte de très faible intensité [TROU96]. On définit ainsi différentes familles de pyrocarbones en fonction de l'angle d'extinction A_e , soit :

$0 < Ae < 4^\circ$:	pyrocarbone isotrope
$4 < Ae < 12^\circ$:	laminaire sombre
$12 < Ae < 18^\circ$:	laminaire lisse
$Ae > 18^\circ$:	laminaire rugueux

1.2. Caractérisation du pyrocarbone par spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman, tout comme la spectroscopie infra-rouge, donne accès aux niveaux et modes de vibration et de rotation des molécules. Toutefois les règles de sélection ne sont pas les mêmes pour ces deux techniques, ce qui les rend complémentaires.

L'interaction rayonnement-matière conduit à des réflexions et des diffusions qui peuvent être sans changement de fréquence (effet Rayleigh, interaction élastique) ou avec changement de fréquence (effet Raman, interaction inélastique). Si on considère l'effet Raman d'un point de vue énergétique (une partie de l'énergie du rayonnement étant absorbée par le matériau lors de l'interaction), le photon diffusé et le matériau n'auront plus la même énergie qu'avant l'interaction. Si on considère une molécule initialement à l'état fondamental E_0^{molec} , après l'interaction, celle-ci va se trouver dans un état E_i^{molec} . Compte tenu de la loi de conservation de l'énergie, l'énergie du photon émis sera alors :

$$h\nu_e = h\nu_0 - (E_i^{\text{molec}} - E_0^{\text{molec}})$$

La différence d'énergie par rapport au photon incident correspondra à l'énergie de la vibration mise en jeu dans la molécule correspondante. On obtiendra le spectre « Stokes ». Si la molécule était initialement dans un état excité, elle peut redescendre au niveau fondamental après avoir absorbé un photon et va par conséquent réémettre un photon de plus grande énergie que le photon incident. Il s'agit alors du spectre « anti-Stokes ».

En résumé, le spectre Raman d'une molécule se présente sous la forme d'une raie de diffusion principale de fréquence ν_0 entourée d'un certain nombre de raies correspondant aux spectres Stokes et anti-Stokes (symétrie par rapport à la raie centrale). Comme statistiquement, il y a plus de molécules à l'état fondamental que dans un état excité, les raies Stokes sont beaucoup plus intenses que les raies anti-Stokes.

Pratiquement, la spectroscopie Raman est une technique rapide pour estimer l'état d'organisation d'un carbone. La théorie des groupes appliquée au graphite (groupe d'espace D_{6h}^4) prévoit 12 modes normaux de vibrations dont quatre sont effectivement actifs en Raman : 2 modes doubles E_{2g} (42 cm^{-1} , bande non enregistrée car trop proche de l'excitatrice, et 1580 cm^{-1}), mettant en jeu des mouvements d'atomes de carbone dans les plans graphitiques.

Cette technique peut être appliquée dans le cas du carbone, la cristallinité dépendant du rapport d'intensité entre deux raies [LESP82, TUIN70, NAKA74, VIDA78, NEMA79] :

- 1580 cm^{-1} : bande caractéristique du graphite monocristallin (mode de vibration E_{2g})
- 1360 cm^{-1} : bande caractéristique associée au désordre dû à la petite taille des cristallites de l'échantillon

En reliant les résultats de spectrométrie Raman et de diffraction de rayons X, Tuinstra a montré que la taille L_a des cristallites du carbone pouvait être déterminée à partir de la mesure du rapport des intensités des bandes Raman à 1360 et 1580 cm^{-1} . Il a ainsi tracé un abaque reliant L_a à ce rapport I_{1360}/I_{1580} . En définitive, si cette méthode est semi-quantitative, elle permet d'estimer la valeur L_a et de comparer deux matériaux. Nous reviendrons sur ce point au chapitre IV à la page 96.

Les spectromètres utilisés dans cette étude sont :

- Un spectromètre Jobin-Yvon Ramanor équipé d'un laser à argon ionisé Spectra-Physics et d'un double monochromateur à réseaux holographiques concaves. Ce dispositif est complété d'un microscope optique qui permet des analyses de $1\text{ }\mu\text{m}^2$.
- Un spectromètre Olympus BX60 Hololab series 5000 couplé à un microscope optique. L'acquisition des spectres a été effectuée à l'aide du logiciel GRAMS32.
- Un spectromètre Renishaw série RM équipé de deux réseaux (1200 et 2400 traits / mm). Cet ensemble est piloté par un logiciel d'acquisition (WIRE/GRAMS32).

2. Diffraction des rayons X.

L'appareil utilisé est un diffractomètre Philips équipé d'un générateur type PW1840, d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), d'un goniomètre (PW3020), d'un détecteur (PW1711) et d'un monochromateur arrière. Les données sont collectées par un ordinateur utilisant le logiciel de contrôle PC-APD. La tension d'accélération et l'intensité sur l'anticathode ont été fixées à 40 kV et 30 mA respectivement.

Le tableau III.1 rassemble les données concernant le graphite, le carbure de titane $\text{TiC}_{0,98}$ et le carbure de silicium. Les différentes stœchiométries TiC_x se caractérisent par un léger déplacement de la position de la raie (111) en 2θ .

Carbone Graphite (Groupe d'espace P63/mmc n°194)			
2θ	Intensité	hkl	d (Å)
26,382	100	002	3,380
42,223	2	100	2,139
44,393	6	101	2,039
50,453	<1	102	1,807
54,544	4	004	1,681
59,694	1	103	1,548
77,254	3	110	1,234
83,186	3	112	1,160

Carbure de titane ($\text{TiC}_{0,98}$) (Groupe d'espace Fm3m n°225)			
2θ	Intensité	hkl	d (Å)
35,907	80	111	2,499
41,711	100	200	2,164
60,450	60	220	1,530
72,371	30	311	1,305
76,142	17	222	1,249

Carbure de silicium (β ou 3C, Groupe d'espace F-43m n°216)			
2θ	Intensité	hkl	d (Å)
35,598	100	111	2,520
41,385	20	200	2,180
59,979	35	220	1,541
71,779	25	311	1,314
75,494	5	222	1,258

Tableau III.1 : Données cristallographiques.

Ces valeurs nous serviront également en microscopie électronique en transmission pour l'indexation des clichés de diffraction à aire sélectionnée.

Dans le cas du pyrocarbone, la position et la largeur de la raie 002 dépendent fortement de la structure du matériau. Elle se déplace vers les petits angles et s'élargit quand le matériau tend vers l'isotrope. La mesure de la largeur à mi-hauteur (LMH) de cette raie permet d'accéder à la taille moyenne L_c des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans graphitiques, alors que la mesure de la LMH de la raie 100 permet d'obtenir la largeur moyenne des cristallites L_a (mesure difficile du fait de la proximité de la raie 101), en utilisant la relation de Scherrer :

$$L = \frac{k\lambda}{\sqrt{(B^2 - B_i^2)} \cos\theta}$$

avec : $k = 1,84$ pour L_a et $k = 0,9$ pour L_c [NEMA81],

L : dimension moyenne des cristallites,

B : largeur à mi-hauteur totale (LMH) en radian,

B_i : contribution de l'appareil (négligé dans ce travail),

λ : longueur d'onde des rayons X (1,5406 Å, Cu $K_{\alpha 1}$).

Les dépôts de pyrocarbone effectués sur substrats plans Ellor ont été caractérisés par DRX. Par déconvolution de la raie 002, il est possible de distinguer dans certains cas le substrat de la couche de pyrocarbone déposée.

3. Microscopie électronique à balayage (MEB).

Le microscope utilisé est un appareil Hitachi S800 qui permet le travail sous des tensions de 5 à 20 kV. Cet appareil a servi à visualiser les couches déposées, la cohésion des couches entre elles ainsi qu'avec la fibre et la matrice, la texture des dépôts et les différentes morphologies de surface. La conductivité électrique des échantillons a rendu inutile leur métallisation avant examen.

4. Microanalyse par microsonde électronique (MicroAnalyse par Sonde Electronique ou Electron Probe MicroAnalysis).

Cette technique repose sur l'émission de rayonnement par le matériau sous l'effet d'un bombardement électronique. Cette émission X est due au réarrangement spontané du cortège électronique des atomes de l'échantillon ionisé par le bombardement. Cette réorganisation donne lieu à des raies d'émission (K, L_I, L_{II}) caractéristiques, en fréquence et en intensité, des éléments répartis dans le volume analysé.

Nous avons utilisé une microsonde CAMACA Camebax. Nous avons pu ainsi doser les différents éléments présents dans nos dépôts. L'analyse en dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy ou EDS) a été effectuée en utilisant un détecteur de type diode à éléments légers KeveX Super Quantum Marks. Cette analyse est rapide, l'acquisition et le traitement sont effectués par un ordinateur couplé à la microsonde (logiciel Voyager III de Noran, corrections ZAF avec le logiciel Proza).

Pour une analyse d'éléments plus légers (B, C, N, O...), il est nécessaire d'utiliser le mode de dispersion en longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy ou WDS). Dans ce cas, on opère par réflexion sur un cristal analyseur dont la distance interréticulaire D_n est connue. Cette distance permet de calculer $\sin \theta/\lambda$ (conditions de Bragg) (tableau III.2) et donc de connaître la valeur de l'angle sur lequel doit être positionné le détecteur afin d'analyser la raie d'émission à la longueur d'onde de l'élément. Le dosage est effectué à l'aide d'un compteur proportionnel à flux gazeux. En choisissant le cristal approprié, on peut enregistrer les raies d'émission des éléments compris entre le bore et l'uranium. L'analyse en mode WDS est plus longue et plus fastidieuse qu'en mode EDS.

Cristal	2D_n	sin θ/λ
LiF	0,400	2,480
PET	0,874	1,140
TAP	2,568	0,389
ODPB	9,893	0,101

Tableau III.2 : Cristaux analyseurs pour analyse MASE.

C est analysé avec le cristal ODPB (stéarate de plomb), et Ti avec LiF.

Des dépôts sur sections polies d'échantillons massifs (cas des substrats plans recouverts) ont été analysés. Afin de diminuer les effets de charge au niveau de la résine, des pontages ont été réalisés avec de la laque d'argent.

La microsonde électronique permet un dosage élémentaire quantitatif avec l'aide d'étalons. Ce dosage est généralement réalisé en comparant les intensités des rayons X émis par l'élément de l'échantillon avec celles du même élément dans l'étalon.

$$K = \frac{I_{\text{échantillon}}^{\text{élément}}}{I_{\text{étalon}}^{\text{élément}}}$$

En général, il n'y a pas exactement proportionnalité entre ce rapport et le rapport des concentrations. Il faut alors faire intervenir des termes correctifs tenant compte de l'absorption des rayons X, du numéro atomique et de la diffusion des électrons primaires (fluorescence). Cette méthode de correction est plus connue sous le nom de correction ZAF (Z : correction lié au numéro atomique, A : correction d'absorption, F : correction de fluorescence).

Nous avons, dans ce travail, choisi un étalon de carbure de titane de stœchiométrie connue (TiC_{0,98}). Cet étalon a été obtenu par CVD à partir d'une phase gazeuse TiCl₄/H₂/CH₄.

5. Microscopie électronique en transmission (MET).

Compte tenu des épaisseurs des interphases réalisées, la microscopie électronique en transmission est une technique bien adaptée à la caractérisation structurale des interphases et à la compréhension des phénomènes intervenant aux interfaces lors des sollicitations mécaniques. L'appareil utilisé est un Topcon 002B (Japon). Cette technique nécessite la préparation de lames minces transparentes électroniquement. Elles ont été réalisées de façon à observer longitudinalement les composites. Nous avons réalisé deux types de préparation :

- dans le cas des microcomposites, les lames minces ont été élaborées par enrobage dans une résine (M-BOND 610, Micro-Measurements Division, Measurement Group Inc., USA) selon la méthode décrite par Jacques *et al.* [JACQ97] et amincissement par décapage ionique (GATAN PIPS, USA).
- dans le cas des minicomposites, un enrobage dans un ciment alumine (CERAMABOND 503, Aremco Products Inc., USA) a été nécessaire. L'ensemble est ensuite poli mécaniquement jusqu'à l'obtention d'une lame d'environ 60 μm d'épaisseur. Cette dernière est ensuite amincie par décapage ionique jusqu'à la transparence électronique.

Une onde électromagnétique incidente traversant une lame mince se trouve modifiée par l'interaction électron-matière. Dans le cas d'échantillons cristallins, ces électrons peuvent être réfléchis par les différentes familles de plans réticulaires. En sortie d'échantillon, on observe un faisceau transmis direct (dans la direction du faisceau incident), et des faisceaux diffractés. L'image réelle se forme alors dans le plan image de la lentille objectif (plan de Gauss), alors que le diagramme de diffraction se forme au niveau du plan focal arrière de cette lentille (plan d'Abbe). Deux modes sont utilisés en microscopie électronique :

- en mode diffraction, un système de lentilles permet d'agrandir l'image formée dans le plan d'Abbe pour la rendre observable sur l'écran du microscope. Lorsque l'on place un diaphragme dans le plan de Gauss, il est possible de sélectionner une zone de l'image réelle pour en obtenir un diagramme de diffraction (mode DAS, Diffraction à Aire Sélectionnée). Ce diaphragme est appelé diaphragme de sélection.

- en mode image, c'est l'image réelle formée dans le plan de Gauss qui est agrandie sur l'écran pour l'observation. Il est possible d'améliorer le contraste en plaçant dans le plan d'Abbe un diaphragme (dit objectif) qui permet de sélectionner soit le faisceau direct (mode fond clair contrasté) soit une partie du faisceau diffracté (mode fond noir). L'observation en mode haute résolution (ou franges de réseau) est réalisée par agrandissement important de l'image formée par interférence de l'onde directe et de plusieurs ondes diffractées.

Dans le cas du graphite, si on sélectionne avec le diaphragme objectif le faisceau direct ainsi que les faisceaux diffractés par les familles de plans 002, on observera directement le profil de ces plans (franges). Si le cristal est parfait et sous l'angle de Bragg, les franges sont rectilignes. Si le carbone est turbostratique, les franges 002 vont alors apparaître distordues. Il est alors possible de repérer les domaines cohérents qui seront assimilés (aux tolérances et conditions de Bragg près) aux OML et de mesurer leur taille : épaisseur (nombre de couches empilées) et diamètre moyen (longueur totale des franges distordues).

Dans le cas du carbure de titane et du carbure de silicium, l'observation des cristallites en haute résolution montre des franges de réseaux parfaitement alignées et, dans certains cas, des moirés (superposition de deux familles de plans diffractants en position de Bragg). L'identification du carbure nécessite une observation en mode diffraction où, pour le carbure de silicium, la famille de plans 200 est absente du cliché. C'est la seule façon de discerner ces deux carbures en microscopie électronique en transmission. La figure III.2 présente les clichés de diffraction électronique théoriques obtenus par le logiciel de cristallographie CaRIne 3.1 (CaRIne Crystallography, France).

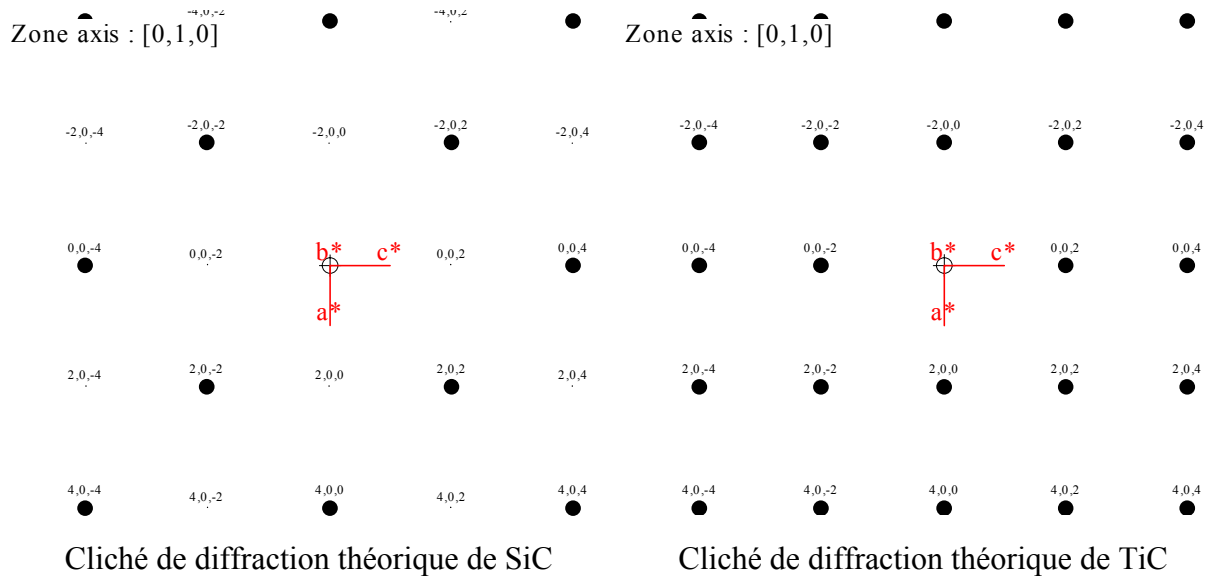


Figure III.2 : Clichés de diffraction théoriques de SiC et de TiC.

6. Caractérisations mécaniques.

Les fibres, avec leur revêtement, les microcomposites et les minicomposites ont été caractérisés mécaniquement à température ambiante, soit en traction monotone, soit en traction avec cycles charge / décharge.

6.1. Tests de rupture en traction monotone sur fibres et composites.

6.1.1. Détermination de la contrainte de rupture.

Un matériau est caractérisé mécaniquement par sa contrainte à rupture σ_x^r et son module de rigidité (module d'Young) E_x (ou $x = f$ pour la fibre et m pour la matrice). Le module est une propriété intrinsèque à ce matériau, et la contrainte à rupture σ_x^r résulte de l'existence de défauts préexistants au sein de celui-ci et qui s'aggravent sous l'action d'une contrainte. La rupture est donc liée à la probabilité de présence des défauts ainsi qu'à leur « gravité ». Dans le cas des fibres céramiques, leur rupture est principalement liée à la présence de défauts en surface et internes (pores, inclusions, ...) suivant un caractère aléatoire. Les essais de traction sur de tels matériaux permettent d'obtenir une courbe charge/allongement, dont on déduit la courbe contrainte/déformation, puis, la contrainte à

rupture σ_f^r et le module d'Young E_f . Une courbe typique d'un comportement mécanique d'une fibre céramique est donnée à la figure III.3.

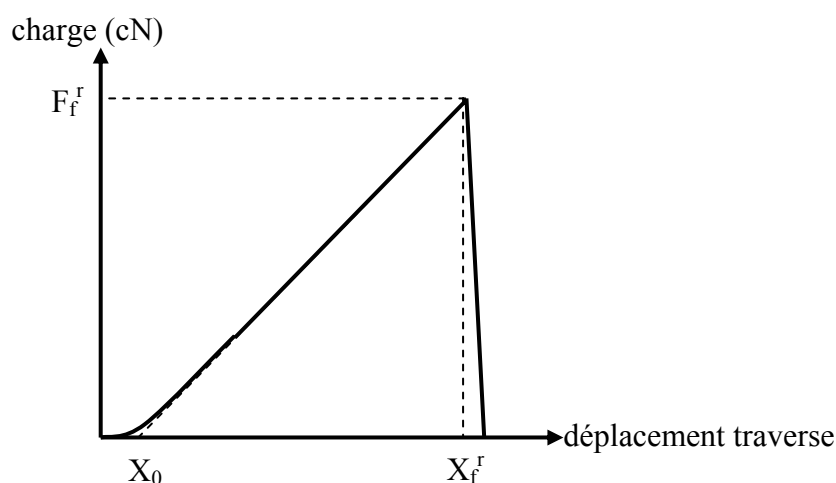


Figure III.3 : Courbe typique force-allongement

F_f^r : charge à rupture,

X_f^r : déplacement de la traverse à la rupture,

X_0 : déplacement théorique à force nulle.

La distribution aléatoire des défauts de diverses tailles engendre une grande dispersion des valeurs de la force à rupture. Afin d'interpréter ces différentes forces, un moyen consiste à associer une probabilité de rupture à une fibre sous un certain niveau de force. Cette interprétation est connue sous le nom de statistique de Weibull [WEIB51, TRUS79, SIMO84, BERG84, PATA91, LANG91]. Cette théorie est basée sur celle du maillon le plus faible : la fibre est assimilée à une chaîne d'éléments de volume dont la rupture du plus faible conditionne la fracture de l'ensemble. Dans le cas simple d'une même population de défauts répartis uniformément dans le volume V de la chaîne, la probabilité de rupture pour une contrainte σ est alors donnée par la fonction de distribution :

$$P_r = 1 - P_s = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{\sigma - \sigma_s}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

où : P_r et P_s : probabilités de rupture et de survie ($P_r + P_s = 1$),

V : volume testé,

- σ_s : contrainte seuil (en-dessous de laquelle la chaîne ne se rompt pas, on admet généralement que $\sigma_s = 0$),
- σ_0 : constante pour un matériau donné, c'est un paramètre de normalisation (ou facteur d'échelle) qui correspond à $P_r = 0,632$ pour $V = 1$
- m : module de Weibull (qui caractérise la dispersion des valeurs autour de la contrainte moyenne, m est élevé pour de faibles dispersions).

En règle générale, le nombre d'essais par lot (N) dans ce travail a été pris égal à 50 pour des fibres vierges, 30 pour des fibres revêtues et 30 pour des microcomposites. Ces N essais conduisent à N valeurs différentes de contrainte à rupture (σ_x^r). Ces N valeurs sont classées par ordre croissant ($\sigma_x^r(1) < \sigma_x^r(2) < \sigma_x^r(3) \dots < \sigma_x^r(i) \dots < \sigma_x^r(N)$). La probabilité de rupture $P_r(i)$ peut alors s'exprimer en fonction du rang i et du nombre d'essais N selon plusieurs relations possibles. Nous utiliserons la relation suivante :

$$P_r(i) = \frac{i - 0,3}{N + 0,4}$$

Il convient ensuite de représenter cette distribution en fonction de la probabilité de rupture. Si on exprime la fonction de distribution en prenant deux fois le logarithme de celle-ci, on obtient (en considérant $\sigma_s = 0$) :

$$\ln \ln \frac{1}{1 - P_r} = m \ln \sigma^r + \ln V - m \ln \sigma_0$$

En supposant les fibres cylindriques et pour une longueur constante de l'éprouvette, la relation précédente s'écrit :

$$\ln \ln \frac{1}{1 - P_r} = m \ln \sigma^r + A$$

avec : $A = - m \ln \sigma_0 + \ln V = \text{constante}$

On reporte pour chaque rang i , le point correspondant au couple $[\ln \sigma_r(i) ; \ln \ln 1/(1 - P_r(i))]$ sur un graphe. Si nous avons bien une seule population de défauts et

si les valeurs de contraintes à rupture suivent bien une loi statistique de Weibull, alors les points s'alignent suivant une droite de pente m . Il est ainsi possible de déterminer m et σ_0 . La figure suivante (figure III.4) illustre un résultat d'essai de traction sur un lot de fibres céramiques.

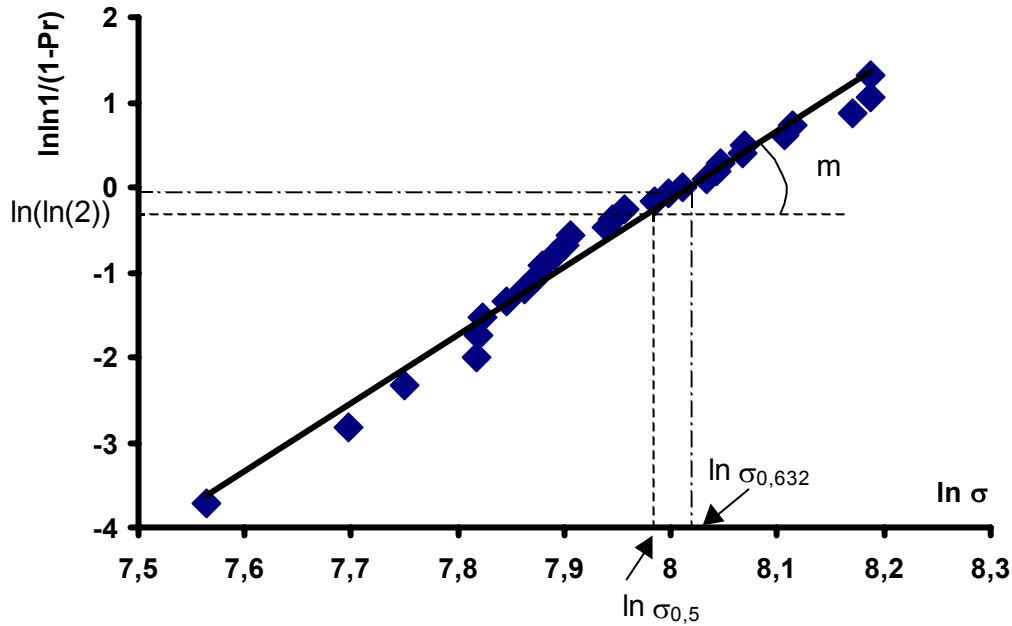


Figure III.4 : Courbe caractéristique d'un essai de traction interprété par la statistique de Weibull.

En statistique, la valeur moyenne de la contrainte est :

$$\langle \sigma^r \rangle = \frac{\sigma_0}{V_m^{\frac{1}{m}}} \Gamma\left(\frac{m+1}{m}\right) = \sigma_0 \Gamma\left(\frac{m+1}{m}\right) \text{ pour } V = 1$$

où Γ est la fonction gamma.

On définit deux autres contraintes :

- la valeur médiane de la contrainte à rupture $\sigma_{0,5}$ correspond à $P_r = P_s = 0,5$.
- la valeur $\sigma_{0,632}$, correspond à $\ln \ln [1/(1-P_r)] = 0$, dans ce cas $P_r = 0,632$. C'est cette dernière valeur que nous avons utilisée dans ce travail.

Pour la caractérisation mécanique, nous avons prélevé N fibres au hasard dans un lot. Chaque fibre est collée soigneusement sur un carton bristol (figure III.5) qui sera découpé après la mise en place entre les mors de la machine de traction.

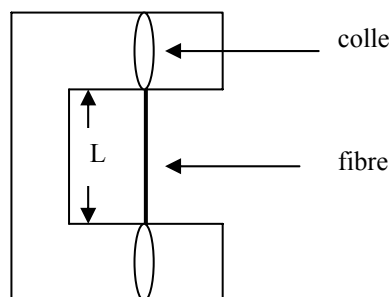


Figure III.5 : Epreuve de traction.

Avant chaque essai de traction, le diamètre D de la fibre est mesuré par diffraction laser. La technique consiste à mesurer l'interfrange i de la figure de diffraction à l'infini (conditions de Fraunhofer) de cette fibre sur un écran :

$$D_{th} = \frac{2\lambda d}{i}$$

avec D_{th} : diamètre théorique du filament
 λ : longueur d'onde du laser (514,5 nm)
 d : distance de l'échantillon à l'écran de mesure
 i : interfrange mesurée

La calibration de la méthode par comparaison des résultats obtenus de façon théorique et par diffraction sur filaments de section connue amène à utiliser une loi de correction empirique :

$$D_{corrigé} = \frac{D_{th} - 0,22}{1,0365}$$

Les essais de rupture en traction de fibres de longueur L ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction Adamel MTS DY-22 (Ivry/Seine, France), équipée d'un capteur de force de 500 cN. La vitesse de déplacement de la traverse a été fixée à 0,1 mm/min.

6.1.2. Détermination du module d'Young. Correction de l'allongement.

Le module d'Young peut théoriquement être déterminé à partir de la pente de la droite contrainte/déformation. Toutefois, il est nécessaire d'apporter des corrections, surtout au niveau de l'allongement, pour tenir compte de la déformation et de la mise en place du système d'essai.

Les courbes force-déplacement comprennent aussi bien l'allongement réel de l'éprouvette que celui du dispositif de traction. En conséquence, le déplacement mesuré Δl_{mes} est la somme d'une contribution de l'appareil Δl_{app} et de celle de l'éprouvette Δl_{ep} , soit :

$$\Delta l_{\text{mes}} = \Delta l_{\text{app}} + \Delta l_{\text{ep}}$$

La complaisance C est égale à l'inverse de la pente de la courbe expérimentale $F = f(\text{déplacement})$:

$$C = \frac{\Delta l_{\text{mes}}}{F_{\text{ep}}^r}$$

La force F_{ep}^r est la force mesurée à la rupture de l'éprouvette.

On a donc :

$$C = \frac{\Delta l_{\text{mes}}}{F_{\text{ep}}^r} = \frac{\Delta l_{\text{app}}}{F_{\text{ep}}^r} + \frac{\Delta l_{\text{ep}}}{F_{\text{ep}}^r}$$

soit :

$$C = C_{\text{app}} + \frac{\Delta l_{\text{ep}}}{F_{\text{ep}}^r}, \text{ où } C_{\text{app}} \text{ est la complaisance de l'appareil}$$

Comme la contrainte de rupture s'exprime par :

$$\sigma_{\text{ep}}^r = \frac{F_{\text{ep}}^r}{S_{\text{ep}}} = E_{\text{ep}} \frac{\Delta l_{\text{ep}}}{L}, \text{ où } S_{\text{ep}} \text{ est la surface de l'éprouvette}$$

et

$$\Delta l_{\text{ep}} = \frac{L F_{\text{ep}}^r}{E_{\text{ep}} S_{\text{ep}}}$$

on obtient :

$$C = C_{\text{app}} + \frac{L F_{\text{ep}}^r}{E_{\text{ep}} S_{\text{ep}} F_{\text{ep}}^r} = C_{\text{app}} + \frac{L}{E_{\text{ep}} S_{\text{ep}}}$$

et donc :

$$E_{\text{epr}} = \frac{L}{\left[S_{\text{epr}} \left(\frac{\Delta l_{\text{epr}}}{F_{\text{epr}}^r} - C_{\text{app}} \right) \right]}$$

Cette relation permet alors de calculer E_{epr} connaissant C_{app} (m/N). Il faut toutefois supposer que le système se déforme linéairement dans le domaine de charges appliquées.

Pratiquement, pour calculer la complaisance, il est nécessaire de réaliser des essais de traction sur des éprouvettes de même nature mais de différentes longueurs de jauge L (20 à 50 mm) et de tracer la droite $C = f(L)$. Par extrapolation à $L = 0$, on peut alors en sortir C_{app} , et l'inverse de la pente de la droite donne E_{epr} . Pour cette détermination, 4 longueurs différentes et 5 éprouvettes par longueur ont été utilisées.

Dans le cas des essais sur microcomposites, les lots testés ne sont pas interprétés par la statistique de Weibull. Nous retiendrons simplement les valeurs des moyennes arithmétiques pour les différentes caractéristiques (contraintes, déformations corrigées de la complaisance de l'appareil, modules d'Young).

6.2. Détermination de la contrainte de cisaillement interfaciale τ à partir d'essais de charge / décharge sur micro et minicomposites.

Comme nous l'avons déjà évoqué, un composite céramique peut présenter un comportement non fragile et une certaine tolérance à l'endommagement et ceci bien que l'un et l'autre des constituants soient intrinsèquement fragiles. Plusieurs mécanismes contribuent au travail de rupture et au transfert des efforts de la matrice vers la fibre : la fissuration matricielle, la décohésion interfaciale, le glissement et le frottement des fibres dans la matrice. C'est à l'interface fibre/matrice que ces mécanismes interviennent. Les modèles les plus élaborés du transfert de charge aux interfaces supposent que la ou les fibres ne sont plus physiquement liées à la matrice sur une certaine distance. Le mécanisme de transfert de charge se produit alors par l'intermédiaire d'une contrainte de cisaillement interfaciale constante. Dans le cas des composites à matrice céramique, cette contrainte résulte de la

superposition de plusieurs phénomènes intervenant à l'interface fibre/matrice et peut s'écrire de la façon suivante :

$$\tau = \tau_0 + \mu(\sigma_i^T + \sigma_i^P)$$

où τ_0 est une constante associée à la rugosité de la fibre, μ est le coefficient de frottement de Coulomb, $\mu\sigma_i^T$ est la contribution constante apportée par la contrainte résiduelle radiale (par exemple, dans le cas où la matrice frette la fibre, σ_i^T est négative), et $\mu\sigma_i^P$ est un terme dépendant du rapport des coefficients de Poisson des fibres et de la matrice.

Cette contrainte de cisaillement peut être déterminée à l'aide d'essais de traction en mode charge/décharge. Plusieurs modèles théoriques permettent de calculer cette contrainte à partir des données expérimentales. La figure III.6 présente un essai de traction en mode charge/décharge.

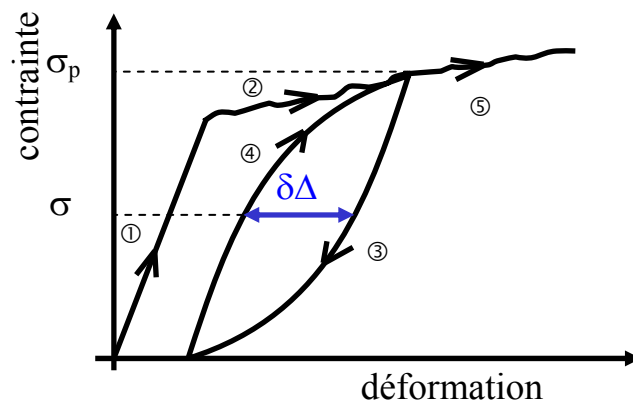


Figure III.6 : schéma d'un essai de traction en mode charge/décharge. $\delta\Delta$ représente l'ouverture de la boucle à la contrainte σ , et σ_p est la contrainte maximale de la boucle.

6.2.1. Estimation des contraintes de cisaillement interfacial.

La contrainte de cisaillement interfacial τ peut être atteinte à partir de cycles charge/décharge. Deux méthodes basées sur des modèles mécaniques ont permis d'évaluer cette grandeur. La première est basée sur la mesure de l'ouverture des boucles d'hystérésis ($\delta\Delta$), la seconde sur la reconstruction des boucles à l'aide d'équations mathématiques.

6.2.1.1. Méthode LRE (Lamon, Rebillat, Evans [LAMO95]).

Cette méthode (par analyse des boucles de charge / décharge) a été initialement établie pour les microcomposites ; elle est également valable pour tous les composites 1D comme les minicomposites. Elle permet d'estimer la valeur τ soit à partir de la courbe de traction monotone (dite courbe enveloppe), soit à partir de la mesure de l'ouverture des boucles d'hystérésis. Ce dernier procédé est celui que nous avons choisi d'utiliser dans le cadre de ce travail.

Il est nécessaire de connaître certains paramètres afin de pouvoir appliquer ce modèle à nos essais, en particulier, les modules de rigidité (E_m , E_f) et les coefficients de Poisson (ν_m , ν_f) de la matrice et de la fibre. La mesure de τ dépendant bien évidemment de l'état d'endommagement de l'échantillon, une mesure du pas de fissuration (ou du nombre de fissures sur la longueur de jauge) est indispensable. Quelques points importants sont à remarquer quant à l'utilisation de cette méthode :

- La décohésion précède toujours le glissement,
- Pendant la décharge et la recharge, seul le glissement intervient ; aucune décohésion n'est envisageable dans ce domaine (ce qui permet alors d'utiliser l'ouverture de la boucle pour atteindre τ),
- Quand l'interface est en compression (ce qui est le cas des composites SiC_f/SiC), la décohésion a lieu suivant un mode II. Il s'en suit un glissement avec frottement.

Les relations analytiques ont été établies en considérant tout d'abord le déplacement occasionné par la création et l'ouverture de la première fissure matricielle. Les figures III.7 et III.8 nous serviront de repère pour les relations analytiques.

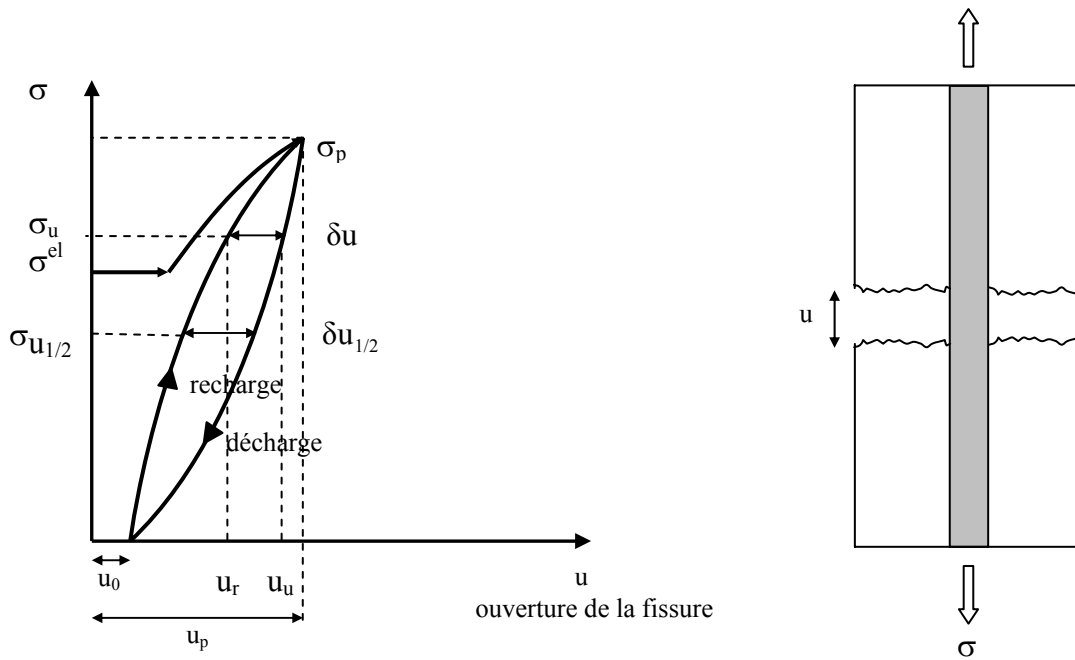


Figure III.7 : Représentation de la non linéarité rencontrée dans un microcomposite.
Déplacement des lèvres de la fissure – ouverture.

La figure III.7 représente la variation de contrainte en fonction de l'ouverture de la fissure u . Dans le domaine élastique, le matériau est intact et $u = 0$ jusqu'à la contrainte σ^{el} . Ceci se traduit sur la courbe par la droite verticale à $u = 0$. Dès la formation de la fissure, un saut brutal de l'ouverture u se produit, et on observe une droite horizontale sur la courbe. Puis le transfert de charge s'effectue de la matrice vers la fibre. Enfin, sur la figure III.7, un cycle de charge/décharge est réalisé.

A la figure III.8, nous avons représenté l'évolution de la contrainte σ en fonction de l'élongation du composite. Le même comportement que celui de la figure III.7 est rencontré. La grandeur Δ correspond à un écart à la linéarité (écart au comportement élastique).

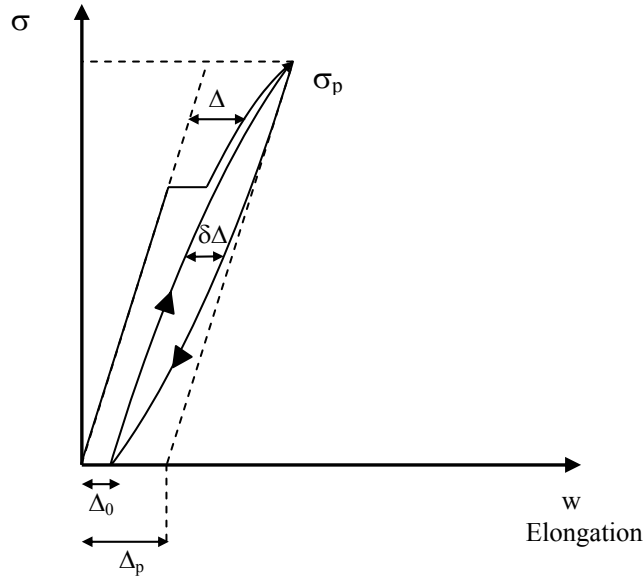


Figure III.8 : Représentation de la non linéarité rencontrée dans un microcomposite lors d'une expérience de traction avec cycles charge-décharge.

Δ : écart à la linéarité (écart au domaine élastique)

La variation d'ouverture de la fissure peut être exprimée par la relation suivante :

$$u_u = u_p - \left[\frac{(b_2 + b_3)(1 - a_1 V_f)^2 R}{4\tau_0 E_m V_f^2} \right] (\sigma_p - \sigma_u)^2$$

l'indice u correspondant à la décharge (unload), et p au maximum. Les coefficients b_2 , b_3 et a_1 sont les coefficients d'Hutchinson et Jensen [HUTC90], R et V_f sont respectivement le rayon et la fraction volumique de fibre.

Une équation similaire peut être établie pour la recharge. L'écart entre les deux courbes (décharge et recharge) est ensuite exprimé en terme de δu . On obtient alors l'équation :

$$\tau_0 = \frac{(b_2 + b_3)(1 - a_1 V_f)^2 \sigma_p^2 R}{8E_m V_f^2} (u_p - u_0 - \delta u_{1/2})$$

où :

$$\delta u_{1/2} = [u_u - u_r]_{1/2}$$

En réexprimant ces relations en fonction des différences de déplacements mesurées, et en considérant N fissures matricielles, on obtient finalement l'équation utilisée dans la méthode :

$$\tau_0 = \frac{b_2 N (1 - a_1 V_f)^2 \sigma_p^2 R (\sigma/\sigma_p) [1 - (\sigma/\sigma_p)]}{2 E_m V_f^2 \delta\Delta} = \frac{b_2 N (1 - a_1 V_f)^2 R}{2 E_m V_f^2} \times \frac{\sigma_p^2}{\delta\Delta} \times \left(\frac{\sigma}{\sigma_p} \right) \times \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_p} \right)$$

Les mesures d'ouverture $\delta\Delta$ (à différents niveaux de contrainte σ) de boucles expérimentales sont ensuite reportées sur la courbe $(\delta\Delta/\sigma_p^2)$ en fonction de $(\sigma/\sigma_p)(1-\sigma/\sigma_p)$. Une régression linéaire permet de calculer la pente et d'en déduire la grandeur τ_0 .

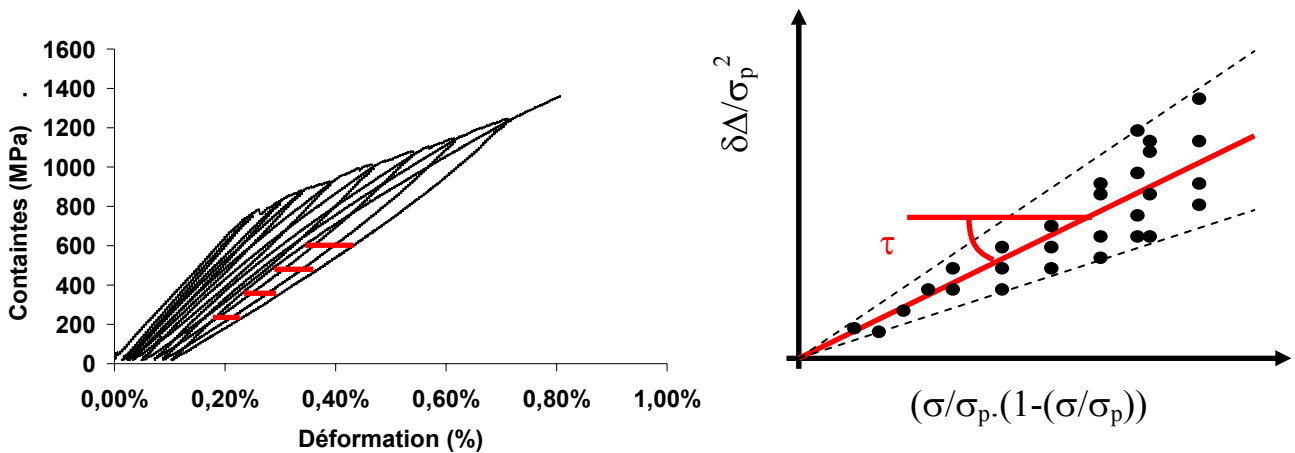


Figure III.9 : Exemple d'utilisation du modèle LRE. Mesures des ouvertures de boucles et détermination de τ par régression linéaire.

6.2.1.2. Méthode ORRVF (Olivier, Reynaud, Rouby, Veyret, Fantozzi [OLIV98]).

Cette méthode repose sur la mise en équation des boucles d'hystérésis. Elle s'appuie sur le modèle de P. Reynaud [REYN92], qui décrit le comportement d'un composite théorique 1D lors d'un cycle de charge/décharge pendant et au-delà du domaine de fissuration matricielle. Des modifications ont été apportées par C. Olivier [OLIV98b] pour tenir compte des contraintes résiduelles d'origine thermique (σ^T) ainsi que de la contrainte de décohésion interfaciale (σ_f^D). Le modèle s'applique aussi bien aux micro qu'aux minicomposites.

Différents cas de figures sont pris en compte en fonction de l'avancement de la fissuration et de l'intensité de la contrainte de cisaillement.

- Cas d'une interface partiellement désolidarisée (fissuration matricielle non saturée).

Lorsque l'on réalise un cycle charge/décharge entre la contrainte $\sigma_c = 0$ et $\sigma_c = \sigma_p$ (contrainte maximale appliquée : $\sigma_p > \sigma_m^r$), le comportement mécanique d'un composite endommagé est décrit par une cellule élémentaire de taille d centrée sur une fissure matricielle. La déformation totale de cette cellule est donnée par la déformation des fibres qui constituent la seule phase continue du composite. On peut alors représenter le profil de contrainte dans une fibre pontante par la figure III.10.

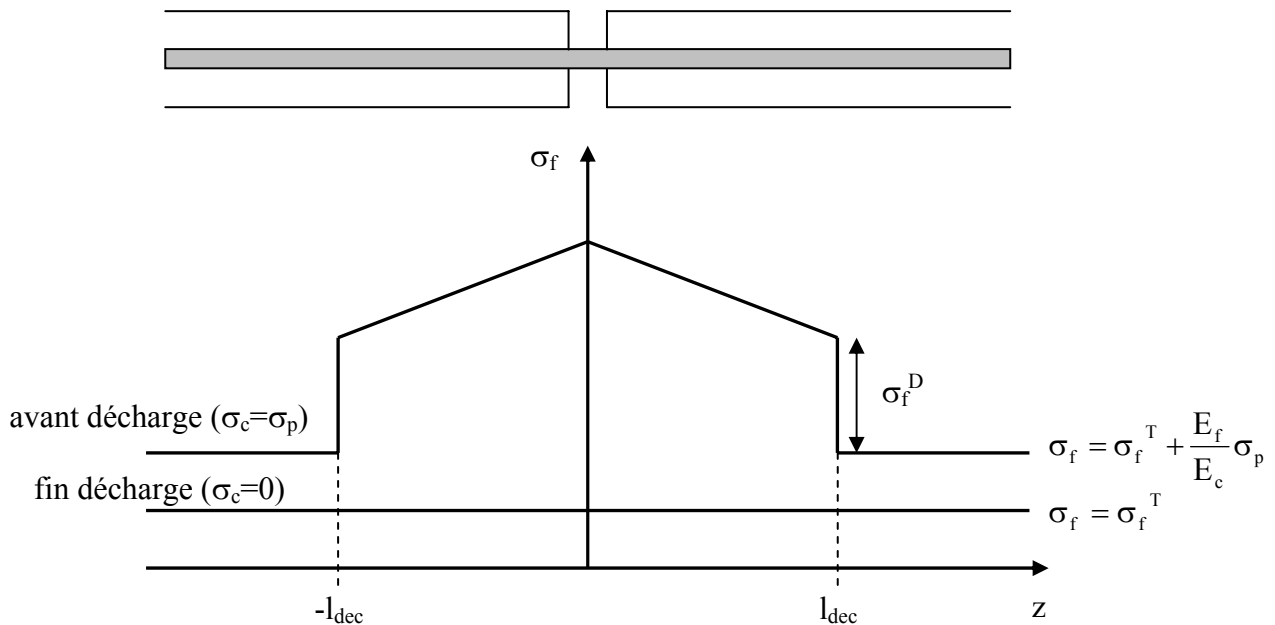


Figure III.10 : Profil de contrainte dans une fibre recouverte de sa matrice.

On suppose ici que la composante axiale des contraintes thermiques résiduelles présentes dans la fibre après élaboration du composite ($\sigma_c = 0$) est constante et égale à σ_f^T (positive sur la figure III.10) tout au long des fibres. Lorsque le composite est chargé ($\sigma_c = \sigma_p$), un saut de contrainte σ_f^D en fond de fissure est pris en compte. On peut relier cette contrainte de décohésion à l'énergie de décohésion interfaciale Γ_i par l'expression [OUTW69] :

$$\sigma_f^D = \sqrt{\frac{4E_f\Gamma_i}{R}}$$

Dans ces conditions, la décohésion entre la fibre et la matrice s'étend de part et d'autre de la fissure matricielle sur une distance l_{dec} donnée par :

$$l_{dec} = \frac{R}{2\tau} \left(\alpha \frac{E_f}{E_c} \sigma_p - \sigma_f^T - \sigma_f^D \right)$$

avec $\alpha = E_m V_m / E_f V_f$

Donc, lorsque l'on introduit une contrainte de décohésion interfaciale σ_f^D , cela a pour effet de diminuer la distance de décohésion fibre/matrice. De plus, lorsque la fibre subit une contrainte résiduelle de tension axiale ($\sigma_f^T > 0$), on observe également une diminution de la distance de décohésion. Une contrainte de compression axiale aura l'effet inverse.

- Exemple de la loi de comportement pour σ_f^D petit ($\sigma_f^D < \sigma_f^{D*}$)

Lorsque σ_f^D est inférieure à une contrainte de décohésion de transition σ_f^{D*} , le glissement relatif fibre/matrice au cours du cycle charge/décharge reste confiné dans la zone de décohésion limitée par $|l_{dec}|$.

$$\sigma_f^{D*} = \frac{\alpha E_f \sigma_p}{2E_c} - \sigma_f^T$$

Dans ce cas de figure, voici les équations régissant la déformation ε en fonction de la contrainte durant la charge et la décharge. Ces équations sont explicitées en détail dans le travail de C. Olivier [OLIV98].

Pendant le déchargement :

$$\varepsilon_{de}(\sigma_c) = -\frac{\alpha\tau^*}{4\sigma_p\tau E_c} \sigma_c^2 + \frac{\sigma_c}{E_c} \left(1 + \frac{\alpha\tau^*}{2\tau} \right) + \frac{\alpha\sigma_p\tau^*}{4\tau E_c} - \frac{\tau^*\sigma_f^T}{\tau E_f} + \frac{R}{2\tau d E_f} \left(\sigma_f^{T^2} - \sigma_f^{D^2} \right)$$

Lors du rechargement :

$$\varepsilon_{re}(\sigma_c) = \frac{\alpha\tau^*}{4\sigma_p\tau E_c} \sigma_c^2 + \frac{\sigma_c}{E_c} + \frac{\alpha\sigma_p\tau^*}{4\tau E_c} - \frac{\tau^*\sigma_f^T}{\tau E_f} + \frac{R}{2\tau d E_f} \left(\sigma_f^{T^2} - \sigma_f^{D^2} \right)$$

avec :

$$\tau^* = \frac{\alpha R E_f \sigma_p}{d E_c}$$

et d la distance interfissure (on parle également de pas de fissuration). Elle peut être déterminée par comptage du nombre de fissures par émission acoustique, ce nombre étant ensuite rapporté à la longueur de jauge.

Les courbes de déchargement et de rechargement sont donc paraboliques et symétriques entre elles par rapport à la droite médiane de la boucle.

Nous n'explicitons pas mathématiquement toutes les équations pour tous les cas ($\sigma_f^D > \sigma_f^{D*}$, interface totalement désolidarisée avec glissement localisé et glissement généralisé).

En revanche nous allons plus insister sur l'utilisation du modèle proprement dit. L'idée est d'isoler une boucle expérimentale, de connaître le nombre de fissures ouvertes au moment de la décharge, de connaître bien évidemment tous les paramètres intrinsèques aux constituants (modules, coefficients de Poisson, taux de fibres...) et d'utiliser le modèle par ajustement. Le but est de faire correspondre au mieux les courbes théoriques de déchargement et de rechargement avec l'ensemble de la boucle expérimentale, en jouant sur la valeur de τ , de σ_f^D . Lorsqu'il y a superposition des courbes, on considère que le choix des valeurs est approprié. Dans ce travail, comme préconisé par C. Olivier, nous avons déterminé E_c non pas dans le domaine linéaire élastique (avant endommagement), mais pris comme étant la tangente à la boucle en début de déchargement (ou en début de rechargement). Nous l'avons noté E^{dd} . Les figures suivantes (Fig. III.11) montrent trois situations lors de l'ajustement de la même boucle d'hystérésis. Une première situation où τ est choisi beaucoup trop faible, une autre où τ est beaucoup trop fort, et une dernière où la valeur de τ est appropriée.

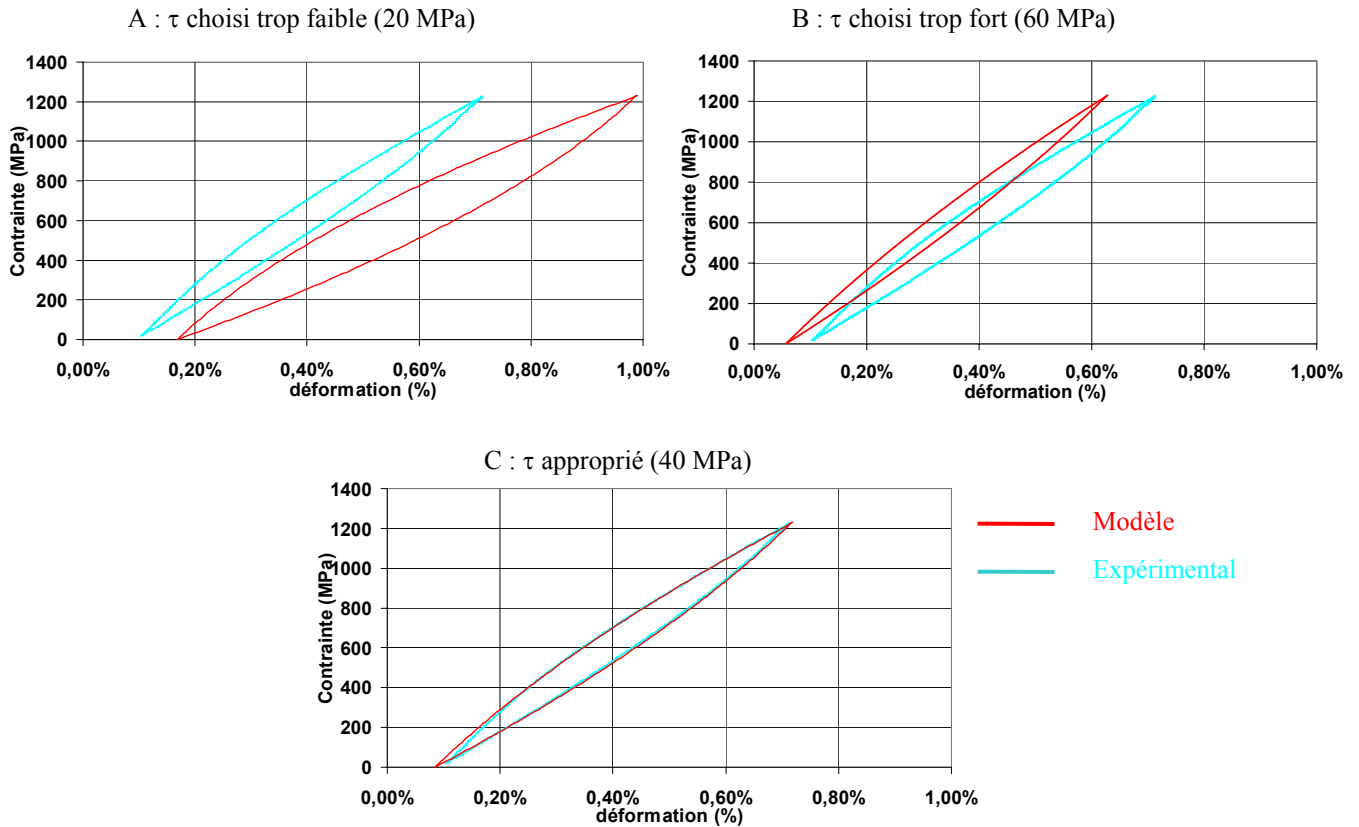


Figure III.11 : Modélisation d'une boucle expérimentale par la méthode ORRVF. Cas A : τ choisi trop faible. Cas B : τ choisi trop fort. Cas C : τ approprié.

Cette modélisation est faite pour chaque boucle d'hystérésis. Toutefois, d'une boucle à l'autre, de petites variations de τ sont rencontrées. Nous faisons néanmoins l'hypothèse que τ est constant. Un réajustement des courbes modèles est nécessaire. Il est donc utile de connaître l'influence des paramètres du modèle sur l'allure de l'enveloppe de la boucle.

- Influence des paramètres principaux
 - Influence de la fraction volumique de fibres V_f

Lors de l'essai, il y a fissuration matricielle, mais, également dans le cas de minicomposites, rupture d'un certain nombre de fibres, ce qui réduit en conséquence le pourcentage volumique de fibres, entraînant une diminution de la rigidité (diminution du module apparent), un élargissement important des boucles d'hystérésis, et une augmentation de la déformation résiduelle. Toutefois, si l'on applique la loi des mélanges, une diminution

de V_f provoque l'augmentation de E_c . Or, visiblement, lors des expériences, nous voyons une variation importante de E^{dd} qui ne peut pas être attribuée qu'à la seule variation de V_f . Par conséquent, nous considérerons V_f et E^{dd} comme deux paramètres indépendants dans le modèle.

- Influence du module E^{dd} (loi des mélanges non appliquée)

Une réduction de E^{dd} entraîne une diminution du module d'élasticité apparent, un élargissement des boucles d'hystérésis et une augmentation de la déformation résiduelle. Ce module est déterminé en prenant la tangente à la boucle en début de décharge ou en début de recharge.

- Influence de la distance interfissures matricielles d

Une diminution de la distance interfissures matricielles est caractéristique de la propagation de l'endommagement et contribue à la diminution progressive de la rigidité (diminution du module élastique apparent), à une augmentation de la déformation résiduelle ainsi qu'à l'ouverture des boucles d'hystérésis. C'est un paramètre expérimental sur lequel on ne joue pas dans le modèle.

- Influence des contraintes thermiques résiduelles σ_f^T

La modification de σ_f^T ne change pas la forme des boucles d'hystérésis, mais déplace ces boucles sur l'axe des déformations. Ainsi, si les fibres sont en compression axiale, la boucle est décalée vers des déformations plus fortes.

Dans ce travail, nous avons négligé l'effet des contraintes thermiques résiduelles, par mesure de simplification. De plus, S. Bertrand [BERT98] n'a pas obtenu de différences lors de ces mesures d'allongement entre fibre et matrice.

- Influence de la contrainte de décohésion interfaciale σ_f^D

Tant que l'on se trouve dans le cas où $\sigma_f^D < \sigma_f^{D*}$, l'évolution de σ_f^D ne modifie pas la forme des courbes mais les décale vers les déformations les plus faibles. Lorsque $\sigma_f^D > \sigma_f^{D*}$,

on observe une augmentation du module apparent ainsi qu'une diminution de l'ouverture des boucles.

Pratiquement, le réajustement ne peut s'effectuer qu'en modifiant la valeur de σ_f^D et celle de E^{dd} .

6.2.2. Dispositifs utilisés et mise en place des éprouvettes.

Pour cette caractérisation, nous avons utilisé une machine de traction MTS Synergie 400 (MTS, USA), pilotée par le logiciel Autotrac. Les micro et les minicomposites ont été testés avec des cellules de force de 10 N et de 2 kN respectivement. Une vitesse de déplacement de la traverse de 0,02 mm/min a été choisie dans les deux cas.

La fissuration du matériau a été suivie par émission acoustique. La chaîne acoustique est constituée d'un capteur de contact piézo-électrique type PZT, d'un préamplificateur (40 dB), d'un amplificateur à large bande (50 dB), d'un compteur d'événements à seuil de déclenchement, d'un oscilloscope pour suivre la fragmentation et d'une table traçante pour enregistrer les signaux. Nous avons employé deux graisses à vide différentes pour les deux types de composites pour assurer le contact entre l'éprouvette et le capteur acoustique (Pâte 70428 Silbione Silicones, Rhône-Poulenc Silicones, France, pour les microcomposites et Dow Corning High vacuum grease, USA, pour les minicomposites).

La mesure de l'allongement des minicomposites a été réalisée à l'aide d'un extensomètre MTS (modèle 634.11F-54, avec une distance entre les couteaux de 25 mm) fixé directement sur l'éprouvette. Cet équipement évite de tenir compte de la complaisance de l'appareil.

Comme pour les essais sur fibres, les microcomposites sont collés (Loctite 496, Loctite France) sur des bostons servant de cadres, qui sont coupés avant essais. La mesure des diamètres est également réalisée par interférométrie laser. Dans le cas des minicomposites, le montage est différent. Les extrémités des échantillons sont collées par une résine époxy (Résine 607, LamPlan France) dans des tubes en acier ; la distance entre les deux talons est de 4 cm, définissant la longueur de jauge. Les talons sont alors serrés à l'aide de mandrins sur la machine de traction.

Chapitre IV : Etude de la CVD pulsée de PyC et de la RCVD pulsée de TiC.

1. Rappels sur les différentes techniques CVD.....	77
1.1. Dépôt et infiltration chimique en phase vapeur.....	77
1.2. Les différentes variantes des méthodes CVD/CVI.....	78
1.2.1. Méthode I-CVD/I-CVI (Isobar/Isotherm-CVI).....	78
1.2.2. Méthode TG-ICVI (Thermal Gradient Isobaric CVI).....	78
1.2.3. Méthode F-ICVI (Forced-flow Isothermal CVI).....	78
1.2.4. Méthodes CVD assistées.....	79
1.2.5. Méthode dite de caléfaction.....	79
1.2.6. Méthode RCVD.....	80
1.2.7. Méthodes P-CVD.....	80
1.3. Les différents types de réacteurs.....	81
1.3.1. Réacteur à paroi froide.....	81
1.3.2. Réacteur à paroi chaude.....	81
2. Etude des principales étapes du processus de CVD.....	81
3. R-CVD : dépôt chimique en phase vapeur réactif.....	82
3.1. Généralités.....	82
3.2. RCVD de TiC_x	84
4. Le dépôt chimique en phase vapeur pulsé (P-CVD).....	84
4.1. Généralités sur la P-CVD.....	85
4.2. Etude bibliographique sur la P-CVD.....	87
5. Etude expérimentale.....	88
5.1. Dispositif expérimental de P-CVD et de P-RCVD.....	88
5.2. Etude de la cinétique de dépôt du PyC par P-CVD.....	89
5.3. Etude de la texture de dépôt de PyC par P-CVD.....	91
5.3.1. Etude par microscopie optique et par MEB.....	91
5.3.2. Etude par spectrométrie Raman.....	96
5.4. Conclusions.....	97
6. Etude de la RCVD pulsée du carbure de titane.....	98
6.1. Rappels bibliographiques sur la RCVD de TiC.....	98
6.2. Etude expérimentale de la P-RCVD de TiC_x	99
6.2.1. Etude de la cinétique de dépôt.....	99
6.2.2. Effet de la température sur la croissance de TiC_x par P-RCVD.....	101
6.2.3. Effet du temps de réaction t_r sur le dépôt de TiC P-RCVD.....	101
6.3. Caractérisation des couches de TiC_x	102
7. Conclusions.....	104

Chapitre IV : Etude de la CVD pulsée de PyC et de la RCVD pulsée de TiC.

Nous allons, dans ce chapitre, après avoir donné quelques repères sur les différentes techniques CVD existantes, étudier la croissance du pyrocarbone par une technique dite de CVD pulsée, ainsi que la croissance du carbure de titane par RCVD pulsée.

1. Rappels sur les différentes techniques CVD.

1.1. Dépôt et infiltration chimique en phase vapeur.

Cette méthode fut développée principalement pour le traitement de surface d'outils de coupe (dépôts de TiC, TiN, TiCN, Al₂O₃) et dans le domaine de la micro-électronique. De nos jours, elle est couramment utilisée dans l'industrie pour la réalisation de revêtements protecteurs en surface de fibres ou pour l'infiltration de préformes fibreuses complexes par une matrice céramique. Plusieurs variantes ont été proposées pour améliorer la qualité du dépôt et sa vitesse de formation.

Le principal avantage de la technique est d'utiliser des températures bien inférieures aux températures de décomposition des céramiques à déposer. De plus, aucune pression n'est appliquée au système, ce qui permet de garder l'intégrité du renfort lors du traitement, contrairement aux voies classiques de frittage. Par conséquent, les propriétés initiales du renfort sont conservées, et donc les propriétés mécaniques du composite final aussi.

Dans le cas d'une infiltration d'une préforme fibreuse complexe (on utilise alors le vocable de CVI), il faut favoriser la diffusion des espèces réactives gazeuses au plus profond du réseau poreux. Le dépôt de surface est à éviter puisqu'il conduirait à une obturation de la porosité de surface et une densification incomplète. Un choix judicieux des paramètres expérimentaux permet de favoriser l'infiltration à cœur aux dépens du dépôt de surface. Généralement, ces conditions optimales sont obtenues en diminuant la température et la pression ; on favorise ainsi le transfert de masse des espèces de la phase gazeuse mais au détriment de la vitesse de dépôt. Dans le cas d'un dépôt sur un substrat plan ou sur une fibre, le choix des conditions de la CVD est moins critique, mais il influence grandement la morphologie du dépôt (microstructure, texture, ...).

Nous allons tout d'abord présenter succinctement les différentes variantes des méthodes CVD/CVI qu'il est fréquent de rencontrer aujourd'hui.

1.2. Les différentes variantes des méthodes CVD/CVI.

1.2.1. Méthode I-CVD/I-CVI (Isobar/Isotherm-CVI).

Cette méthode est la plus utilisée aujourd'hui pour l'élaboration et l'infiltration de la matrice dans les CMCs. Dans ce procédé, la température et la pression sont maintenues constantes. Il est possible de réaliser dans les fours industriels la densification d'un nombre important de préformes de géométrie complexe. Cependant, on constate toujours un gradient de densification dans les préformes. Pour diminuer la porosité interne, des opérations de dépôt sont alternées avec des opérations d'écroûtage, ce qui permet de rouvrir la porosité externe et de favoriser la pénétration des espèces gazeuses au cœur du matériau.

1.2.2. Méthode TG-ICVI (Thermal Gradient Isobaric CVI).

Afin de pallier le principal défaut du procédé I-CVI, un gradient de température est appliqué à la préforme (généralement le cœur est plus chaud que la surface). Les précurseurs gazeux sont introduits en zone froide de la préforme et vont diffuser jusqu'à la partie chaude pour y réagir. Le front de dépôt évolue en cours de cycle, la densification modifiant progressivement le gradient de température. Toutefois, la géométrie de la pièce à densifier doit être simple et compatible avec cette technique. Il n'est pas non plus aisé de densifier un grand nombre de préformes simultanément par cette technique.

1.2.3. Méthode F-ICVI (Forced-flow Isothermal CVI).

Cette méthode dérive de l'I-CVI. Son objectif principal est de diminuer considérablement les durées d'infiltration. Un gradient de pression est appliqué dans la préforme maintenue à température constante. Physiquement, le transfert de masse par diffusion des espèces gazeuses est remplacé par un transfert de masse par convection forcée beaucoup plus rapide, ce qui réduit considérablement les temps de traitement. Toutefois, la création d'un gradient de pression entre l'entrée de la préforme et sa sortie force les espèces

gazeuses à traverser de part en part la préforme. Cette phase gazeuse va s'appauvrir entre l'entrée et la sortie, créant inévitablement un gradient de densification. De plus, il est impossible de densifier plus d'une préforme à la fois et les géométries complexes ne sont pas correctement infiltrées. Pour améliorer les TG-ICVI et F-ICVI, un autre procédé que nous ne présenterons pas plus en détail, a été développé : la TG-FCVI. Dans cette technique, on constate une meilleure homogénéité de la densification tout en minimisant les temps de traitement. Toutefois, ce procédé n'a pas résolu les problèmes de manque de flexibilité inhérents aux techniques parentes.

1.2.4. Méthodes CVD assistées.

Il convient également de citer les différentes variantes combinant la CVD/CVI avec les plasmas (PA-CVD : Plasma-Assisted CVD). Ces méthodes permettent généralement des dépôts à basse température (de 200 à 500°C typiquement).

D'autres assistances existent mais restent encore à l'état de curiosité de laboratoire. Citons par exemple la CVD assistée par une source de chaleur pulsée, ainsi que l'assistance micro-ondes. Cette dernière est vouée à un avenir prometteur, puisqu'elle repose sur la création d'un gradient de température entre le cœur et la surface de l'échantillon, le cœur étant le plus chaud. La densification est progressive, avec un front de densification avançant du cœur vers les bords. Des préformes et des pièces de géométries complexes peuvent ainsi être densifiées par cette technique, permettant également de traiter plus d'une pièce simultanément.

1.2.5. Méthode dite de caléfaction.

Reprenant l'idée de gradient thermique, cette méthode (dite de densification rapide ou Kalamazoo ou encore « film boiling ») repose sur la décomposition thermique d'un précurseur liquide. La préforme est chauffée par induction, le suscepteur étant placé au cœur de la préforme. L'ensemble est plongé dans le précurseur liquide (imprégnation) puis la température du four est augmentée. Le centre de la préforme est porté à haute température tandis que la surface est à la température d'ébullition du liquide. Le précurseur est volatilisé et le dépôt est réalisé en zone chaude par craquage des volatils : la densification commence donc par le centre de la pièce, le front chaud se déplace vers l'extérieur. Ce procédé rapide ne

s'adapte qu'à la densification de matériaux cylindriques ou plans ; il nécessite qu'un précurseur liquide de la céramique soit disponible.

1.2.6. Méthode RCVD.

La méthode de RCVD ou CVD réactive, que nous verrons plus en détail dans les paragraphes suivants, est une technique développée au laboratoire, qui repose sur une réaction hétérogène gaz-solide : l'un des éléments constitutifs du dépôt est apporté par le substrat, l'autre étant amené traditionnellement par la voie gazeuse. La croissance du dépôt met en jeu des phénomènes de diffusion à l'état solide, ce qui est propice à l'adhésion dépôt-substrat. Toutefois, cette technique est réservée à l'élaboration de couches très minces.

1.2.7. Méthodes P-CVD.

La méthode dite P-CVD (Pulsed CVD ou Pressure-pulsed CVD) est relativement récente. Elle repose sur des cycles de pression de courtes durées : introduction de précurseurs gazeux dans un réacteur sous vide, phase de réaction, puis évacuation des gaz. Elle se distingue des méthodes précédentes par le fait que le dépôt est réalisé en système fermé et en présence d'un mélange gazeux réactif exempt pratiquement des produits de réaction. La durée de réaction étant de l'ordre de la seconde, il est possible d'obtenir des couches très fines d'épaisseur parfaitement définies.

Le procédé P-CVD constitue la technique employée dans ce travail pour l'élaboration des couches de carbone pyrolytique. Nous avons repris cette idée de cycles de pression pour l'élaboration des couches de carbure de titane et nous avons développé un procédé original que nous avons appelé P-RCVD. Ces deux variantes P-CVD et P-RCVD seront décrites de façon plus approfondie aux paragraphes 5 et 6.

1.3. Les différents types de réacteurs.

Deux types de réacteurs sont utilisés : l'un à paroi froide et l'autre à paroi chaude. Ils présentent chacun des avantages et des inconvénients.

1.3.1. Réacteur à paroi froide.

Dans ce dispositif, seul le substrat est porté en température, ce qui limite les dépôts sur les parois du réacteur et les risques de bouchage des canalisations de gaz. D'importants gradients de température et d'espèces chimiques sont générés au sein de la phase gazeuse et le contrôle de sa composition à proximité du substrat est délicat.

1.3.2. Réacteur à paroi chaude.

Ce type de réacteur présente l'avantage, par rapport au précédent, de rendre la phase gazeuse plus homogène puisqu'une zone quasi-isotherme entoure le substrat. Cependant, la température maximale de dépôt est limitée à la tenue des parois du réacteur. L'utilisation d'un tel réacteur occasionne un dépôt important et parasite sur ses parois internes, et par conséquent induit inévitablement une consommation accrue de gaz réactifs.

2. Etude des principales étapes du processus de CVD.

La croissance d'un dépôt par CVD met en jeu une série de processus. Dans un premier temps, les molécules gazeuses réactives sont amenées par convection forcée, après introduction de celles-ci dans le réacteur, jusqu'à la zone chaude du réacteur. La phase gazeuse est alors portée en température, pouvant provoquer des réactions chimiques en phase homogène entre les différentes espèces gazeuses présentes. Cette phase gazeuse ainsi chauffée (et éventuellement modifiée par les réactions homogènes) est amenée par diffusion à la surface du substrat. Il en découle une suite de réactions chimiques entre la phase gazeuse et le substrat, principalement l'adsorption des espèces réactives, les réactions de surface (entre espèces adsorbées, entre espèces adsorbées et le substrat, entre les espèces adsorbées et la phase gazeuse,...) et la désorption des espèces (en particulier les produits de réaction). Les espèces produites lors de la réaction mais aussi les espèces n'ayant pas réagi sont conduites

par diffusion en dehors de la zone réactionnelle, puis par convection forcée vers la sortie du réacteur.

Ces étapes étant successives, la plus lente constitue alors l'étape limitante qui détermine la cinétique globale du dépôt. Ainsi, la croissance peut être contrôlée par les processus physiques (transferts de matière) ou par les processus chimiques (réactions). Dans le premier cas, on parle de régime diffusionnel et dans le second, de régime réactionnel ou régime chimique.

Lorsque l'on souhaite une bonne infiltration d'un substrat poreux, on cherche principalement à diminuer les réactions de surface. On se place ainsi en régime diffusionnel, dont les conditions d'obtention ont déjà été évoquées plus haut, à savoir une température et une pression faibles. Ainsi, les espèces réactives ont le temps de diffuser au cœur de la porosité avant de réagir.

3. R-CVD : dépôt chimique en phase vapeur réactif.

3.1. Généralités.

En fait, cette technique est plus une méthode de modification de surface qu'une véritable méthode de dépôt. Elle repose sur la réaction entre le substrat et la phase gazeuse. Seule une partie des éléments constitutifs du dépôt est apportée par la phase gazeuse, l'autre partie provenant du substrat lui-même ; il est possible de former des carbures sur un substrat carboné ou des borures sur un substrat de bore [VINC89a, 86b]. Cette technique met en jeu des phénomènes de diffusion à l'état solide, l'élément du substrat ayant à diffuser en direction de la surface au travers de la couche déposée pour permettre la croissance du dépôt. Le mécanisme reprend les grands processus déjà mentionnés pour la CVD, mais en joignant dans l'étape réactionnelle une étape de diffusion. Le schéma présenté à la figure IV.1 regroupe ces différentes étapes dans le cas de la formation d'une couche de TiC_x sur un substrat de carbone à partir du mélange $TiCl_4/H_2$.

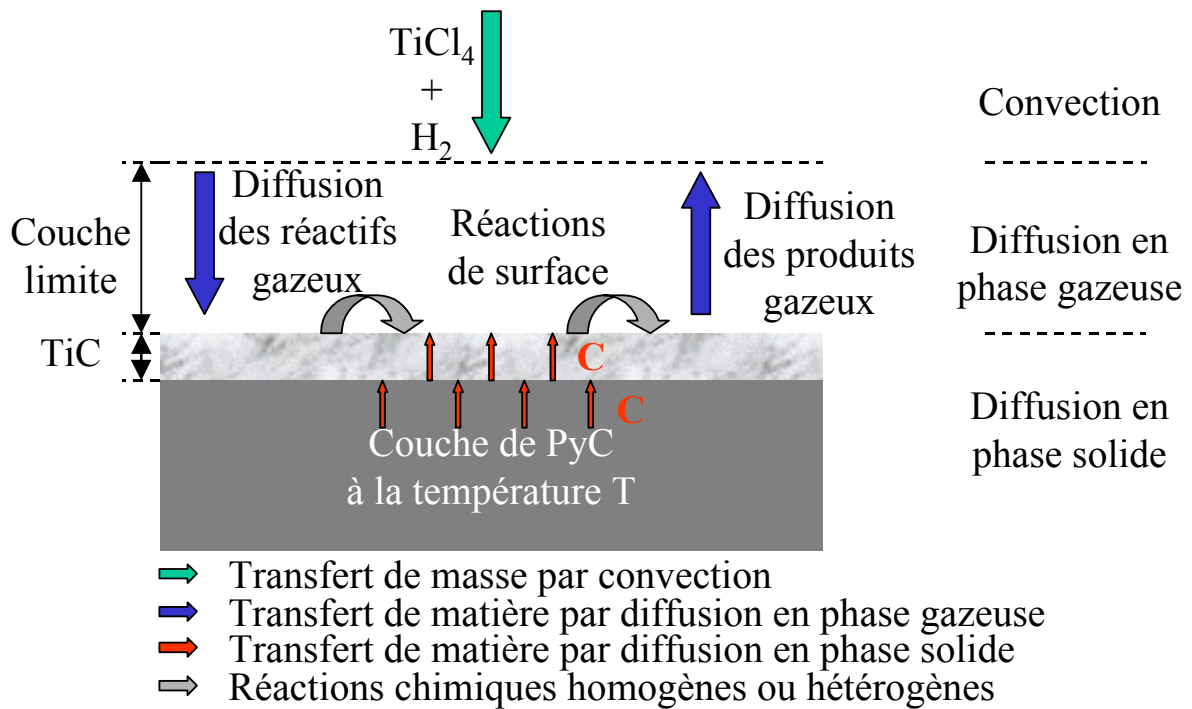


Figure IV.1 : Schéma de principe de la RCVD de TiC_x .

En principe, du fait du processus de diffusion, une forte adhésion entre le substrat et la couche superficielle est attendue. Ceci permet d'élaborer des revêtements fins, adhérents, homogènes et permet également une bonne infiltration, la phase gazeuse réagissant avec le moindre endroit du substrat non recouvert du dépôt. Cependant, dans le cas d'une forte diffusion non compensée de l'espèce solide du substrat vers le dépôt, un effet dit « Kirkendall », reposant sur la création de vides à l'interface substrat/dépôt, peut apparaître [ADDA66, VAND01]. Cette apparition de vide peut diminuer l'adhérence du dépôt sur le substrat. Cette technique de RCVD est complexe : en fonction de son épaisseur, une couche peut être fortement ou faiblement adhérente au substrat.

Dans le cas du traitement d'un film mince de carbone, il est possible de consommer partiellement ou totalement ce substrat. Ce dernier point a retenu toute notre attention dans ce travail puisqu'il est à l'origine de la conception de nos interphases.

Toutefois, cette technique n'est valable que dans certains cas. Il faut en effet que la diffusion que nous avons évoquée soit possible, ce qui n'est pas toujours le cas ou à des vitesses bien trop lentes pour envisager l'utilisation d'une telle technique. Par exemple,

l'élaboration d'une couche de SiC [PONT87] à partir d'une phase gazeuse constituée de SiCl₄ et de H₂ sur un substrat de carbone n'est pas envisageable si on désire des couches épaisses (supérieures au micromètre), la diffusion du carbone au travers de SiC est en effet très lente.

3.2. RCVD de TiC_x.

La RCVD appliquée à la croissance de carbure de titane TiC_x à partir d'un substrat de carbone et d'une phase gazeuse constituée de TiCl₄/H₂ a déjà été bien étudiée au laboratoire par Vincent *et al.*. Ils ont montré que ce type de technique conduisait à une couche de carbure de titane à gradient de stœchiométrie pouvant aller de TiC_{0,98} à TiC_{0,5}. Une étude thermodynamique prévisionnelle du système TiCl₄-H₂-C(graphite) basée sur la méthode des sous-réseaux [VINC89a, VINC89b] a été réalisée. Elle a permis de définir les domaines favorables à la croissance de TiC_x de différentes stœchiométries en jouant sur les conditions opératoires de la RCVD. Ces calculs sont valables pour un système à la pression atmosphérique. Ils ont été confirmés par l'expérience : la mise en évidence du gradient de stœchiométrie du carbure de titane dans une couche épaisse sur substrats plans a été réalisée par microsonde électronique (MASE). Ce procédé a été appliqué au revêtement protecteur sur fibres de carbone en vue de leur insertion au sein de composites à matrice métallique [VIAL90]. Un suivi des propriétés mécaniques des fibres revêtues TiC_x a montré que l'épaisseur du carbure devait être inférieure à 0,1 μm [BOUI97].

4. Le dépôt chimique en phase vapeur pulsé (P-CVD).

Le processus de transport des produits de réaction (et des espèces n'ayant pas réagi) constitue souvent l'étape la plus critique dans un processus de dépôt. Effectivement, ces espèces, comme les halogénures d'hydrogène dans le cas d'un dépôt de TiC à partir de TiCl₄/H₂, agissent en tant qu'inhibiteurs de réaction. Bien souvent, en CVD, il se forme plus d'espèces gazeuses qu'il ne s'en consomme, ce qui peut empêcher les gaz réactifs de pénétrer la porosité ou d'atteindre la surface de dépôt. Il est donc intéressant d'optimiser cette étape d'évacuation des espèces inhibitrices pour augmenter le rendement de cette technique et la qualité d'infiltration. Cette optimisation a conduit à l'apparition de la CVD pulsée (P-CVD).

4.1. Généralités sur la P-CVD.

Par opposition aux techniques de CVD classiques (où les paramètres restent constants durant le dépôt), la P-CVD repose sur la succession de cycles (que nous appellerons pulses) constitués principalement de trois étapes, où un seul paramètre évolue au cours du temps. Bien qu'il soit envisageable de faire évoluer n'importe quel paramètre, comme la température ou le rapport d'espèces gazeuses réactives, seule la pression est facile à faire varier instantanément au sein du réacteur, passant de quelques pascals (vide primaire) à quelques dizaines de kilopascals.

Un pulse (ou cycle) est constitué de trois phases ou étapes, représentées schématiquement à la figure IV.2.

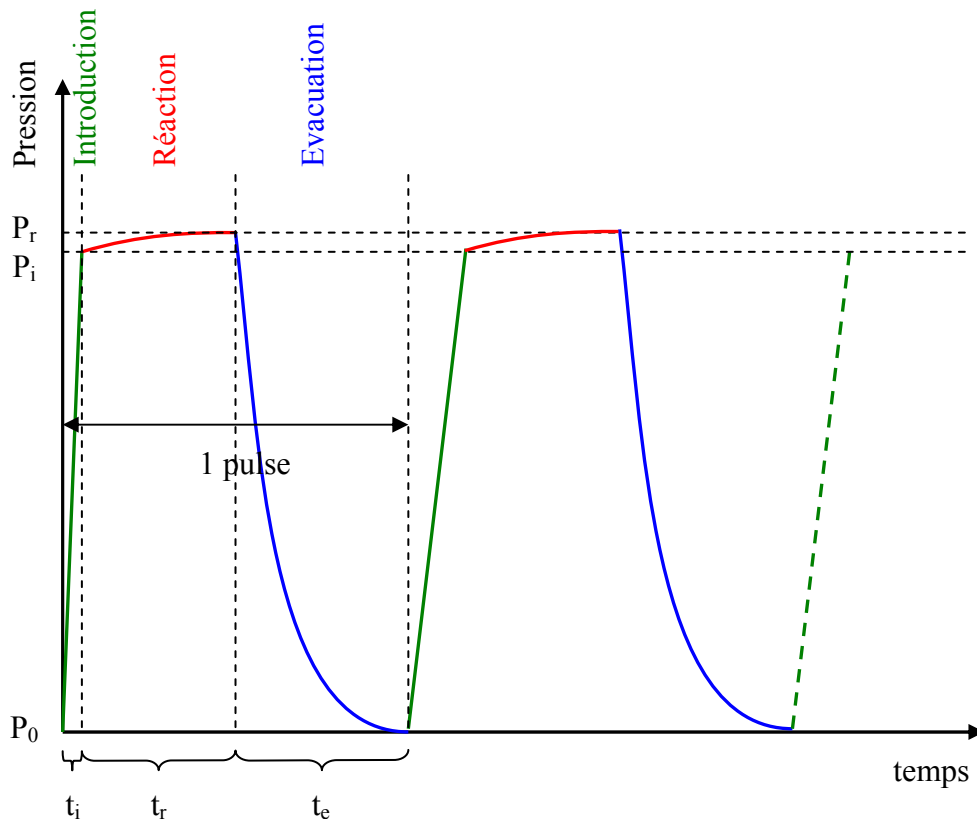


Figure IV.2 : Représentation schématique d'un pulse.

Les trois étapes constitutives d'un pulse.

La première étape est l'introduction des espèces gazeuses dans le réacteur initialement sous vide primaire. Cette étape est caractérisée par un temps d'introduction, que nous noterons t_i , des gaz réactifs. Ce temps est très court, typiquement de l'ordre de quelques dixièmes de seconde. Les gaz réactifs sont généralement stockés sous pression dans des réservoirs en amont du réacteur, avant d'être injectés simultanément ou successivement.

La seconde phase, dont la durée est variable, constitue l'étape de dépôt proprement dite. Elle est caractérisée par un temps de réaction, noté t_r , allant de quelques dixièmes de seconde à plusieurs dizaines de secondes. On parle aussi de temps de résidence. Cette durée est fixée par l'opérateur en fonction de la qualité du dépôt et de l'infiltration (le cas échéant) souhaitée. Pendant toute cette étape, il faut considérer le réacteur comme un vase clos où seule la pression est amenée à évoluer, ainsi que la concentration de chaque espèce. Ce point est très intéressant dans le cas d'une modélisation thermodynamique du système, puisqu'au contraire d'une CVD classique où la phase gazeuse est sans cesse renouvelée, la CVD pulsée est assimilée à une réaction à volume constant. Il faut également noter que l'injection brutale de gaz sur un substrat chauffé peut engendrer des modifications de la température du substrat et de son environnement. Pendant la phase de réaction, cette température peut revenir à sa consigne initiale, mais la réaction s'effectuera alors avec une température non constante au cours du temps de réaction.

La dernière étape est celle de l'évacuation de la phase gazeuse contenue dans le réacteur. Cette étape est également caractérisée par une durée, notée t_e , qui doit être volontairement la plus courte possible (typiquement quelques secondes), puisqu'aucune réaction n'a a priori lieu lors de cette phase. Cette durée est généralement dictée par les capacités de pompage du dispositif. Il est possible d'améliorer ces capacités en ajoutant une « réserve de vide » appropriée au dispositif d'évacuation.

L'introduction instantanée des gaz réactifs sous pression favorise l'homogénéité de la phase gazeuse dans l'ensemble de la zone quasi isotherme. Ceci devrait conduire à un dépôt homogène en épaisseur, en microstructure, ainsi qu'en composition chimique. Lors d'une infiltration en mode pulsé, cette technique permet un gain de temps appréciable, la phase gazeuse contenue dans les pores étant sans cesse renouvelée.

Il est cependant encore difficile d'envisager son utilisation industrielle, compte tenu des volumes de réacteurs utilisés. Même si quelques tentatives ont vu le jour, l'évacuation d'un réacteur de taille industrielle dans des temps corrects reste encore un véritable défi technologique.

4.2. Etude bibliographique sur la P-CVD.

Chronologiquement, le premier article publié sur la technique de CVD pulsée provient de Beatty *et al.* [BEAT70] qui traite de la P-CVI du pyrocarbone à partir du 1,3-butadiène au sein d'un substrat de carbone poreux. Il en ressort que la qualité de l'infiltration est fortement dépendante de la température et de la dispersion de la taille des pores. Des dépôts de tungstène ont été réalisés par Bryant [BRYA76] sur des mandrins de cuivre. L'intérêt souligné par l'auteur de cette technique est la possibilité d'évacuer le réacteur et de renouveler la phase gazeuse (WF_6/H_2), ce qui permet d'avoir en moyenne des concentrations constantes en espèces gazeuses réactives dans l'environnement du substrat.

Sugiyama *et al.* [SUGI87-89-90, ITOH92, OHZA97] ont publié depuis 1987 de nombreux articles sur la P-CVI. L'axe de recherche principal de cette équipe était l'étude de l'infiltration de préformes de carbone par du carbure de silicium ou du nitrure de titane. Une étude plus exotique a concerné l'infiltration de poudres compactées de Si_3N_4 par du BN [SUGI88]. Dans ces travaux, il est mis en avant l'influence du temps de résidence et sa dépendance avec la température et la pression. Les auteurs ont montré en particulier qu'à température élevée, les réactions de surface étant fortement activées épuisaient très rapidement la phase gazeuse. Dans ces conditions, l'influence du temps de réaction sur la prise de masse des préformes est faible. Avec une température moindre, les réactions de surface étant moins activées, l'épuisement de la phase gazeuse est moindre, ce qui se traduit par une augmentation de la prise de masse avec t_r . Lorsque la phase est épuisée, cette prise de masse reste constante quelle que soit la durée de réaction (t_r suffisamment long). La comparaison menée par les auteurs entre la CVI et la P-CVI indique une meilleure qualité d'infiltration avec cette dernière technique.

Dupel [DUPE93, 94a, 94b, 95a, 95b] a étudié le dépôt de pyrocarbone par P-CVI au sein de pores modèles. Il s'est attaché à la description des phénomènes physico-chimiques mis en jeu ainsi qu'à l'étude des paramètres influents. Il en ressort que le temps de réaction t_r joue

un rôle majeur sur la qualité du dépôt de pyrocarbone, qualité qu'il relie au degré de maturation de la phase gazeuse, que l'on détaillera plus loin.

Récemment, Naslain *et al.* [NASL01] ont publié un article général sur la réalisation de CMCs par des méthodes pulsées. Il ressort qu'il est possible de réaliser avec une très bonne qualité des interphases d'architectures complexes constituées d'une alternance de couches de différentes natures au sein de minicomposites. Cet article regroupe les résultats obtenus par Bertrant [BERT98, BERT01], Heurtevent [HEUR96], Dupel [DUPE95] et Lamouroux [LAMO99a, 99b].

5. Etude expérimentale.

Nous avons mené cette étude sur des substrats plans (Ellor 10) et sur des mèches de carbone FT500, qui sont très graphitées. Ces deux types de substrats de carbone ont été choisis l'un, dans le but de réaliser des dépôts épais donc facilement caractérisables et l'autre dans le but de vérifier les possibilités de la méthode pour infiltrer une mèche.

5.1. Dispositif expérimental de P-CVD et de P-RCVD.

Le schéma général du dispositif est présenté à la figure IV.3.

Le réacteur est constitué d'un tube de silice de 20 cm de longueur et de 2,3 cm de diamètre. Le chauffage d'un creuset en graphite est réalisé par induction, les spires étant placées à l'extérieur du réacteur. L'introduction des gaz est assurée par des vannes pneumatiques pilotées par un automate. Un réservoir tampon est placé en amont du réacteur afin de disposer d'une quantité de gaz suffisante à l'établissement de la pression de travail au sein du réacteur. Les dépôts de pyrocarbone sont effectués à partir d'un mélange propane/argon ($[C_3H_8]/[Ar] = 1/4$) et ceux de TiC à partir du mélange $TiCl_4/H_2$, l'hydrogène barbotant dans le $TiCl_4$. Le débit de $TiCl_4$ est fixé à l'aide de celui du gaz vecteur ($Q_{H_2} = 150$ sccm, sccm : $cm^3 \cdot min^{-1}$ dans les conditions standard, $25^\circ C$ sous 1 atm) dans le barboteur, de la pression de vapeur saturante de $TiCl_4$ à la température du barboteur ($1,653 \cdot 10^{-2}$ atm à $25^\circ C$, soit 1674,5 Pa) et de la pression totale dans les lignes de distribution (pression atmosphérique). Dans nos conditions, le rapport $R = [H_2]/[TiCl_4]$ vaut 59,6. La ligne

d'argon permet une éventuelle dilution des réactifs et une purge du réacteur. Le groupe d'évacuation est constitué d'une pompe primaire couplée à une réserve de vide.

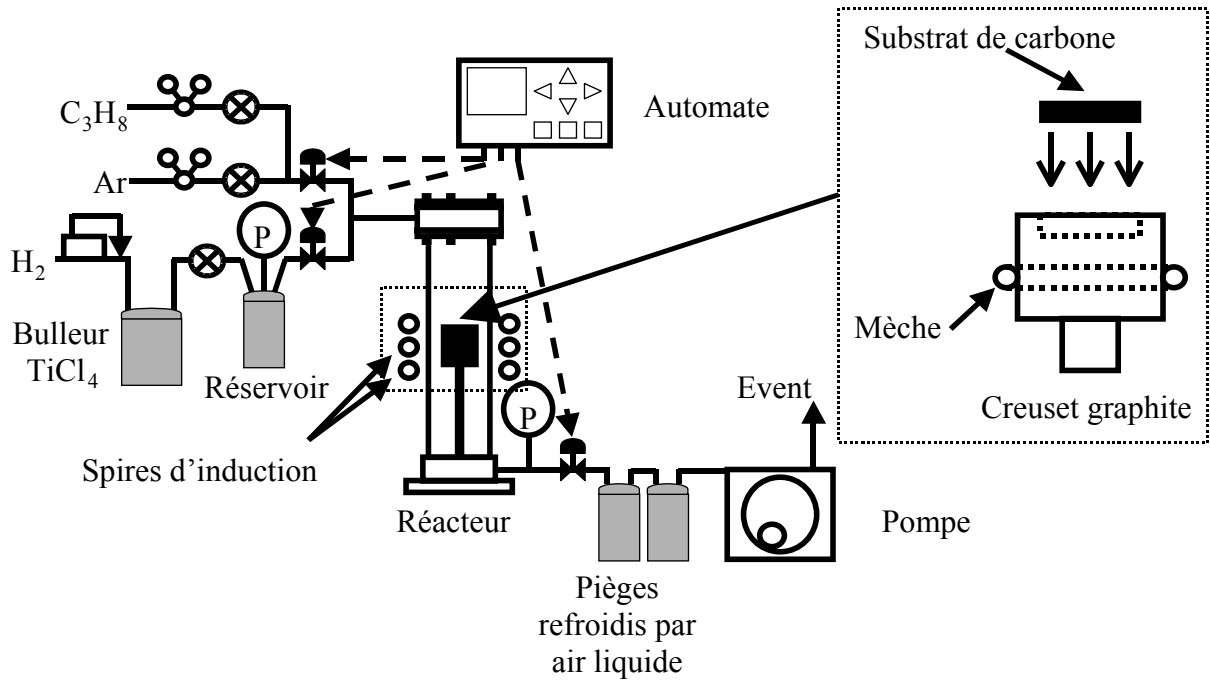


Figure IV.3 : Dispositif expérimental utilisé pour la P-CVD de PyC et la P-RCVD de TiC_x sur substrats de carbone.

La mesure de la pression de la chambre de dépôt est effectuée par un capteur de pression électronique (Keller, modèle PAA-21) et la température est suivie par pyrométrie optique. L'inconvénient majeur de la pyrométrie réside dans le fait que la mesure est rapidement faussée par un dépôt qui se forme sur les parois du réacteur. Aussi, pour pallier ce problème, nous avons étalonné la température du creuset par rapport à la puissance délivrée par le générateur.

5.2. Etude de la cinétique de dépôt du PyC par P-CVD.

L'étude cinétique a été réalisée sur les substrats massifs de carbone. Ils ont été obtenus à partir des cylindres, fournis par la Société Carbone Lorraine, que nous avons tout d'abord découpés sous forme de pastilles ($\varnothing = 10$ mm, $e = 1$ mm) puis polis mécaniquement et nettoyés aux ultrasons. Cette étude a été effectuée avec trois températures (1050, 1100 et

1150°C), une pression de 2,5 kPa et un temps de réaction t_r de 5 s. Les épaisseurs des dépôts ont été mesurées par microscopie électronique à balayage sur des sections d'échantillons après enrobage dans une résine de polissage.

Sur la figure IV.4, nous présentons les épaisseurs obtenues pour les différentes températures en fonction du nombre de pulses effectués (n_p^{PyC}). Il est possible de relier les vitesses de dépôt aux températures et d'obtenir une énergie d'activation apparente en utilisant une loi de type Arrhénius ($V=V_0\exp(-E_a/RT)$). La figure IV.5 représente le diagramme d'Arrhénius correspondant. L'énergie d'activation déterminée à partir de la pente du diagramme est de 470 kJ/mol.

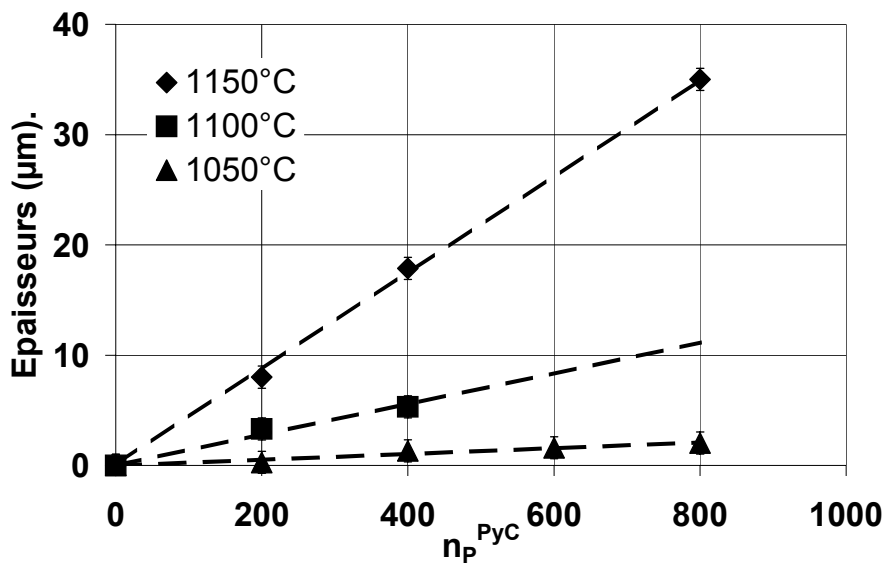


Figure IV.4 : Epaisseurs de dépôt de PyC en fonction du nombre de pulses de propane n_p^{PyC} et de la température.

Pour chaque température, les résultats montrent que la variation de l'épaisseur de PyC varie linéairement avec le nombre de pulses de propane. Nous avons obtenu les vitesses de dépôt moyennes suivantes :

T en °C	1050	1100	1150
e (nm/pulse)	3	14	48

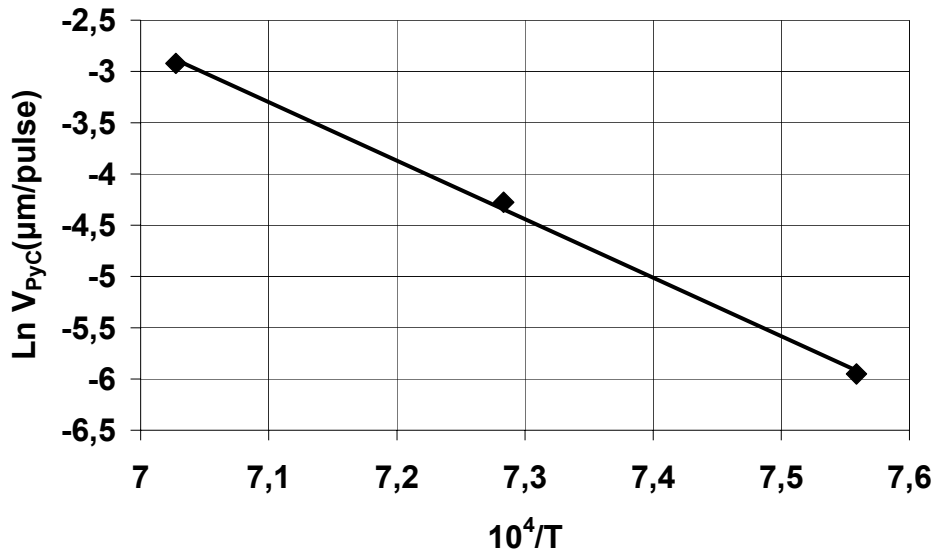


Figure IV.5 : Diagramme d'Arrhénius correspondant au dépôt de PyC par P-CVD.

$E_a = 470$ kJ/mol. V_{PyC} : vitesse de croissance du PyC en $\mu\text{m/pulse}$.

Le diagramme d'Arrhénius montre une évolution linéaire du logarithme des vitesses de croissance en fonction de l'inverse de la température, ce qui signifie que le phénomène de dépôt est thermiquement activé.

5.3. Etude de la texture de dépôt de PyC par P-CVD.

Cette étude a été faite par microscopie (optique et électronique) et par spectrométrie Raman.

5.3.1. Etude par microscopie optique et par MEB.

5.3.1.1. Effet de la température.

La texture des dépôts PyC a été observée par microscopie optique et électronique à balayage, sur des sections d'échantillons non polis.

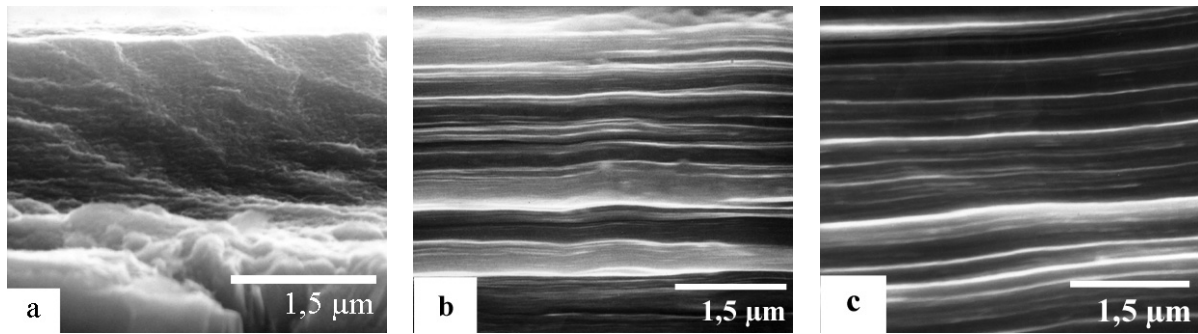


Figure IV.6 : Images MEB de surface de rupture de couches de PyC sur substrats plans, déposées à : a : 1050 °C, b : 1100 °C, c : 1150 °C.

Ces images MEB semblent prouver que lorsque la température augmente pour P et t_r constants, l'organisation texturale des couches de PyC est améliorée. Effectivement, à 1050°C, le dépôt apparaît isotrope. Par contre dès 1100°C, des strates, parallèles à la surface du substrat, sont visibles très nettement et traduisent l'anisotropie du matériau.

L'observation par microscopie optique des surfaces de dépôts montre également une évolution de la morphologie du PyC avec la température. A basse température, la surface est pratiquement lisse, par contre à 1150°C, la mise en évidence de germes est caractéristique d'une nucléation en phase gazeuse.

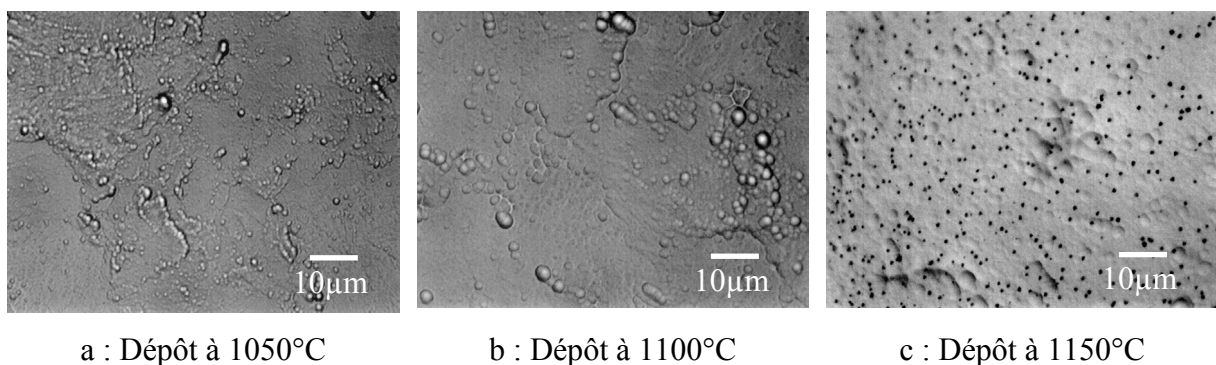
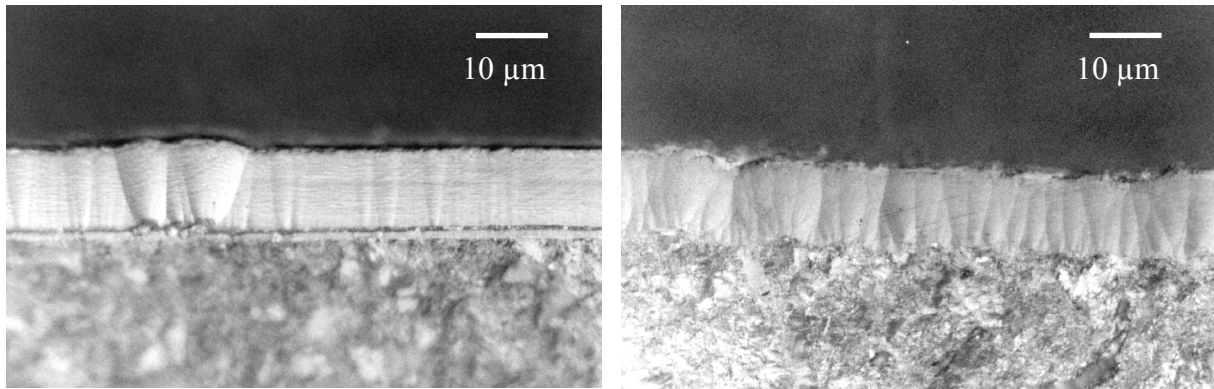


Figure IV.7 : Observation, par microscopie optique, de surfaces de dépôts PyC à différentes températures. Mise en évidence d'un phénomène de nucléation pour $T = 1150^\circ\text{C}$.

Ce processus de nucléation est également mis en évidence en observant les faciès de rupture des échantillons par microscopie optique (figure IV.8).



a : Echantillon après fracture, dépôt réalisé à 1100°C. b : Echantillon après fracture, dépôt réalisé à 1150°C.

Figure IV.8 : Observation par microscopie optique de sections après fracture de dépôts de pyrocarbone élaborés à 1100 et 1150°C.

La croissance du dépôt avec des cônes de croissance est caractéristique d'un PyC de type laminaire. Ces cônes sont nombreux et très perturbés dans le cas d'un carbone élaboré à 1150°C. En cas de nucléation en phase gazeuse, des particules solides sont formées dans la phase gazeuse et viennent se déposer à la surface ; elles créent des germes qui constituent des points d'amorçage de cônes de croissance.

5.3.1.2. Effet de la pression.

Nous avons observé, par microscopie optique, un échantillon en surface dont la couche de carbone pyrolytique avait été élaborée à 1100°C sous une pression double, soit 5 kPa. La figure IV.9 représente une partie de cette surface, avec un gros nodule dû à la nucléation. Cette morphologie est rencontrée sur des dépôts élaborés à la température de 1150°C et sous 2,5 kPa. Par conséquent, l'augmentation de la pression n'est pas favorable au dépôt de pyrocarbone, elle a plutôt tendance à diminuer la température d'apparition de la nucléation.

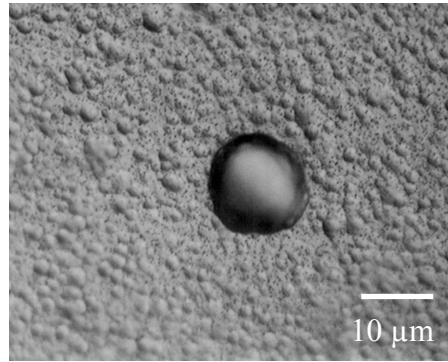


Figure IV.9 : Micrographie optique d'une surface de PyC élaborée à 1100°C sous 5 kPa, avec $t_r = 5$ s.

5.3.1.3. Effet du temps de réaction.

Dupel *et al.* [DUPE93, 94a, 94b] ont montré que le paramètre le plus influent dans la P-CVD du PyC était peut-être le temps de résidence de la phase gazeuse dans le réacteur. Pour vérifier ce résultat, nous avons réalisé un dépôt de PyC à 1100°C sous 2,5 kPa en utilisant un temps de réaction t_r deux fois plus court que précédemment, soit 2,5 s. L'image MEB du faciès de rupture de la couche obtenue montre une texture avec des strates bien visibles, mais toutefois beaucoup plus perturbées que celles élaborées avec $t_r = 5$ s. Plus le temps de réaction sera court, plus les strates seront perturbées, et plus l'anisotropie du pyrocarbone sera diminuée.

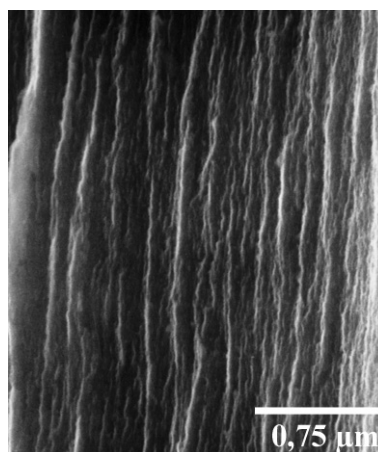
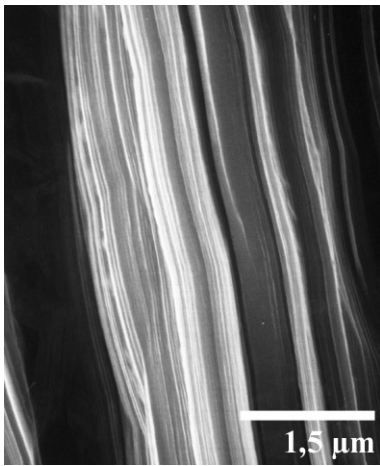


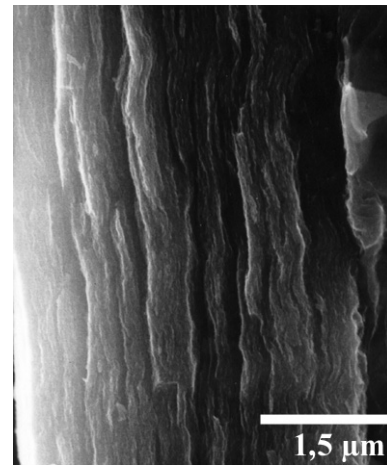
Figure IV.10 : Image MEB d'une couche de pyrocarbone en fracture pour un temps de réaction de 2,5 s.

5.3.1.4. Effet d'une dilution dans l'hydrogène ou l'argon.

Nous avons ici gardé la même pression partielle de propane (soit 2,5 kPa) ; gaz que nous avons dilué dans de l'hydrogène pour obtenir une pression totale de 10 kPa. La température a été fixée à 1100°C et t_r à 5 s. Nous avons également dilué le propane dans l'argon dans les mêmes proportions. Les dépôts ont ensuite été observés par MEB. Les figures IV.11a et IV.11b montrent les images caractéristiques des sections après fracture.



a : Mélange propane / argon



b : Mélange propane / hydrogène

Figure IV.11 : Micrographies MEB de sections après fracture de dépôts avec différents mélanges gazeux précurseurs. a : mélange propane / argon, b : mélange propane / hydrogène.

Cette caractérisation montre que la dilution du propane dans l'argon n'a pas changé la texture du dépôt. Par contre, la dilution dans l'hydrogène perturbe fortement la texture du dépôt PyC. Nous pouvons expliquer ce résultat en considérant que la structure du PyC obtenu par décomposition thermique d'un hydrocarbure dépend de la maturation de la phase gazeuse qui s'accompagne de réactions de déshydrogénation et de formation de molécules de plus en plus lourdes et insaturées. Ces dernières favorisent la formation de carbone texturé. En se plaçant sur le plan purement thermodynamique, on comprend que la présence d'hydrogène dans la phase gazeuse ne favorise pas le craquage et la déshydrogénation du précurseur.

5.3.2. Etude par spectrométrie Raman.

La spectrométrie Raman nous a permis, dans un certain nombre de cas, de suivre l'évolution de l'organisation des pyrocarbones élaborés en fonction des paramètres de la P-CVD. Les rapports I_{1360}/I_{1580} calculés à partir des intensités correspondantes mesurées sur les spectrogrammes ont été exploités à l'aide de l'abaque établi par Tuinstra [TUIN70] qui permet d'atteindre de façon semi-quantitative les valeurs de L_a (figure IV.12 et IV.13).

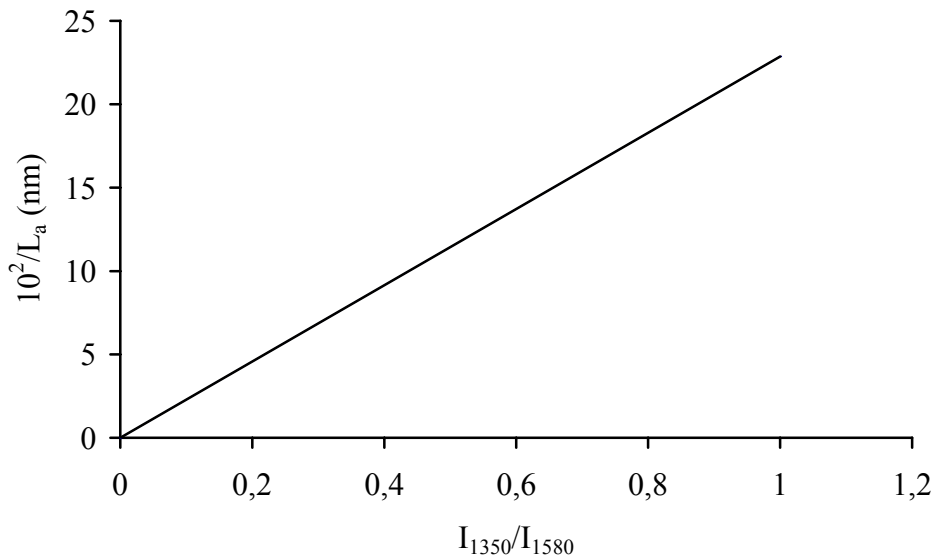


Figure IV.12 : Courbe de Tuinstra [TUIN70]. Relation entre les intensités Raman I_{1360}/I_{1580} et la dimension L_a des cristallites graphitiques.

La figure IV.13 illustre l'augmentation de la dimension L_a en fonction de la température ($P = 2,5$ kPa et $t_r = 5$ s), ce qui confirme nos conclusions tirées d'observations par microscopie.

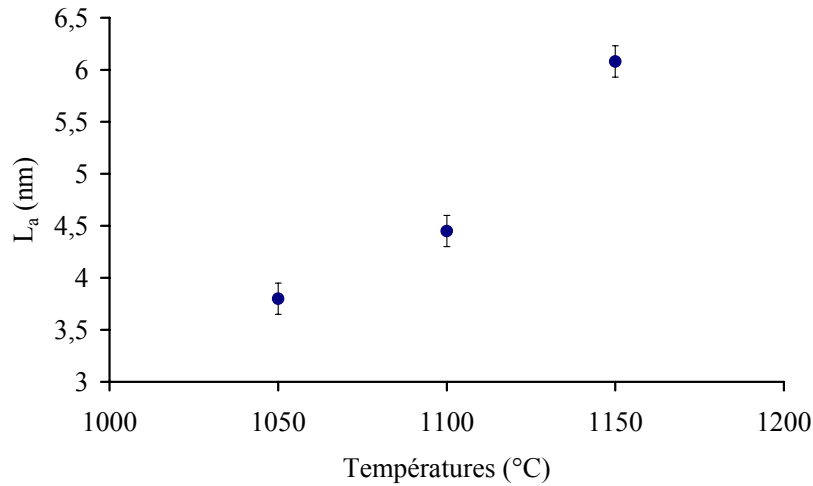


Figure IV.13 : Evolution de la dimension des cristallites graphitiques en fonction de la température.

5.4. Conclusions.

Les conditions du dépôt de pyrocarbone par P-CVD ont été étudiées à des températures égales et supérieures à 1050°C, soit supérieures à celles signalées dans la littérature. Nous avons choisi ces températures élevées en prévision du dépôt de carbure de titane que nous devons réaliser à la suite, dans le même réacteur. Au cours de cette étude, nous avons suivi la texture du PyC en fonction de divers paramètres comme la pression, le temps de résidence et la dilution du précurseur gazeux. Les conclusions de cette étude complètent et confirment en grande partie les résultats déjà publiés. L'effet de la température et du temps de réaction sur l'organisation texturale du pyrocarbone est important. Plus la température de dépôt est élevée, plus l'organisation en strates est prononcée. Parallèlement, plus le temps de réaction est long, plus l'anisotropie du pyrocarbone est importante. La température influence principalement l'activation des réactions de maturation (effet thermodynamique) de la phase gazeuse, le temps de réaction limitant les réactions de maturation (effet cinétique). Nous avons également observé qu'une augmentation de la pression de dépôt (de 2,5 à 5 kPa) engendrait une nucléation en phase homogène trop forte. Nous travaillerons par la suite à la pression de 2,5 kPa.

Les dépôts de pyrocarbone obtenus notamment sous 2,5 kPa à 1100°C et 1150°C avec un temps de réaction t_r de 5 s présentent une structure lamellaire et devraient être capables de jouer le rôle de fusibles mécaniques recherché pour une interphase dans un CMC.

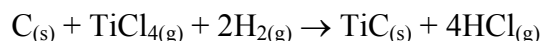
6. Etude de la RCVD pulsée du carbure de titane.

6.1. Rappels bibliographiques sur la RCVD de TiC.

La RCVD du carbure de titane a été étudiée au laboratoire par Vincent *et al.* [VINC89a-89b-89c]. D'autres études du système Ti-C-Cl-H existent, mais concernent plus la CVD de TiC par réaction entre un hydrocarbure (méthane, propane) et le mélange TiCl_4/H_2 [TEYS81, VAND81].

Dans l'étude menée par Vincent *et al.*, conduite à la pression atmosphérique, des calculs thermodynamiques prévisionnels ont été réalisés afin de définir des domaines de dépôt en fonction des conditions opératoires. L'analyse de ces résultats thermodynamiques permet de tirer les conclusions suivantes, utilisées par la suite lors de l'élaboration de nos couches.

- La composition de la phase carbure évolue au cours du traitement et ce, même en maintenant constants les paramètres de la CVD (composition initiale de la phase gazeuse et température). Cette variation sera d'autant plus importante que la pression partielle de TiCl_4 sera plus faible.
- Lorsqu'un excès de carbone est présent, la stœchiométrie du carbure de titane dépend très peu de la température.
- Il existe un domaine de conditions expérimentales où aucun dépôt ne se produira, mais cela suppose que la surface du substrat soit très pauvre en carbone et que le mélange gazeux réactionnel contienne très peu d'hydrogène.
- Le carbure de titane peut se former à des température relativement basses, cependant il est clair qu'à la pression atmosphérique, la réaction :



est d'autant plus favorisée que la température est plus haute : les taux de conversion de TiCl_4 en TiC et de C en TiC sont améliorés.

- HCl peut se former indépendamment de la présence de carbone par réduction de TiCl_4 par l'hydrogène.

L'élaboration de couches de carbure de titane par RCVD a ensuite été étudiée à partir des résultats des calculs thermodynamiques. Les résultats de cette étude montrent qu'il est possible d'obtenir des dépôts de stœchiométrie variable par RCVD et que cette stœchiométrie est proche de celle prévue par la thermodynamique au contact du substrat. Il a été montré également que la croissance de cette couche se faisait par diffusion de carbone dans la couche de TiC déjà formée, engendrant, dans le cas de dépôts épais, des gradients de stœchiométrie. Ce dernier point est intéressant pour l'élaboration de multicouches C/TiC_x/C ayant une bonne adhérence, le carbone d'une couche de PyC déposée sur une couche de TiC_x pouvant diffuser à l'interface.

6.2. Etude expérimentale de la P-RCVD de TiC_x.

Cette étude a été menée essentiellement sur substrats plans de graphite Ellor dans le même dispositif que celui utilisé pour l'étude de la P-CVD du PyC. Dans un premier temps, nous avons réalisé des dépôts épais pour évaluer la cinétique de la réaction de dépôt de TiC_x par RCVD dans nos conditions opératoires. Il nous a fallu cependant restreindre l'étude à de faibles pressions (50 kPa) pour permettre une évacuation du réacteur dans des temps raisonnables. Nous avons également vérifié expérimentalement l'évolution de la stœchiométrie du carbure de titane lors de sa croissance, ainsi que la consommation de carbone liée à la RCVD.

6.2.1. Etude de la cinétique de dépôt.

Dans des travaux précédents, Vincent *et al.* [VINC89c] ont montré que la cinétique de croissance de TiC_x par RCVD à pression atmosphérique suivait une loi parabolique, fonction de la racine carrée du temps de dépôt. A titre indicatif, nous redonnons ici quelques résultats de ces travaux.

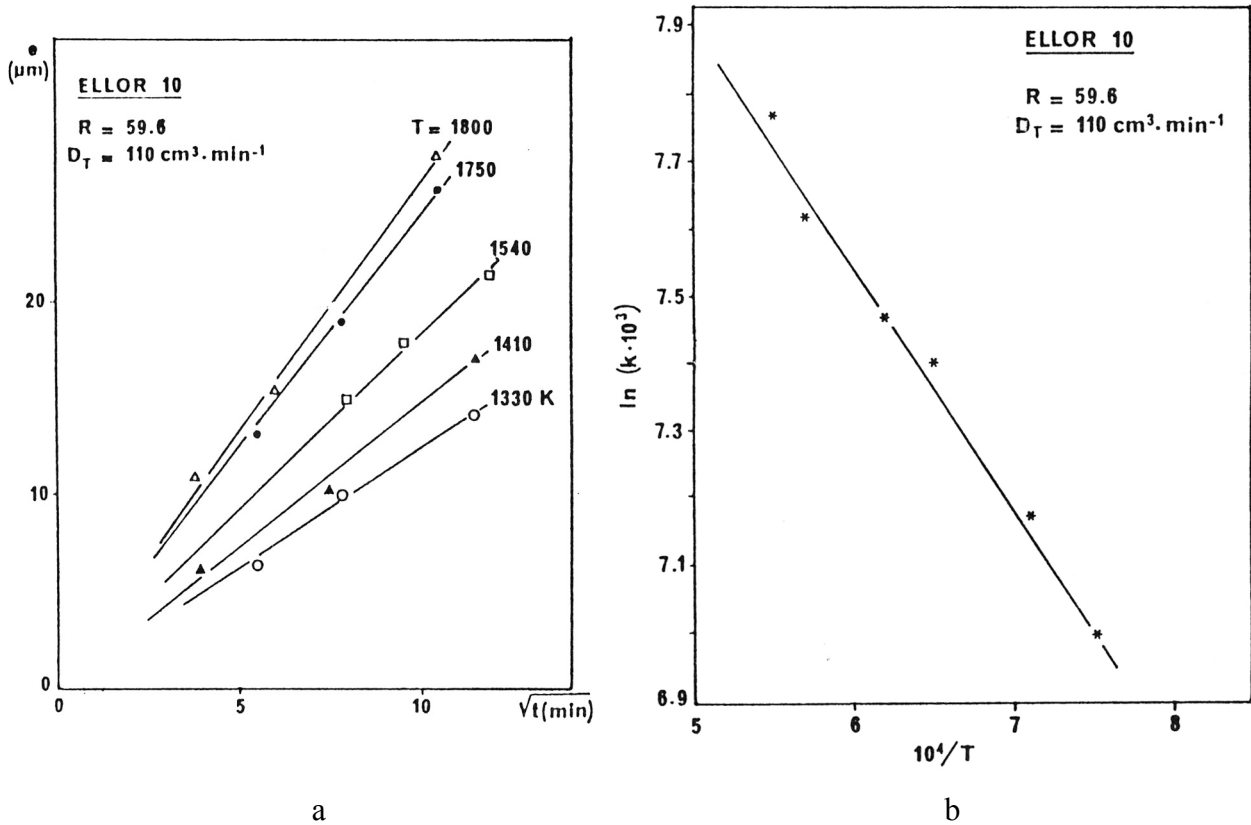


Figure IV.14 : a. Variation de l'épaisseur de dépôt de TiC_x en fonction de $t^{0.5}$. b. Diagramme d'Arrhénius correspondant. Le rapport $[H_2]/[TiCl_4] = 59,6$ et le débit total $D_T = 110$ sccm.

Les différentes vitesses de croissance de la RCVD de TiC_x en fonction de la température ont été utilisées pour établir le diagramme d'Arrhénius correspondant : l'énergie d'activation est de l'ordre de 61700 J/mol.

Dans le cas de la RCVD pulsée, nous avons également constaté une croissance parabolique, mais bien moins marquée que pour une RCVD classique. La courbe de la figure IV.15 a été établie pour une température de 1150°C, avec une pression de 50 kPa et un temps de réaction de 5 s.

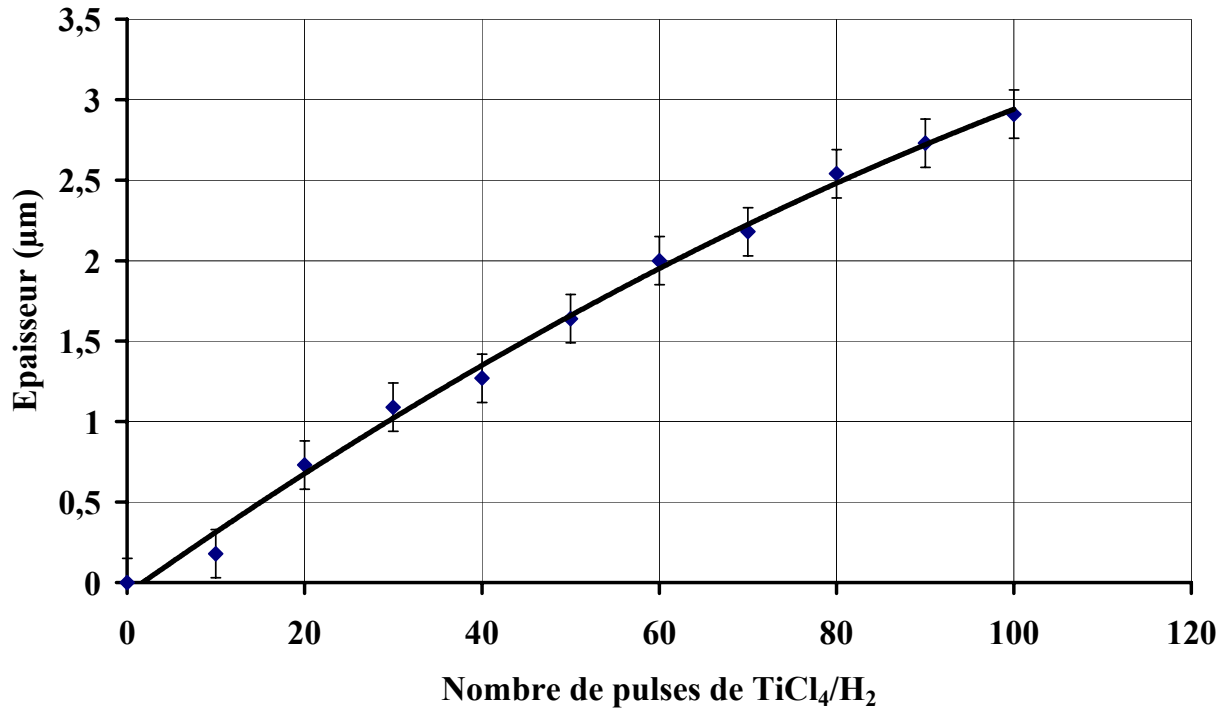


Figure IV.15 : Cinétique de dépôt de TiC_x par P-RCVD.

6.2.2. Effet de la température sur la croissance de TiC_x par P-RCVD.

Lorsque l'on diminue la température, la cinétique de formation de TiC_x est très faible. Il devient difficile de mesurer précisément les épaisseurs des couches par MEB. Ce qui signifie qu'il existe une forte dépendance entre la réaction de P-RCVD et la température. Des températures plus hautes n'ont pas été étudiées ici. La température de 1150°C sera utilisée par la suite pour tous les dépôts réalisés dans l'étude sur substrats plans et sur fibres de carbone.

6.2.3. Effet du temps de réaction t_r sur le dépôt de TiC P-RCVD.

Ce temps de réaction a une influence qui peut paraître contradictoire. En effet, si on augmente le temps de réaction t_r , l'épaisseur de la couche de TiC_x n'augmente pas de façon marquée. Nous avons, par conséquent, choisi de garder des conditions de dépôt en tout point similaires à celles du pyrocarbone, hormis la pression.

6.3. Caractérisation des couches de TiC_x .

Dans ces conditions d'élaboration, nous présentons ci-dessous une image MEB d'un substrat plan revêtu d'une couche de carbure de titane obtenue par P-RCVD.

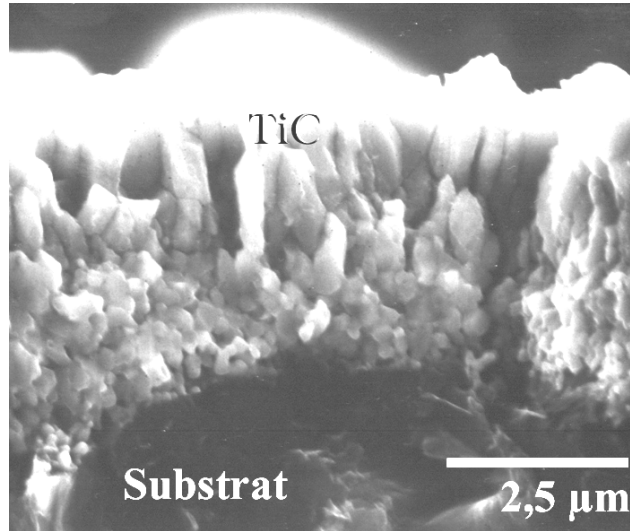


Figure IV.16 : Cliché MEB d'une couche de TiC_x P-RCVD élaborée sur substrat plan de graphite. $n_p^{TiC} = 100$.

On remarque sur ce cliché MEB que l'adhérence couche/substrat est bonne, l'interface entre la couche de TiC_x et le substrat est franche. Cette image montre également que la croissance du carbure de titane est de type colonnaire, la pousse se faisant perpendiculairement à la surface du substrat. Cette texture est identique à celle obtenue par RCVD classique. La croissance colonnaire du carbure de titane ne semble pas favorable à une déviation de fissures.

Le diffractogramme de rayons X d'une telle couche est donné à la figure IV.17. Les pics présents sont caractéristiques du carbure de titane avec toutefois des raies supplémentaires attribuées au substrat. On n'observe pas de pics caractéristiques d'un oxyde de titane (rutile, anatase, Ti_2O_3 ...).

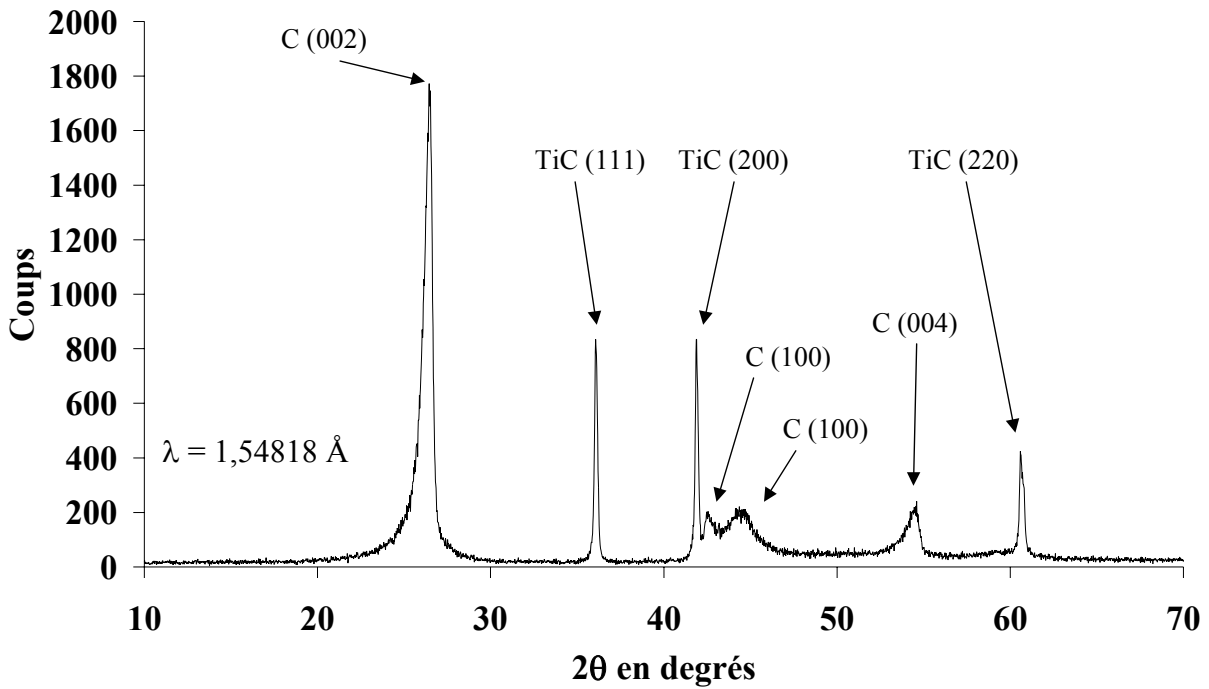


Figure IV.17 : Diffractogramme caractéristique d'une couche de TiC_x élaborée par P-RCVD sur substrat plan de carbone Ellor.

Nous avons également constaté que l'infiltration du mélange gazeux au sein de la porosité du substrat était bonne. On remarque sur le cliché de microscopie optique d'une section polie (figure IV.18) que les pores sont infiltrés de carbure de titane. Des géométries complexes comme des fils (voir le chapitre sur les minicomposites) pourront être infiltrées par P-RCVD.

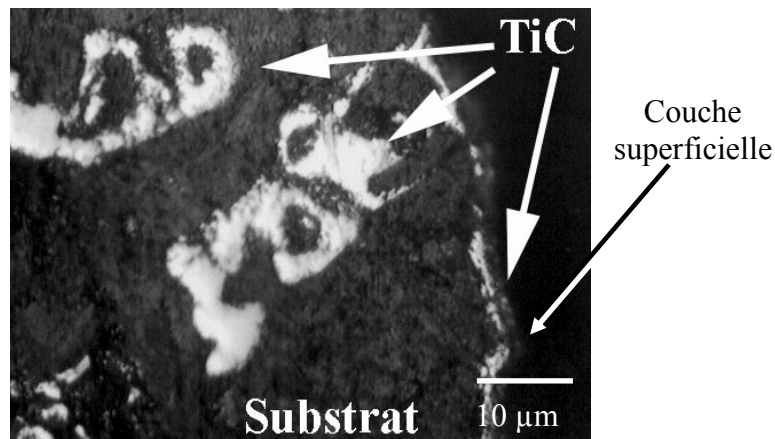


Figure IV.18 : Cliché de microscopie optique d'une section polie d'une couche de TiC_x formée sur un substrat plan Ellor. Observation de l'infiltration du TiC.

7. Conclusions.

Dans ce chapitre, nous avons étudié séparément les conditions de formation des couches de PyC et de TiC_x ainsi que les cinétiques de croissance associées. Ces résultats nous ont servi de base pour l'élaboration de revêtements multicouches séquencés $(PyC/TiC_x)_n$ sur fibres céramiques.

Dans le cas du dépôt de carbone pyrolytique, il est préférable d'opérer à des températures élevées ($\approx 1100^\circ C$) pour améliorer l'anisotropie du dépôt (rôle de déviateur de fissures). Une température trop importante peut conduire au phénomène de nucléation en phase homogène. La pression, quant à elle, semble déplacer l'apparition de cette nucléation vers des températures plus faibles. Enfin, le rôle prépondérant du temps de réaction a été vérifié. Plus ce temps de réaction est court, moins le dépôt semble texturé. Ceci confirme les hypothèses avancées par Dupel *et al.* reliant la texture au temps de maturation de la phase gazeuse. Nous avons trouvé un temps de réaction optimal de 5 s dans le cas du carbone pyrolytique. Les conditions de dépôt que nous avons dégagées sont donc les suivantes : une température d'environ $1100^\circ C$, associée à une pression de 2,5 kPa et un temps de réaction de 5 s.

Pour la formation d'une couche de carbure de titane par P-RCVD, nous avons limité notre étude à une seule température (compte tenu de la vitesse de croissance). Nous avons mis en évidence une loi de croissance de TiC_x parabolique en fonction du temps.

La P-RCVD de TiC_x , tout comme la P-CVD du PyC, permet de contrôler l'épaisseur du dépôt « au pulse près », soit quelques nanomètres, et permet ainsi de réaliser des dépôts très fins de façon totalement maîtrisée. Le recouvrement des parois internes des pores d'un substrat poreux est réalisable dans le cas de TiC_x par P-RCVD. La température que nous avons retenue pour la P-RCVD de TiC_x est de $1150^\circ C$.

Cependant, afin de faciliter le séquençage, nous utiliserons par la suite la même température pour le dépôt de pyrocarbone, soit $1150^\circ C$, malgré la possibilité d'apparition du phénomène de nucléation en phase homogène.

**Chapitre V : Réalisation de dépôts multicouches (PyC/TiC)
sur substrats plans de graphite.**

1. Principe du séquençage.	105
2. Etude de la stœchiométrie du carbure de titane.....	106
2.1. Profil de concentration dans une couche de TiC_x P-RCVD.....	107
2.2. Profil de concentration dans une bicouche TiC/PyC.	109
2.3. Calculs thermodynamiques prévisionnels.....	111
3. Elaboration de dépôts multicouches séquencés épais.	113
3.1. Elaboration de revêtements multicouches à épaisseurs constantes.	113
3.2. Elaboration de revêtements multicouches séquencés à gradient d'épaisseur.	114
3.3. Elaboration de revêtements multicouches séquencés épais sur fibres de carbone.....	118
3.3.1. Observation en microscopie électronique à balayage.	119
3.3.2. Propriétés mécaniques des fibres FT-500 revêtues.....	121
4. Conclusions.	123

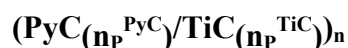
Chapitre V : Réalisation de dépôts multicouches (PyC/TiC) sur substrats plans de graphite.

Après avoir étudié les différentes croissances par P-CVD et P-RCVD, nous avons réalisé, à partir des résultats obtenus précédemment, des dépôts multicouches sur substrats de carbone. Le but final étant de réaliser des revêtements multicouches nanoséquencés de carbure de titane. Nous avons dans un premier temps effectué des dépôts multicouches épais afin de faciliter la caractérisation et l'interprétation des phénomènes de croissance mis en jeu. Ces dépôts ont tous été réalisés sur des substrats plans de graphite (Ellor 10). En fin de chapitre, nous montrons ensuite que de tels revêtements multicouches peuvent être élaborés au sein d'un fil de carbone.

1. Principe du séquençage.

L'utilisation d'un automate permet de programmer l'ouverture et la fermeture des vannes dans les circuits de distribution des gaz réactifs et donc de réaliser automatiquement des séquençages complexes. Les cinétiques déterminées au chapitre précédent permettent de prévoir l'épaisseur théorique de chaque sous-couche en fonction du nombre de pulses utilisé. Toutefois, dans le cas de la réalisation de dépôts multicouches par P-RCVD la prévision des épaisseurs réelles finales est plus difficile : chaque couche déposée de PyC verra son épaisseur diminuer par consommation lorsque la couche suivante de carbure se formera. De plus, une couche de TiC_x , en raison de sa sous-stœchiométrie possible, n'est pas nécessairement inerte lors du dépôt de la couche de PyC suivante. Ces phénomènes sont à prendre en compte lors du choix du nombre de pulses à utiliser pour déposer chaque sous-couche selon les épaisseurs désirées.

Nous avons choisi de référencer nos multicouches comme suit :



où : n_P^{PyC} correspond au nombre de pulses utilisé pour le dépôt d'une sous-couche de pyrocarbone par P-CVD,

n_P^{TiC} correspond au nombre de pulses utilisé pour le dépôt d'une sous-couche de carbure de titane par P-RCVD,

n correspond au nombre de bicouches réalisées.

Nous avons mis entre parenthèses les nombres de pulses n_p^x pour différencier cette notation d'une indication de sous-stœchiométrie dans le cas du TiC.

La figure suivante montre la séquence caractéristique d'une bicouche (PyC₍₅₎/TiC₍₂₎)₂, où 5 pulses sont effectués pour la réalisation d'une sous-couche de pyrocarbone et 2 pulses sont effectués pour la croissance d'une sous-couche de TiC.

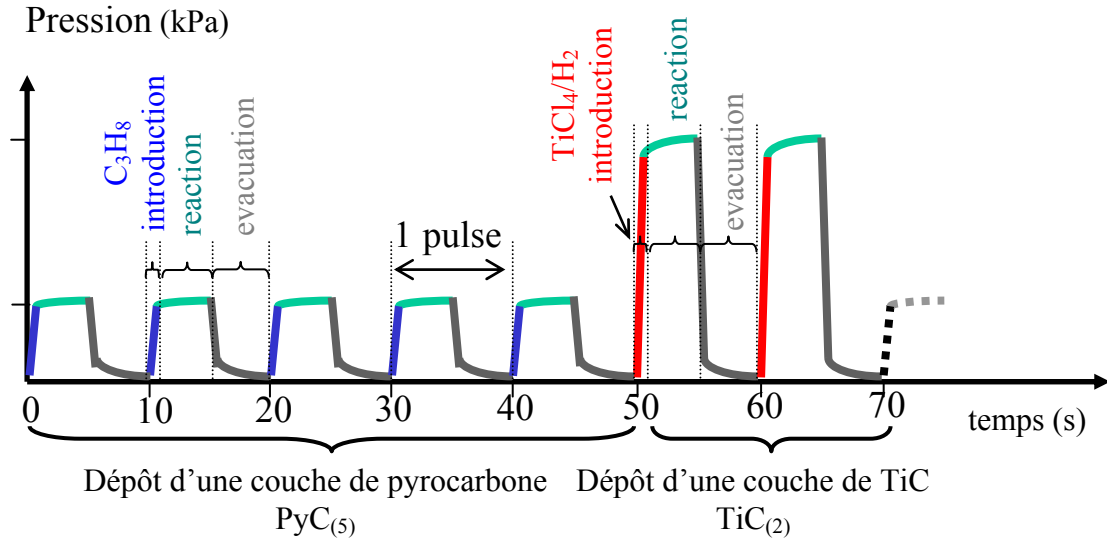


Figure V.1 : Schéma de la séquence caractéristique d'une bicouche (PyC₍₅₎/TiC₍₂₎)₂.

2. Etude de la stœchiométrie du carbure de titane.

Nous allons illustrer les différents cas de figures qu'il est possible de rencontrer lors de l'élaboration de nos multicouches. Tout d'abord, nous allons confirmer l'existence d'un gradient de stœchiométrie du carbure de titane dans une couche formée par P-RCVD, puis montrer l'évolution de ce gradient lors du dépôt de pyrocarbone sur cette couche de TiC_x. Cette étude sera complétée par des analyses par MASE.

2.1. Profil de concentration dans une couche de TiC_x P-RCVD.

La figure V.2 schématise la séquence réalisée. Nous avons préalablement déposé une couche de pyrocarbone avant le dépôt de TiC_x pour avoir toujours le même type de carbone support de la P-RCVD.

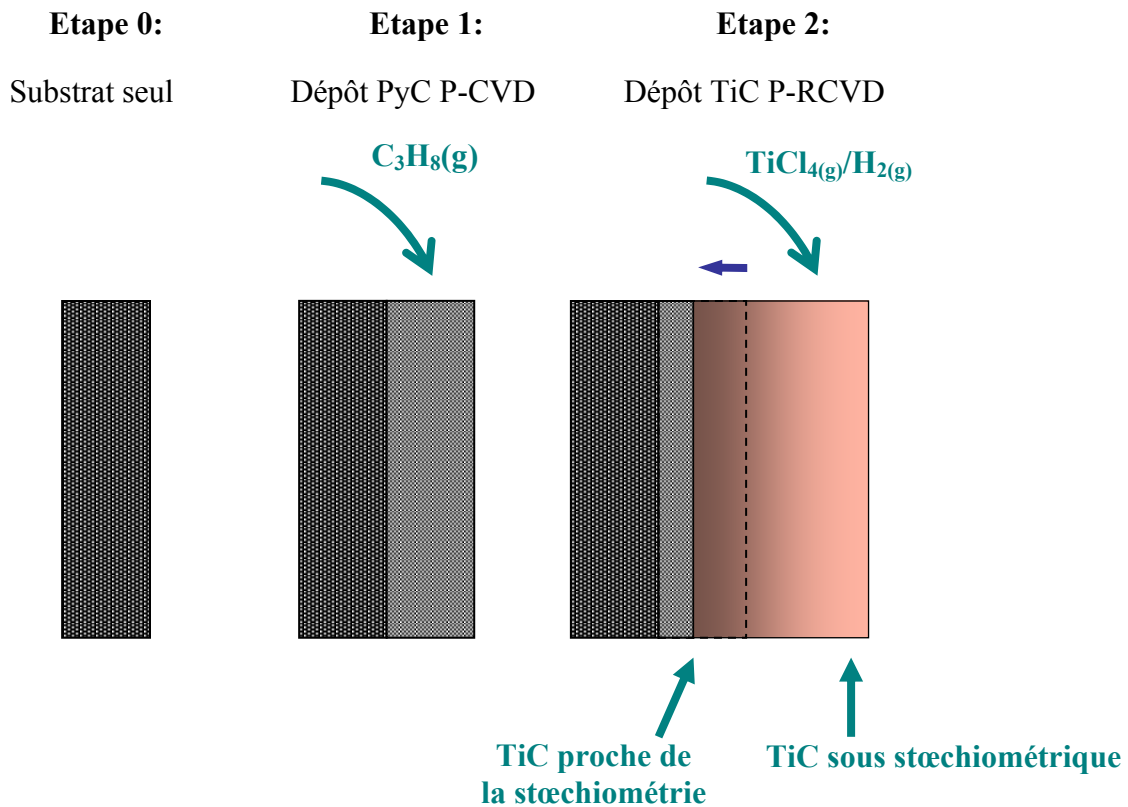


Figure V.2 : Evolution de la stœchiométrie de TiC_x lors de la croissance de TiC_x P-RCVD sur un pyrocarbone déposé par P-CVD.

Nous avons reproduit expérimentalement cette séquence. Les conditions d'élaboration des différentes couches sont celles énoncées au chapitre précédent, à savoir une température de 1150°C, une pression de 2,5 kPa de propane dans le réacteur pour le dépôt de PyC, une pression de 50 kPa pour le dépôt de TiC_x, des temps de réaction de 5 s pour les deux séquences, et des nombres de pulses par type de couche permettant de réaliser des couches suffisamment épaisses pour être caractérisées par MASE. La figure V.3 présente une image MEB de la couche TiC_x avec en superposition les résultats des comptages élémentaires (Ti et C) en WDS.

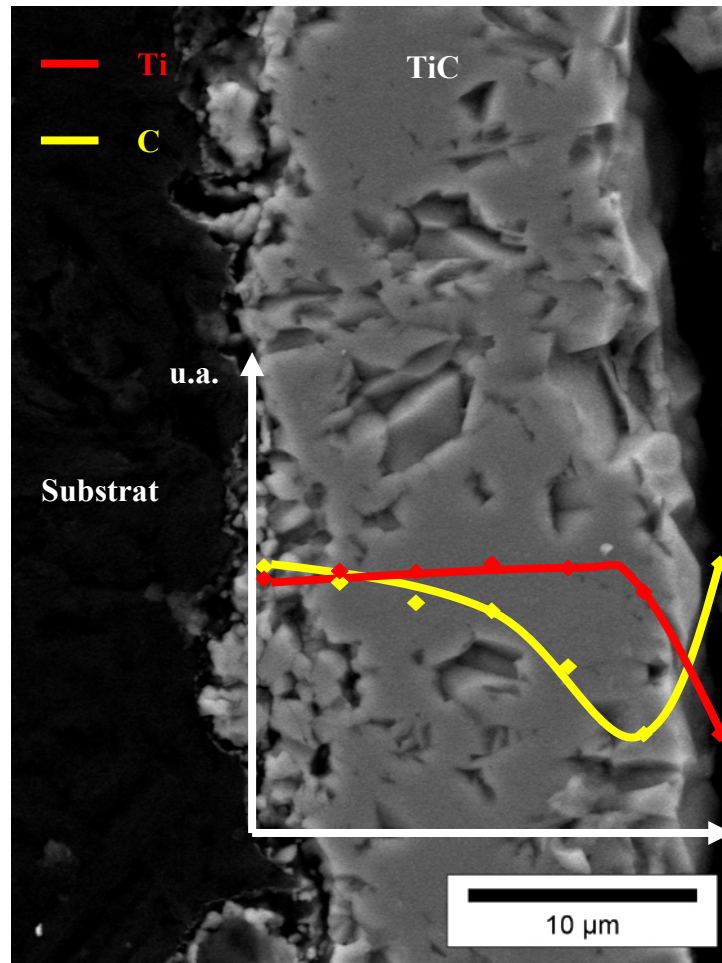


Figure V.3 : Cliché MEB de la zone d'analyse et comptage élémentaire en WDS du titane et du carbone.

On remarque sur cette figure que le comptage correspondant à l'élément titane n'évolue pas ou très peu, sauf vers la surface de l'échantillon où il diminue fortement. Pour ce qui est du comptage du carbone, celui-ci diminue de façon beaucoup plus prononcée. Il y a par conséquent un gradient de composition dans cette couche. Le taux de comptage en carbone près de la surface de l'échantillon remonte brutalement du fait de la proximité d'une résine et de la taille de la sonde. Ce dernier point d'analyse est visiblement en partie en dehors de la couche de carbure (dernier point d'analyse de la figure V.3).

D'après ces résultats, il y a une variation marquée de la teneur en carbone au travers de cette couche. Comme la technique d'élaboration de ce TiC_x se fait sans apport de l'élément carbone dans la phase gazeuse, celui-ci provient du substrat. Au fur et à mesure de la croissance du carbure, le temps mis par le carbone pour diffuser à travers la couche déposée

est de plus en plus important d'où le gradient de concentration : le carbure de titane, stœchiométrique à l'interface PyC/TiC, devient sous-stœchiométrique à la surface de la couche par manque de carbone. Nous allons maintenant étudier l'évolution de ces profils lorsque l'on recouvre cet échantillon d'une couche de PyC P-CVD.

2.2. Profil de concentration dans une bicouche TiC/PyC.

Nous avons repris un échantillon équivalent au précédent, c'est-à-dire constitué du substrat de carbone, d'une couche de PyC, puis d'une couche de TiC P-RCVD, sur lequel nous avons déposé une nouvelle couche de PyC par P-CVD. Nous avons schématisé cette séquence à la figure V.4.

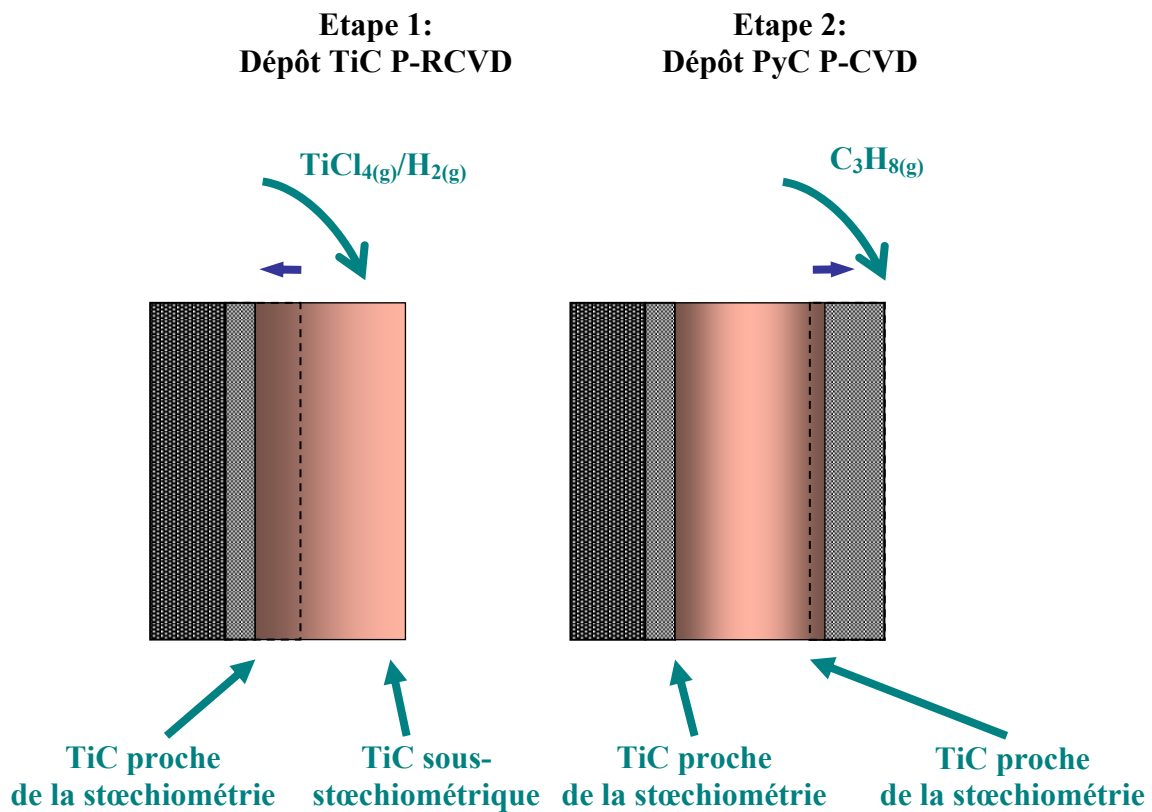


Figure V.4 : Séquence réalisée pour l'élaboration d'une bicouche TiC/PyC.

Ce schéma met en évidence une réaction entre la surface du carbure sous-stœchiométrique et le propane utilisé pour le dépôt du PyC. L'épaisseur de la couche de PyC résultante est donc inférieure à celle attendue. Nous verrons que cette hypothèse est possible sur le plan thermodynamique et sera confirmée lors de la réalisation de multicouches à gradient d'épaisseur.

Nous avons caractérisé ce nouvel échantillon par microsonde électronique afin d'obtenir les analyses élémentaires dans la couche de TiC_x . La figure V.5 présente ces analyses en terme de comptage.

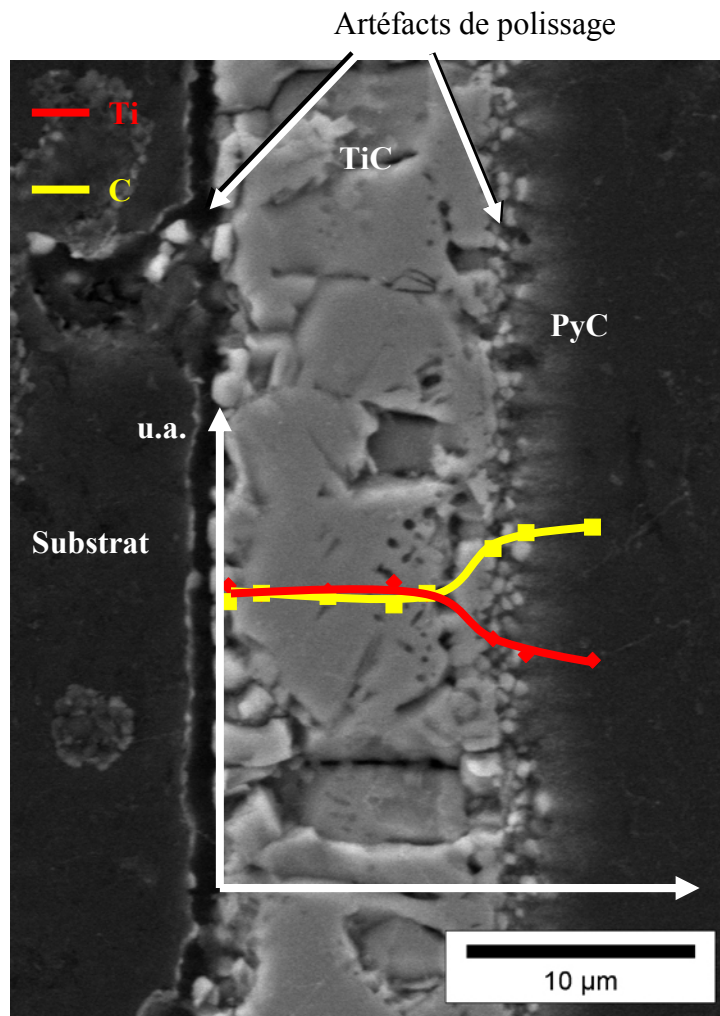


Figure V.5 : Cliché MEB d'une bicouche TiC/PyC et comptages élémentaires en WDS.

On remarque que le dépôt de carbone en surface de la couche de TiC_x , initialement sous-stœchiométrique, change considérablement les profils élémentaires : les comptages en Ti et en C demeurent constants sur toute l'épaisseur de la couche.

En conclusion, la composition de surface d'une couche TiC_x est différente selon qu'elle se trouve recouverte ou non d'une couche de PyC. Ce résultat provient de la réactivité vis-à-vis du propane : la surface du carbure est avide en carbone et a tendance à combler sa sous-stœchiométrie. Ce point sera important lors de l'élaboration de revêtements multicouches séquencés, puisqu'il faudra tenir compte des consommations de C de part et d'autre de la couche de carbure de titane, l'une provenant de la croissance de TiC_x par P-

RCVD, l'autre provenant de la sous-stœchiométrie de TiC_x . Cependant, lors du dépôt de revêtements multicouches nanoséquencés, où les sous-couches ont des épaisseurs de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, les consommations de C risquent d'être très faibles compte tenu des faibles gradients de stœchiométrie que l'on peut attendre sur des épaisseurs de TiC_x aussi petites.

2.3. Calculs thermodynamiques prévisionnels.

Nous avons effectué des calculs thermodynamiques avec le logiciel Gemini 2 de Thermodata (France) qui prend en compte la stœchiométrie d'un composé. Les paramètres de calculs sont proches des conditions expérimentales, soit:

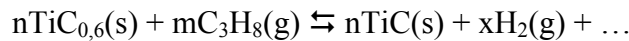
calculs en isochore, $V = 0,136$ L,

$T = 1423$ K,

$P_{\text{initiale}} = 10$ kPa, $[H_2]/[TiCl_4] = 60$.

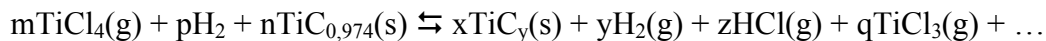
Deux cas ont été envisagés :

* Le premier cas correspond à la réaction suivante :



Cette réaction correspond à l'action du propane sur du TiC_x fortement sous-stœchiométrique ($x = 0,600$: valeur limite présente dans la base de données du logiciel ; l'autre valeur limite est $x = 0,974$).

* Le second cas concerne l'action du mélange $TiCl_4/H_2$ sur un TiC stœchiométrique :



Les résultats de ces calculs sont donnés aux tableaux V.1 et V.2, après minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs pour chacune des réactions. Le nombre de produits de réaction gazeux obtenus par le calculs étant important, nous nous sommes limités à ceux dont l'abondance relative est significative.

$n\text{TiC}_{0,6}(\text{s}) + m\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) \rightleftharpoons n\text{TiC}(\text{s}) + x\text{H}_2(\text{g}) + \dots$	
Composition initiale	Composition à l'équilibre
$\text{TiC}_{0,6}(\text{s}) = 10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$\text{TiC}_{0,949}(\text{s}) = 10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$\text{H}_2(\text{g}) = 4,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
	$\text{CH}_4(\text{g}) = 0,12 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

Tableau V.1 : Composition initiale et résultat des calculs pour la première réaction.

Dans ce cas, les calculs démontrent clairement qu'un carbure initialement sous-stœchiométrique devient stœchiométrique à l'équilibre en présence de propane. La thermodynamique est en accord avec les résultats expérimentaux.

$m\text{TiCl}_4(\text{g}) + p\text{H}_2 + n\text{TiC}_{0,974}(\text{s}) \rightleftharpoons x\text{TiC}_y(\text{s}) + y\text{H}_2(\text{g}) + z\text{HCl}(\text{g}) + q\text{TiCl}_3(\text{g}) + \dots$	
Composition initiale	Composition à l'équilibre
$\text{TiC}_{0,974}(\text{s}) = 10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$\text{TiC}_{0,972}(\text{s}) = 10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
$\text{TiCl}_4(\text{g}) = 1,91 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	$\text{H}_2(\text{g}) = 0,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
$\text{H}_2(\text{g}) = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$\text{HCl}(\text{g}) = 7,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
	$\text{TiCl}_3(\text{g}) = 7,23 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$
	$\text{TiCl}_4(\text{g}) = 1,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$
	$\text{CH}_4(\text{g}) = 7,97 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$
	$\text{TiCl}_2(\text{g}) = 6,32 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$

Tableau V.2 : Composition initiale et résultat de la minimisation pour la seconde réaction.

D'après les résultats du deuxième calcul, il n'est thermodynamiquement pas possible de diminuer la proportion de carbone d'un TiC stœchiométrique par réaction avec le mélange TiCl_4/H_2 . Ceci confirme que lors de la P-RCVD de TiC, la croissance de la couche n'est possible que par diffusion du carbone vers la surface de dépôt.

En conclusion, une réaction entre une couche de TiC_x et le propane est uniquement possible si le carbure est sous-stœchiométrique. Ce phénomène est susceptible d'avoir une

grande influence sur la force de la liaison entre une couche de PyC et une couche de TiC_x dans une interphase multicouche.

3. Elaboration de dépôts multicouches séquencés épais.

La mise en évidence de la consommation de carbone a été faite sur des revêtements épais multicouches, séquencés PyC/ TiC_x . Cette étude a fait appel exclusivement aux techniques de microscopie.

3.1. Elaboration de revêtements multicouches à épaisseurs constantes.

Nous avons maintenu constants les nombres de pulses n_p^{PyC} et n_p^{TiC} d'une sous-couche à l'autre.

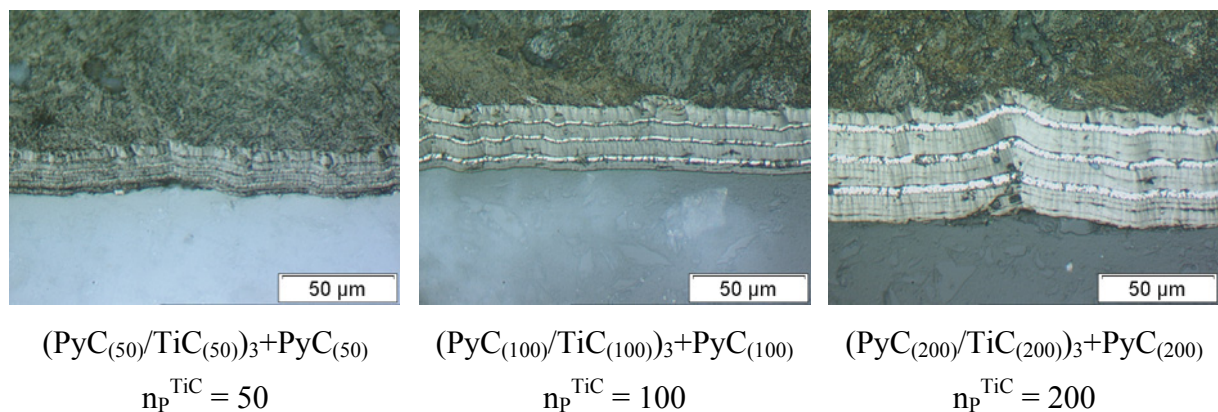


Figure V.6 : Observation en microscopie optique de sections polies d'échantillons présentant des revêtements multicouches.

Evolution de l'épaisseur des sous-couches de TiC_x en fonction de n_p^{TiC} .

Ces photos de micrographie optique mettent nettement en évidence l'augmentation de l'épaisseur de TiC_x avec le nombre de pulses de $TiCl_4/H_2$. Comme la mesure directe de la température était impossible avec l'appareillage et malgré l'étalonnage par rapport à la puissance du générateur, d'une expérience à l'autre, il a été difficile d'assurer la parfaite reproductibilité de la température du creuset chauffé par induction (centrage du creuset dans le réacteur imprécis, évolution des propriétés du creuset, variation du couplage creuset / spires d'induction, variations du comportement de l'électronique de puissance...). L'étude de la

consommation de PyC à partir de plusieurs échantillons était donc imprécise. Par conséquent, nous avons préféré réaliser sur un même substrat et au cours d'une même expérience un revêtement de type multicouche séquentiel mais à gradient d'épaisseur. Ainsi, nous serions sûrs que l'étude de l'influence de n_p^{TiC} serait faite pour une même température de traitement.

3.2. Elaboration de revêtements multicouches séquentiels à gradient d'épaisseur.

Afin de mieux rendre compte de l'évolution de l'épaisseur des couches de pyrocarbone lors de la croissance des multicouches, nous avons réalisé le dépôt multicouche séquentiel PyC/TiC_x avec les conditions suivantes :

n_p^{PyC} constant et égal à 10 pour chaque sous-couche de pyrocarbone,
 n_p^{TiC} variable par pas progressif, soit $n_p^{\text{TiC}} = 10, 20, 30, \dots, 100$,
un nombre total de bicouches de 10.

Les conditions d'élaboration sont restées les mêmes, à savoir une température de dépôt de 1150°C, une pression $P = 2,5$ kPa pour le dépôt de PyC, une pression de 50 kPa pour le dépôt de TiC, et un rapport $[\text{H}_2]/[\text{TiCl}_4] = 59,6$.

Un cliché MEB représentatif de la section de cette couche à gradient est présenté à la figure V.7. Il illustre bien l'effet de l'augmentation progressive de n_p^{TiC} sur l'évolution des sous-couches de TiC_x : les épaisseurs croissent du substrat vers la surface du dépôt. Parallèlement, on observe une diminution progressive des épaisseurs des sous-couches de PyC liée à la consommation de plus en plus importante de carbone de part et d'autre de chaque sous-couche de TiC_x.

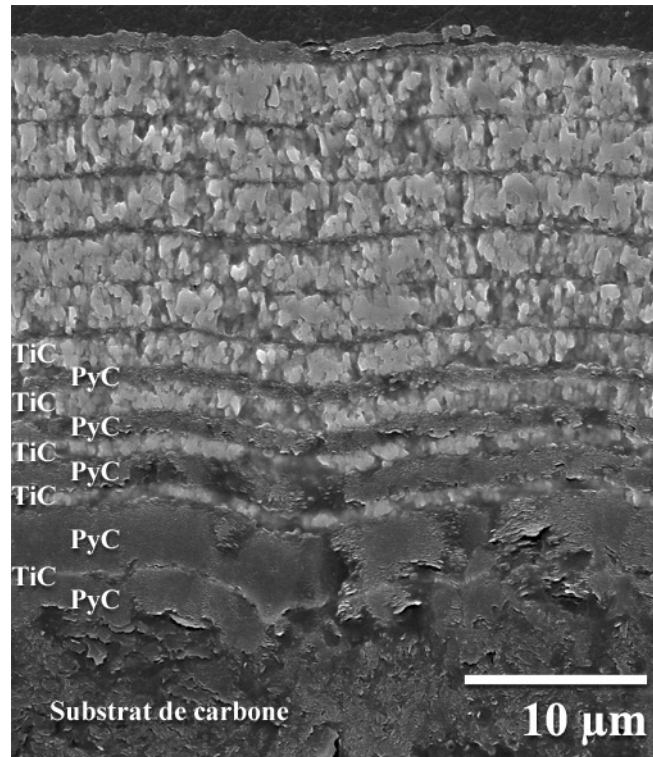


Figure V.7 : Section d'un dépôt multicouche séquencé à gradient d'épaisseur.

Nous avons reporté l'évolution des épaisseurs de TiC_x et de PyC en fonction du nombre de pulses n_p^{TiC} à la figure V.8.

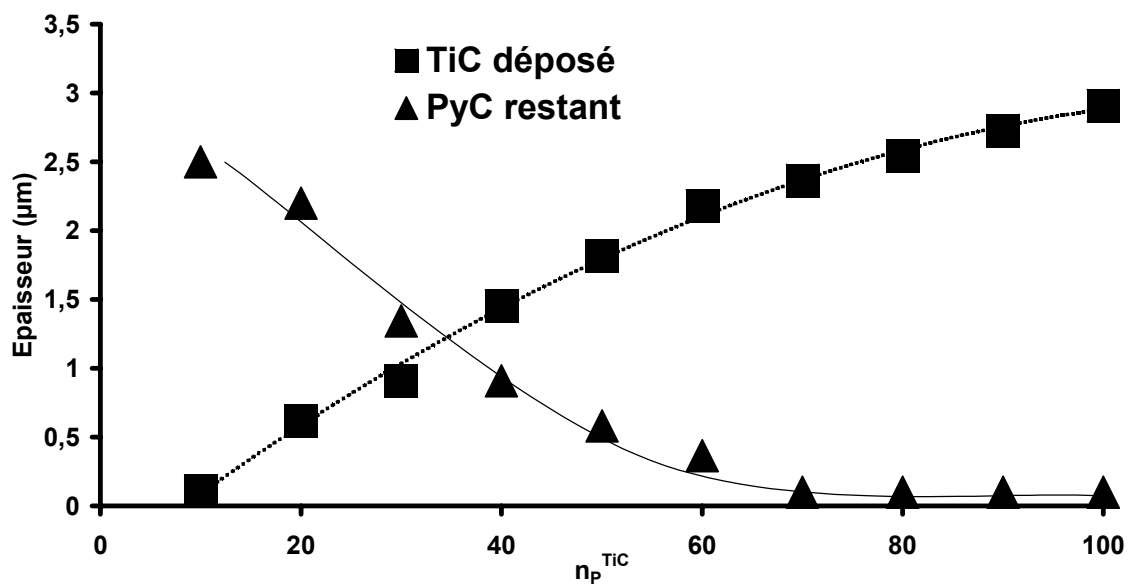


Figure V.8 : Evolution des épaisseurs de TiC_x et de PyC en fonction du nombre de pulses n_p^{TiC} .

Ce graphe est en accord avec les résultats obtenus au chapitre précédent, à savoir que l'épaisseur de TiC_x croît de façon parabolique avec n_p^{TiC} . Il montre également que l'épaisseur de PyC diminue progressivement jusqu'à une valeur proche de zéro. Il est à souligner que, lorsque tout le carbone de la sous-couche adjacente semble être consommé, le TiC_x continue de croître suggérant soit une consommation de carbone à plus longue distance dans les sous-couches situées au delà de la sous-couche adjacente, soit une consommation de carbone de la sous-couche adjacente de TiC_x créant des sous-stœchiométries plus prononcées.

En dépit de cette consommation de carbone, les sous-couches de TiC_x demeurent bien séparées, sans soudures apparentes. A remarquer qu'une fissure dans cette couche épaisse semble être plus déviée au niveau des premières sous-couches (figure V.9).

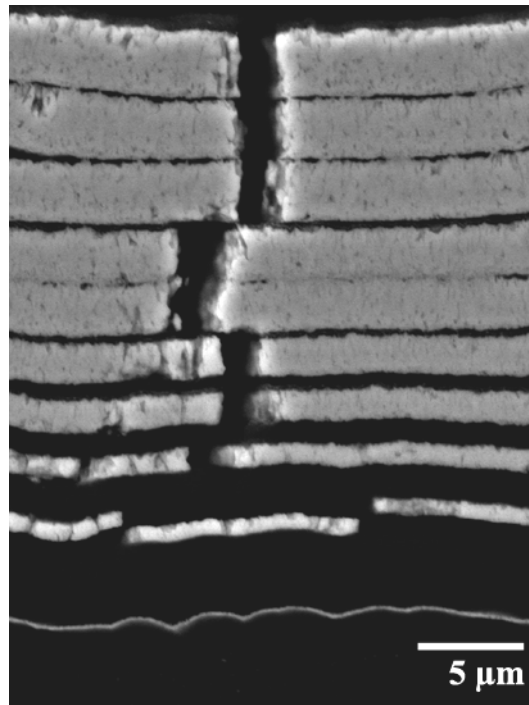


Figure V.9 : Image MEB d'une fissure se propageant dans un multicouche..

Compte tenu des épaisseurs de couches de ces échantillons, des analyses quantitatives par microsonde ne sont pas réalisables avec toute la précision souhaitée, le séquençage ne facilitant pas non plus l'analyse. Cependant, nous présentons les résultats qualitatifs obtenus en EDS, la figure V.10 montrant la cartographie X élémentaire, la figure V.11 donnant le profil obtenu sur une traversée du revêtement à pas constant.

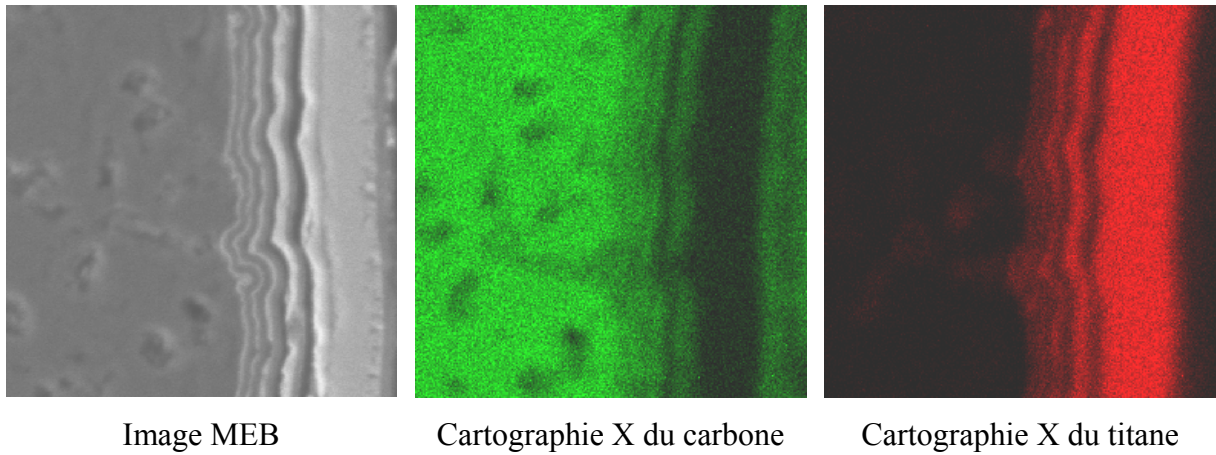


Figure V.10 : Analyse par microsonde électronique d'un revêtement multicouche (mode EDS) et cartographie X des éléments carbone et titane.

Ces images montrent indépendamment la localisation en titane et en carbone.

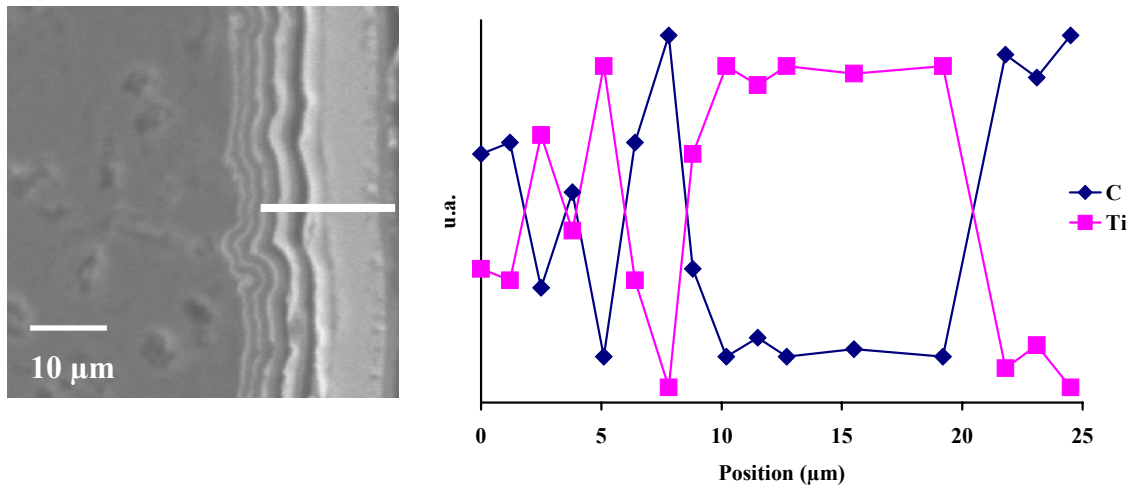


Image MEB : localisation de l'analyse.

Profils de concentration EDS du Ti et du C.

Figure V.11 : Analyse profilométrique EDS du carbone et du titane dans un revêtement multicouche.

D'une façon générale, on remarque qu'il existe une bonne complémentarité entre le dosage du titane et celui du carbone.

3.3. Elaboration de revêtements multicouches séquencés épais sur fibres de carbone.

Ces études préliminaires, visant à confirmer la validité de notre procédé d'élaboration de multicouches et acquérir des connaissances sur les divers processus de croissance des couches, ont été complétées par la réalisation de quelques revêtements sur fils de carbone. Nous avons choisi une fibre très graphitée (FT-500, Tonen corp.), ses caractéristiques sont données au tableau V.3. Le nombre important de fibres par mèche nous a permis d'étudier la qualité de l'infiltration.

Référence	Précurseur	ϕ moyen de la fibre (μm)	ρ (g/cm^3)	σ_f^T (MPa)	E_f (GPa)	Nombre de fibres par fil
FT-500	Brai	10	2,14	3575	540	3000

Tableau V.3 : Caractéristiques de la fibre FT500 (Tonen).

Nous avons utilisé le même dispositif : le fil est enroulé autour du suscepteur de graphite. Les dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions de température et de pression que pour les revêtements des substrats plans. Seuls, les nombres de pulses n_p^{PyC} et n_p^{TiC} et le nombre de séquences ont été modifiés pour obtenir des dépôts d'épaisseurs compatibles aux dimensions des fibres. Trois types de revêtements $(\text{PyC}_{(n_p^{\text{PyC}})}, \text{TiC}_{(n_p^{\text{TiC}})})_n$ ont ainsi été réalisés :

Types	n_p^{PyC}	n_p^{TiC}	n
I	1	2	7
II	5	10	4
III	20	40	3

3.3.1. Observation en microscopie électronique à balayage.

Les images reproduites sur les figures V.12 et V.13 correspondent à des fibres des types I et III respectivement.

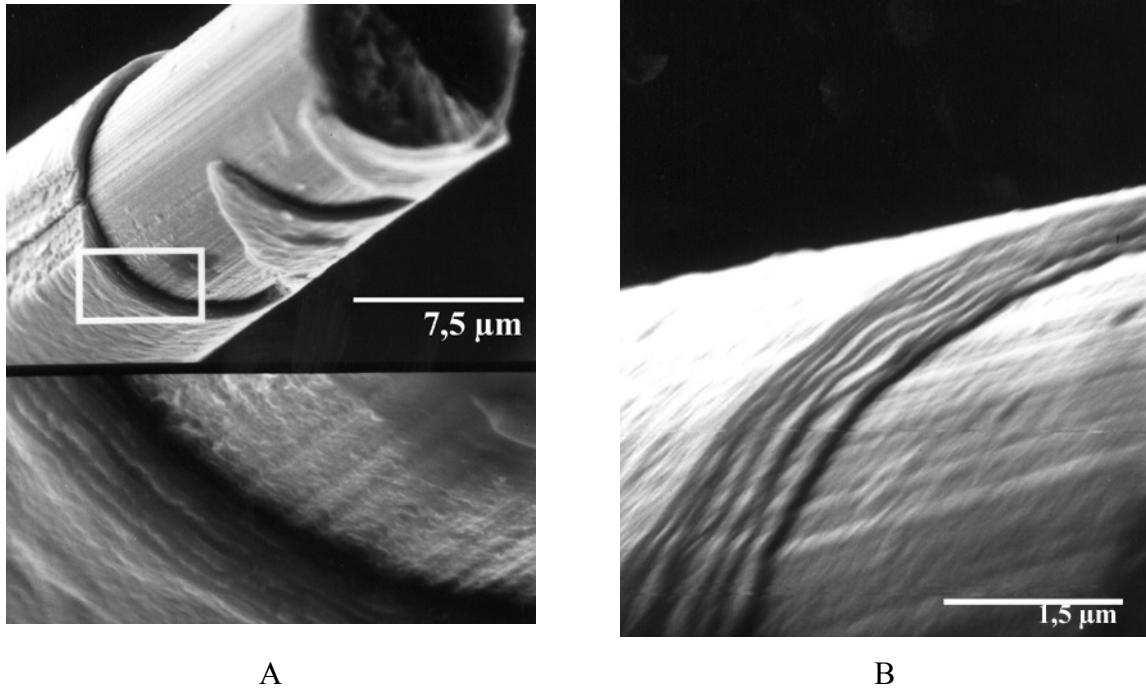


Figure V.12 : A. Observation du dépôt multicouche $(\text{PyC}_{(1)}/\text{TiC}_{(2)})_7$ sur fibre de carbone, aspect feuilleté du dépôt. B. Observation du délaminage du même revêtement.

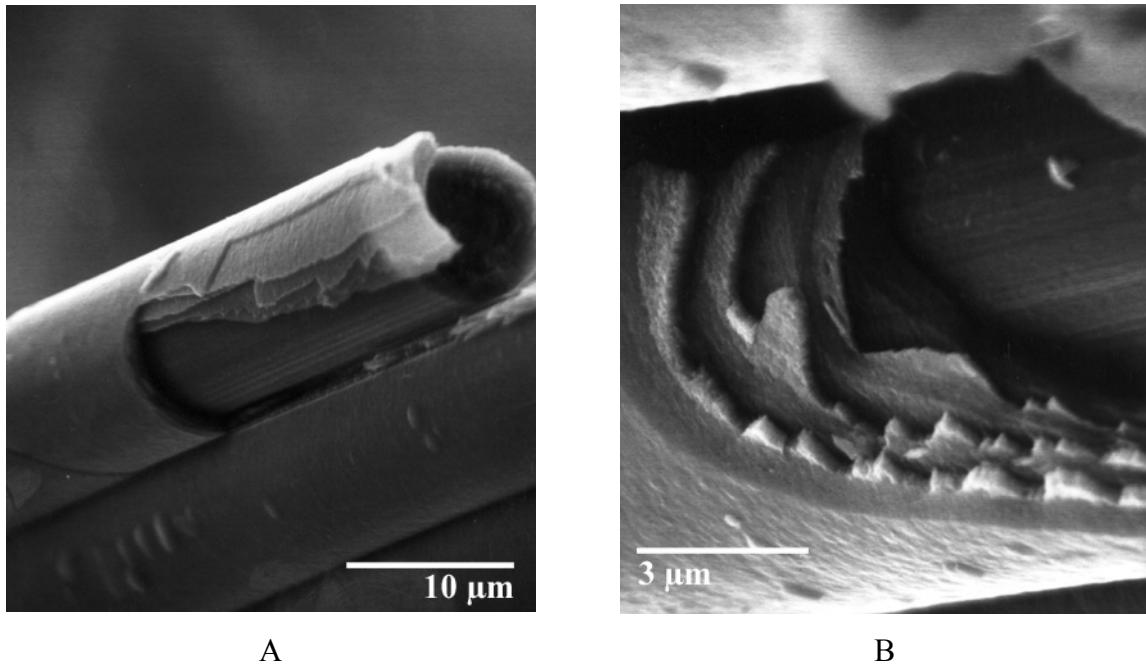


Figure V.13 : A. Dépôt $(\text{PyC}_{(20)}/\text{TiC}_{(40)})_3$ montrant une décohésion des couches du dépôt.
B. Fracture différente du PyC et du TiC_x dans le même dépôt.

L'observation du dépôt type I montre qu'il est possible de réaliser des dépôts fins, continus et homogènes, sur fibres, par notre technique de P-CVD et R-CVD. Dans ce cas, la présence de PyC n'est pas évidente avec ce type de microscopie. Malgré cela, on observe que les sous-couches ont tendance à se désolidariser les unes des autres et une morphologie lamellaire est nettement mise en évidence.

Dans le cas du dépôt type III, qui est relativement épais, les observations révèlent la présence des sous-couches de PyC et de TiC s'écaillant, ce qui traduit de faibles liaisons entre elles. Il apparaît aussi une décohésion forte au niveau de la première couche de carbone au contact de la fibre. Il faut également remarquer la fracture différente du pyrocarbone par rapport au carbure de titane, ce dernier étant plus en dents de scie.

L'homogénéité du dépôt a été vérifiée sur le fil type III. Localement, comme le montre la figure V.14, elle est bonne, ce qui traduit une bonne infiltration du fil par les gaz réactifs.

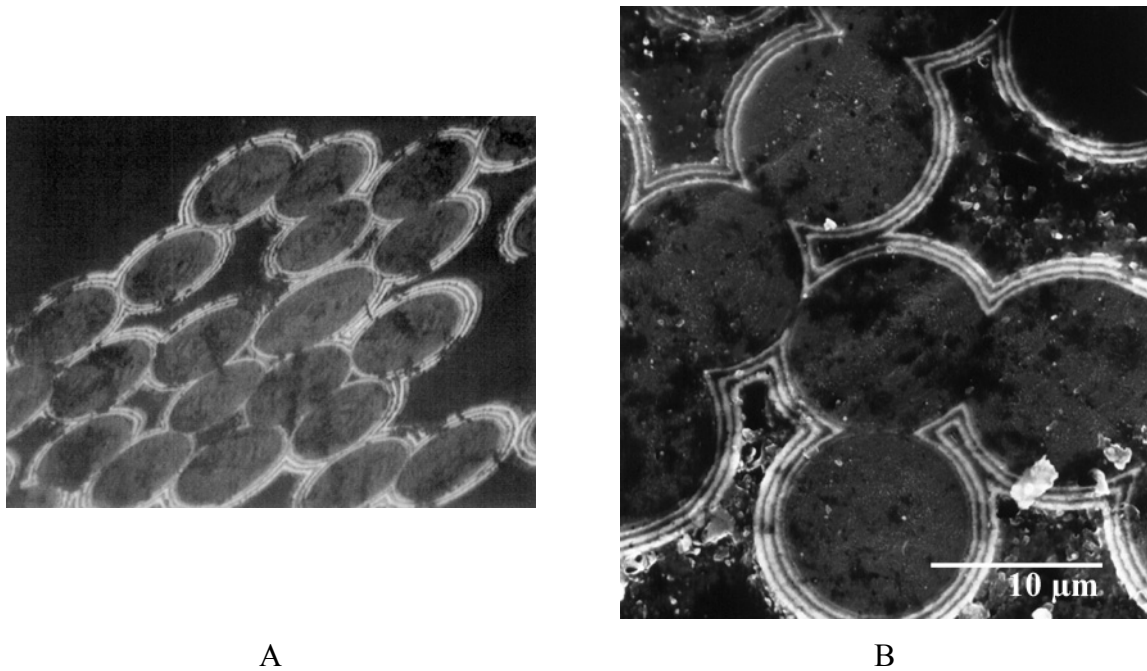


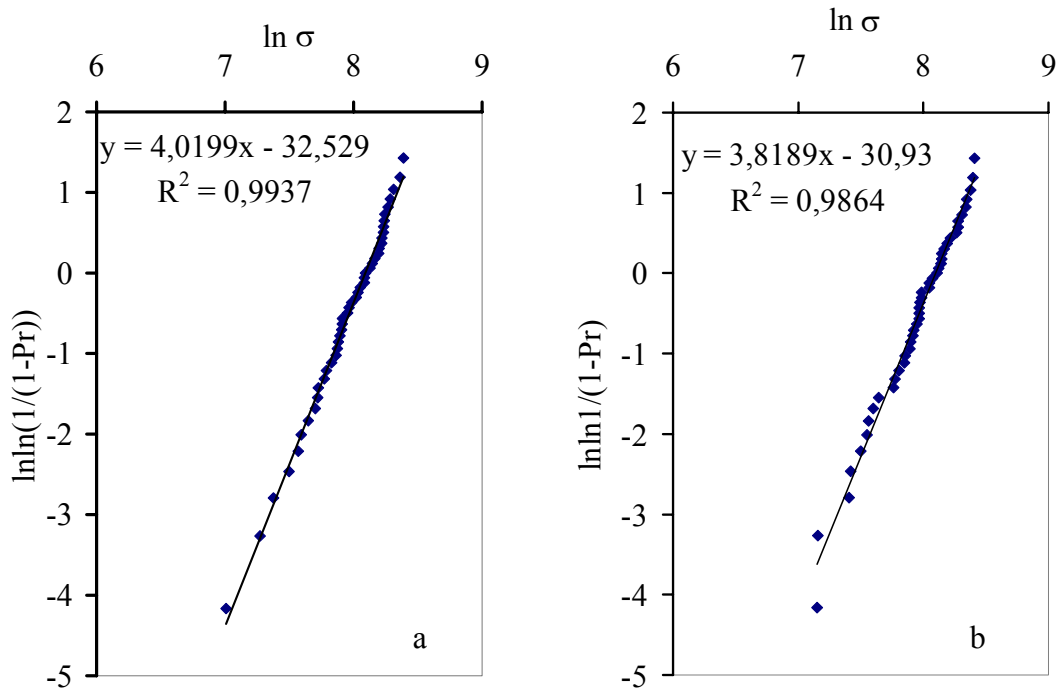
Figure V.14 : A. Dépôt $(\text{PyC}_{(20)}/\text{TiC}_{(40)})_3$ en microscopie optique montrant une bonne infiltration du fil avec quelques soudures.

B. Le même dépôt vu en MEB montrant la bonne régularité des différentes couches.

Cependant, l'épaisseur du dépôt n'est pas constante sur toutes les fibres. En effet, le fil enroulé autour du suscepteur n'est certainement pas porté en tout point à la même température.

3.3.2. Propriétés mécaniques des fibres FT-500 revêtues.

Nous avons prélevé des fibres dans les fils I et II revêtus pour les tester mécaniquement. La figure V.15 représente les traitements par la statistique de Weibull des essais de traction. Les valeurs de la contrainte à rupture de ces fibres sont proches de celles des fibres brutes. Par conséquent, la présence du dépôt n'a pas d'influence significative sur les propriétés globales de la fibre.



Fibre FT-500 revêtue du dépôt multicouche (PyC₍₁₎/TiC₍₂₎)₇

Fibre FT-500 revêtue du dépôt multicouche (PyC₍₅₎/TiC₍₁₀₎)₄

Figure V.15 : Diagrammes de Weibull des essais menés sur des fibres de carbone FT500 recouvertes (a) d'un dépôt multicouche (PyC₍₁₎/TiC₍₂₎)₇ et (b) d'un dépôt multicouche (PyC₍₅₎/TiC₍₁₀₎)₄.

Les propriétés mécaniques de ces fibres revêtues sont données ci-dessous (tableau V.4).

	Valeurs de contraintes à rupture σ_f^r (MPa)	m (module de Weibull)
FT500	3575	6,59
(PyC ₍₁₎ /TiC ₍₂₎) ₇	3270	4,02
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₁₀₎) ₄	3290	3,82

Tableau V.4 : Résultats mécaniques des essais de traction des fibres revêtues et de la fibre originelle.

4. Conclusions.

Les dépôts multicouches épais ont permis d'apporter des renseignements précieux pour l'élaboration de revêtements multicouches séquencés d'épaisseurs plus fines sur fibres. La sous-stœchiométrie du carbure de titane élaboré par P-RCVD sur une couche de pyrocarbone a été démontrée par microsonde électronique. Toutefois, les stœchiométries exactes n'ont pas pu être obtenues. Cette technique fine nécessite un dosage comparatif avec des étalons, ainsi que des corrections ZAF rendues difficiles lors du dosage de l'élément léger (carbone).

Nous avons également montré la consommation de carbone lors du dépôt d'une couche de carbone pyrolytique sur une couche de TiC_x sous-stœchiométrique par cette même technique de dosage. Dans la couche de TiC_x , nous observons alors un profil de carbone différent du profil initial, cette augmentation de la teneur indiquant une augmentation de la stœchiométrie dans la couche.

Les différentes consommations ont été cependant plus faciles à quantifier par l'utilisation d'un dépôt multicouche séquencé à gradient d'épaisseur. L'étude de l'évolution de ces épaisseurs indique bien une consommation accrue de carbone lorsque n_p^{TiC} augmente, avec la possibilité d'une consommation longue distance. Toutefois, aucune soudure entre les couches de TiC_x n'a été observée sur cet échantillon, les sous-couches de TiC_x étant encore bien séparées les unes des autres permettant ainsi la déviation de fissures.

Les essais menés sur fibres FT-500 se sont montrés encourageants, aucune perte notable des propriétés initiales de la fibre n'est occasionnée par la présence du revêtement multicouche. De plus, l'infiltration d'un fil FT-500 par cette technique a été réalisée. Le dépôt obtenu est feuilleté, tel que nous l'attendions, avec des couches de pyrocarbone et de carbure de titane bien distinctes. Cependant, nous avons observé une courbure résiduelle du fil après la phase de dépôt. Ce dernier point et la difficulté à contrôler et reproduire parfaitement la température sur une large zone isotherme nous ont incité à avoir recours à une autre installation. Le but est de réaliser des dépôts fins et homogènes le long d'une fibre dans le cas de l'élaboration d'interphases au sein de microcomposites, ou dans un fil dans le cas de minicomposites.

Chapitre VI : Réalisation de revêtements multicouches nanoséquencés sur fibres Hi-Nicalon.

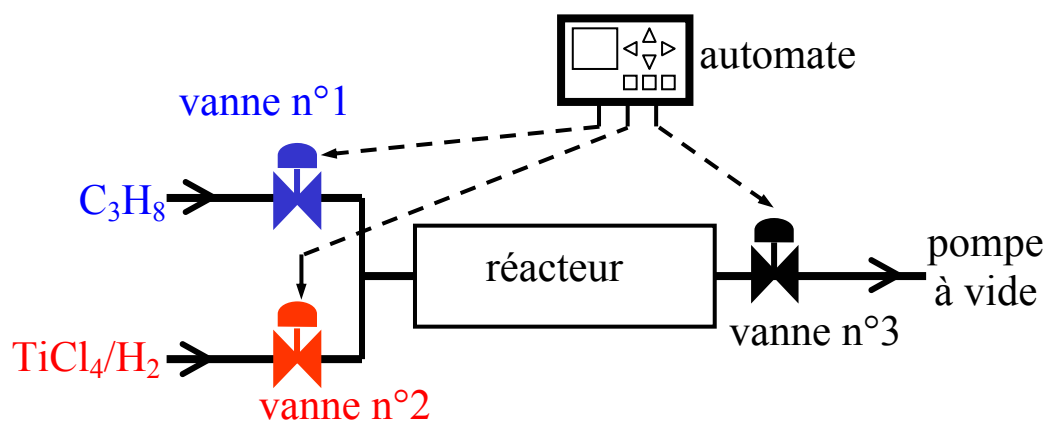
1. Présentation du dispositif expérimental.	125
2. Choix d'une interphase multicouche nanoséquencée sur fibres unitaires Hi-Nicalon.	128
3. Réalisation de dépôts épais sur fibres Hi-Nicalon.	130
3.1. Etude de la microstructure des dépôts de PyC.	131
3.1.1. Influence du temps de réaction t_r	131
3.1.2. Influence de la température sur le dépôt de PyC.	135
3.2. Cinétique de croissance de PyC en fonction de la température et de n_p^{PyC}	136
3.2.1. Cinétique de dépôt du PyC pour $t_r = 5$ s.	137
3.3.2. Cinétique de dépôt pour $t_r = 0,5$ s.	138
3.4. Etude de quelques dépôts multicouches épais sur fibres Hi-Nicalon pour $t_r = 5$ s.	138
4. Etude de revêtements multicouches nanoséquencés.	144
4.1. Elaboration de revêtements multicouches nanoséquencés.	144
4.2. Observation MEB des multicouches.	145
4.3. Propriétés mécaniques des fibres revêtues.	146
5. Conclusions.	147

Chapitre VI : Réalisation de revêtements multicouches nanoséquencés sur fibres Hi-Nicalon.

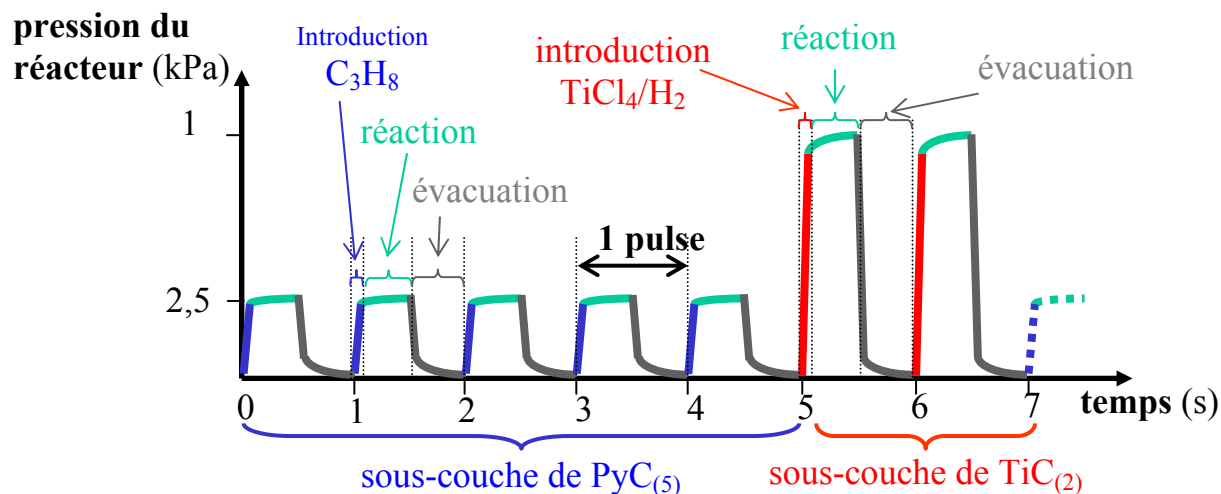
Après avoir montré que le dépôt de revêtements multicouches séquencés épais sur substrats plans de graphite était possible par des techniques de CVD pulsée, nous avons reproduit ces dépôts à des échelles compatibles à leur intégration en tant qu'interphases pour composites à renfort fibreux. Ces dépôts devront avoir une épaisseur totale inférieure au micromètre. Cependant, le besoin de fibres revêtues de plusieurs centimètres de longueur a imposé une modification profonde du dispositif de traitement. De plus, compte tenu de la finesse des dépôts et de l'homogénéité souhaitées, nous avons préféré abandonner le chauffage par induction (générant de trop forts gradients thermiques) pour un système résistif à mur chaud à large zone isotherme.

1. Présentation du dispositif expérimental.

Le dispositif de traitement de fibres est constitué d'un four résistif, au sein duquel nous avons placé un tube de quartz (réacteur) horizontal d'un diamètre interne de 30 mm. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé entre les éléments chauffants du four. La régulation en température est assurée par un régulateur de type PID couplé à un thyristor. Le système d'introduction et d'évacuation des gaz est identique à celui utilisé précédemment. La figure VI.1 schématise le dispositif et donne les relations entre l'état des vannes et un exemple d'évolution des cycles de pressions, nécessaires à l'élaboration d'une bicouche.



Vanne	n°1	n°2	n°3
Introduction de C_3H_8	ouverte	fermée	fermée
Réaction CVD/RCVD	fermée	fermée	fermée
Evacuation des gaz	fermé	fermé	ouverte
Introduction de $TiCl_4$	fermé	ouverte	fermée



Exemple d'une bicouche $(PyC_{(5)}/TiC_{(2)})_1$

Figure VI.1 : Dispositif expérimental de dépôts P-CVD et P-RCVD. Etat des vannes lors des différentes étapes constitutives d'un pulse. Exemple de séquence : réalisation d'une bicouche $(PyC_{(5)}/TiC_{(2)})_1$.

Les dépôts ont été réalisés sur monofilaments Hi-Nicalon. Ces monofilaments sont extraits d'un fil désensimé (sous vide primaire à 950°C pendant 1 heure), puis collés (ciment graphite) sur un cadre en graphite. Nous pouvons positionner ainsi une trentaine de filaments par cadre, et deux cadres peuvent être placés l'un sur l'autre dans le réacteur (figure VI.2), au centre de la zone isotherme du réacteur.

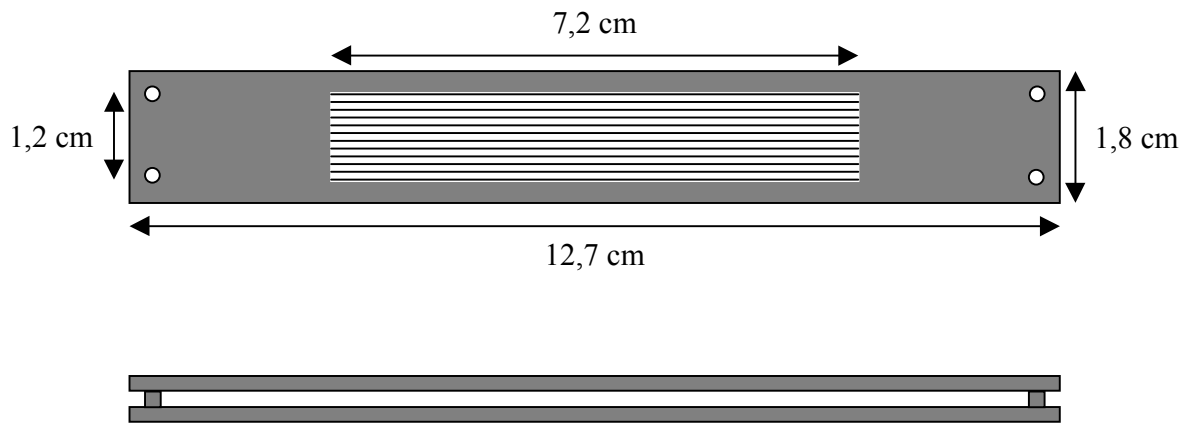


Figure VI.2 : Cadres en graphite utilisés pour le traitement des monofilaments SiC

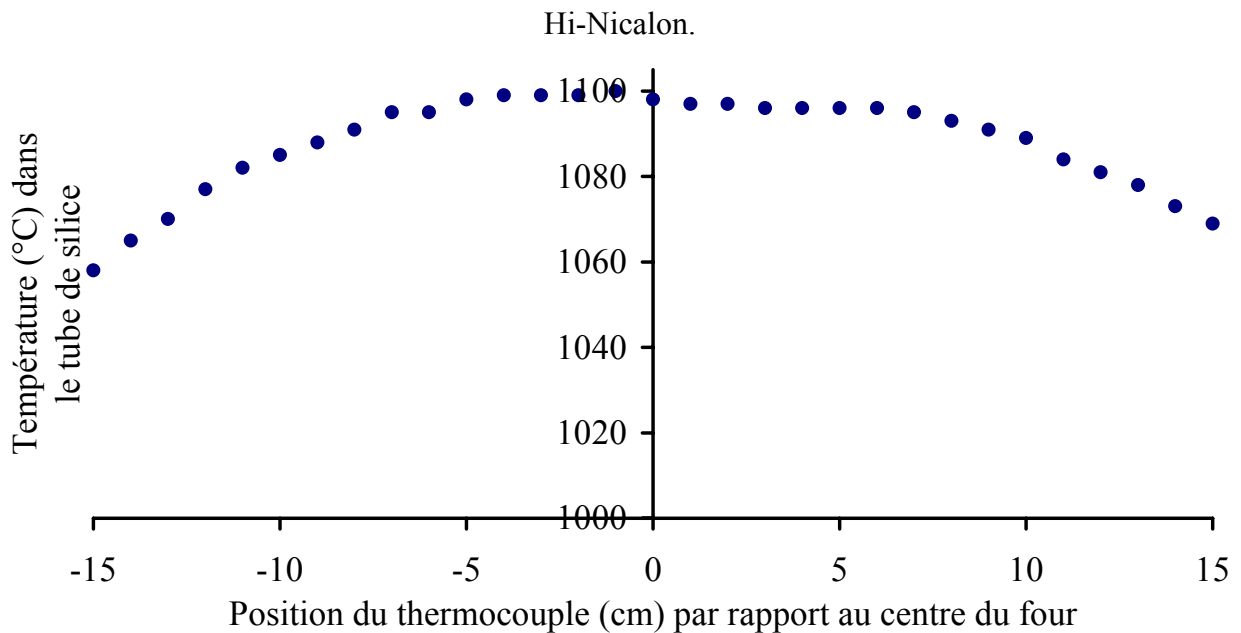


Figure VI.3 : Profil thermique sous vide primaire du four résistif utilisé.

Température de consigne : 1100°C.

Nous avons représenté sur la figure VI.3 le profil de température obtenu avec le thermocouple placé dans le réacteur lui-même. On vérifie ainsi qu'il n'y a pas de différence

importante entre la température de consigne et la température interne du réacteur et qu'il existe une zone isotherme utilisable supérieure à 10 cm de long.

2. Choix d'une interphase multicouche nanoséquencée sur fibres unitaires Hi-Nicalon.

Plusieurs architectures d'interphase possibles étaient envisageables, notamment en jouant sur les épaisseurs relatives de chaque sous-couche (en ajustant le nombre de pulses nécessaires à l'obtention de l'épaisseur désirée). L'absence de soudure apparente constatée dans les revêtements multicouches épais (fig V.9) entre deux couches de carbure lors de la consommation du carbone laisse à penser qu'une interface carbure/carbure peut dévier des fissures. De plus, en considérant la présence de PyC comme étant défavorable à la bonne tenue à l'oxydation du matériau final, nous avons orienté notre étude sur l'élaboration de multicouches incluant le moins possible de PyC.

L'utilisation de la RCVD est intéressante dans le sens où elle permet de consommer le PyC déposé préalablement pour la croissance de TiC_x . On peut ainsi, théoriquement, moduler l'épaisseur de PyC restant intercallé entre les couches de TiC_x en jouant sur la durée de la P-RCVD de TiC_x (sur le nombre de pulses), ainsi que sur l'épaisseur initiale de PyC. Il est toutefois nécessaire de connaître précisément la cinétique de croissance des couches de PyC et de TiC_x par P-CVD et P-RCVD ainsi que la cinétique de consommation de PyC lors de la P-RCVD de TiC_x . De plus, la RCVD, reposant sur la diffusion d'une espèce, permet d'obtenir des interfaces PyC/ TiC_x fortes, c'est-à-dire une bonne adhésion entre les sous-couches. La diffusion non compensée (ou très peu compensée) peut entraîner la formation de vides de Kirkendall si cette réaction est prolongée, fragilisant ainsi l'interface. Tous ces paramètres seront à prendre en considération lors de l'élaboration de nos revêtements.

L'épaisseur totale du revêtement peut également être un facteur significatif. Toutefois, pour ne pas introduire simultanément dans ce travail trop de paramètres influents, nous avons préféré fixer cette épaisseur totale à une valeur comprise entre 0,2 et 0,5 μm , en jouant sur le nombre total de bicouches PyC/ TiC_x dans le revêtement. Il faut cependant remarquer que Droillard [DROI93] a mis en évidence dans des interphases $(PyC/SiC)_n$ (comme celles schématisées sur la figure VI.4a) qu'aucune amélioration des propriétés mécaniques ne peut être attendue au-delà de quelques bicouches. Ces interphases élaborées par CVI étaient constituées de sous-couches d'épaisseurs supérieures à environ 0,1 μm . Cet auteur a également montré que diminuer légèrement l'épaisseur totale de l'interphase n'engendrait pas de modifications significatives des propriétés mécaniques. Mais il a surtout mis en évidence

l'importance de l'accrochage de l'interphase sur la fibre. De plus, le remplacement d'une partie du pyrocarbone de l'interphase par du SiC permet d'obtenir de meilleures tenues à l'oxydation, mais ceci a pour effet d'augmenter la rigidité du matériau qui présente alors une rupture à des déformations moindres. Or, la présence de carbone (plus faible rigidité que le carbure) permet d'augmenter l'énergie de rupture et de diminuer la sensibilité du composite à l'effet d'entaille. Chen et Davis [CHEN89] ont montré également l'effet bénéfique du séquençage sur la ténacité du matériau, bien que, dans leur cas, ce soit une matrice entièrement séquencée.

L'architecture que nous avons retenue pour nos interphases peut être schématisée par la figure VI.4b. Le but de ce travail est de réaliser des interphases multicouches (nano)séquencées incluant le moins possible de carbone voir sans carbone intercalé entre les couches de carbure. La multiplication des couches de TiC de faible épaisseur permettra la multiplication des interfaces Ainsi, il sera peut-être possible de compenser l'absence de PyC et de faire jouer le rôle de fusible mécanique à un revêtement multicouche TiC/TiC. Parallèlement, l'élimination du carbone au sein de l'interphase grâce à la RCVD pourra améliorer la tenue à l'oxydation.

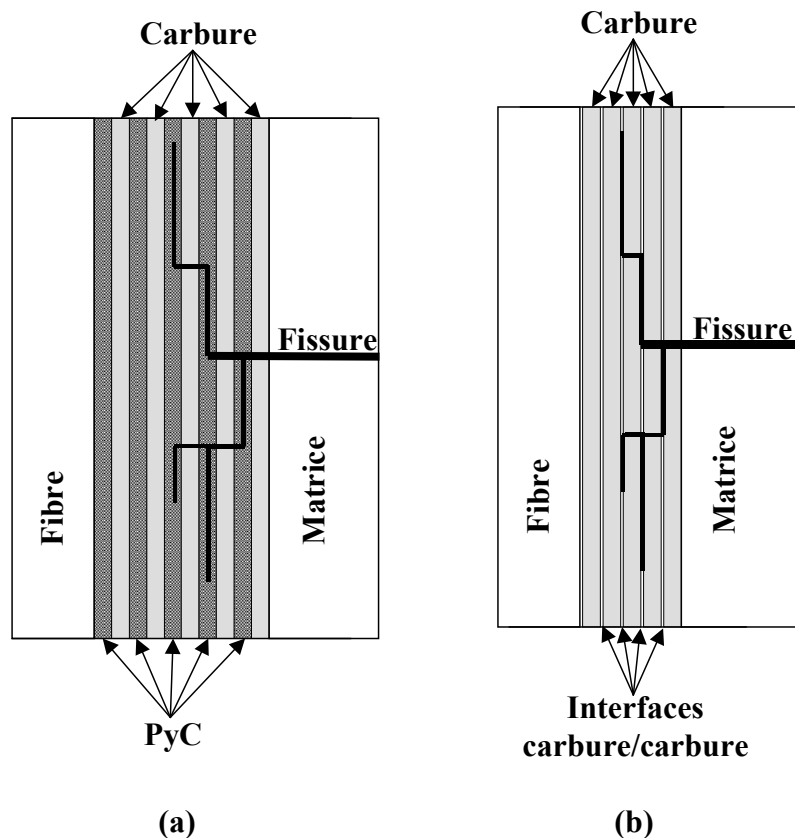


Figure VI.4 : (a) Schéma d'une interphase multicouche PyC/carbure avec déviation des fissures au sein des sous-couches de PyC.

(b) et schéma d'une interphase multicouche carbure/carbure avec déviation des fissures aux interfaces carbure/carbure.

3. Réalisation de dépôts épais sur fibres Hi-Nicalon.

L'étude que nous avons menée sur substrats plans de graphite a été transposée sur fibres Hi-Nicalon. Cependant l'influence des paramètres tels que la température et le temps de réaction doit être revue, compte tenu de la nouvelle géométrie du réacteur.

La fibre Hi-Nicalon est une fibre céramique qui garde ses propriétés mécaniques jusqu'à 1200°C. Au-delà de cette température, elle perd ses propriétés mécaniques [CHOL97a]. Cette dégradation provient de la structure de la fibre elle-même. Cette fibre est constituée de nanocristaux de β -SiC (≈ 5 nm) noyés dans du carbone (cristallites de 2-3 nm) [CHOL97b]. La microstructure de la fibre évolue avec croissance des grains de SiC.

Pour ces raisons, nous avons toujours limité notre étude à des température inférieures à 1200°C. Cependant, pour une raison cinétique, il est avantageux de se placer à proximité de cette température notamment pour la croissance de TiC_x par P-RCVD.

3.1. Etude de la microstructure des dépôts de PyC.

3.1.1. Influence du temps de réaction t_r .

Avec la température, le temps de réaction est un paramètre très influent sur la P-CVD du PyC. Nous allons voir dans ce chapitre qu'il est possible d'obtenir des pyrocarbones avec des microstructures différentes en jouant sur ce paramètre t_r . Nous avons fixé la température de dépôt ainsi que la pression totale du réacteur à 1100°C et 2,5 kPa respectivement.

3.1.1.1 Observation en microscopie optique en lumière polarisée.

Nous avons observé deux échantillons obtenus à deux t_r différents. Le premier dépôt a été réalisé avec un t_r de 0,5 s, le second avec un t_r de 5 s. La figure VI.5 montre les clichés obtenus ainsi que les valeurs des angles d'extinction correspondants.

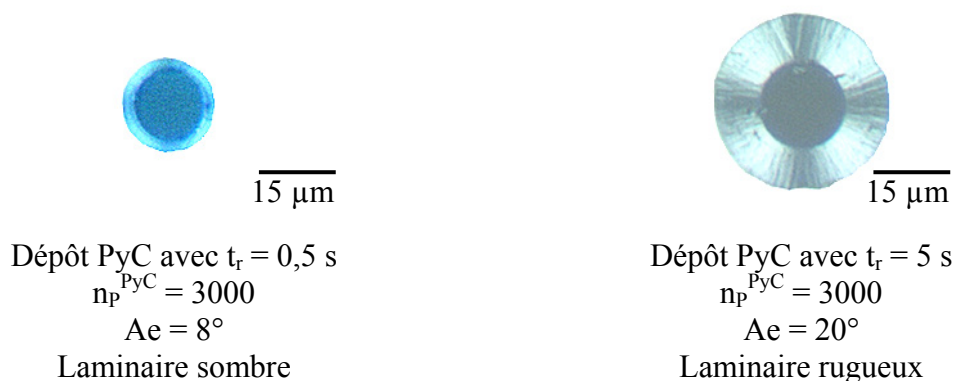


Figure VI.5 : Croix de Malte observées en microscopie optique en lumière polarisée. Dépôts de PyC avec différents t_r : valeurs des angles d'extinction et classification des PyC obtenus.

On met en évidence que lorsque t_r est très court, l'angle d'extinction est faible, ce qui caractérise un carbone faiblement organisé. Ceci peut être expliqué par un manque de maturation de la phase gazeuse. Plus t_r est important, plus la phase gazeuse évolue, suivant

des réactions de déshydrogénation et de condensation des espèces gazeuses pour former des molécules lourdes. Cette maturation a été mise en évidence en P-CVD par Dupel [DUPE94a]. Toutefois, le basculement de laminaire rugueux à laminaire sombre est très rapide, puisque pour $t_r = 2,5$ s nous avons obtenu un PyC présentant un Ae de 18° (figure VI.6).

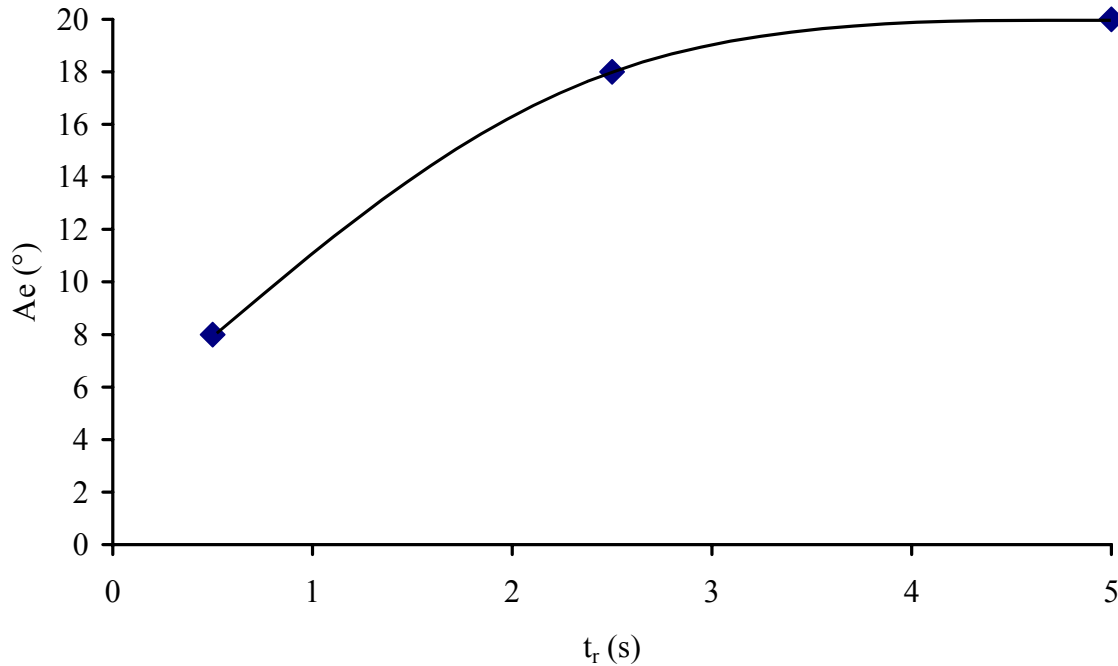


Figure VI.6 : Evolution de Ae en fonction de t_r .

3.1.1.2. Spectrométrie Raman des dépôts à $t_r = 0,5$ s et $t_r = 5$ s.

La caractérisation des carbones pyrolytiques a également été faite par spectrométrie Raman. Nous avons procédé ensuite à une déconvolution des bandes Raman caractéristiques du PyC (forme des bandes : mélange Gaussien/Lorentzien dans un rapport 70/30). Nous obtenons les résultats présentés figures VI.7a et VI.7b.

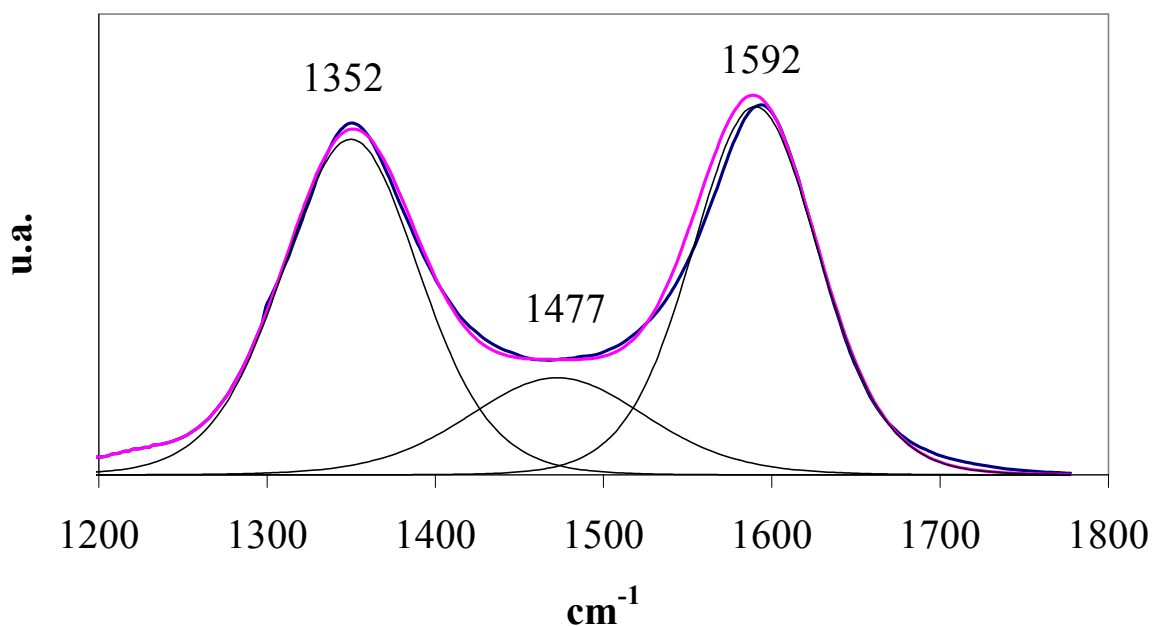


Figure VI.7a : Spectre Raman caractéristique d'un PyC élaboré avec $t_r = 0,5$ s.

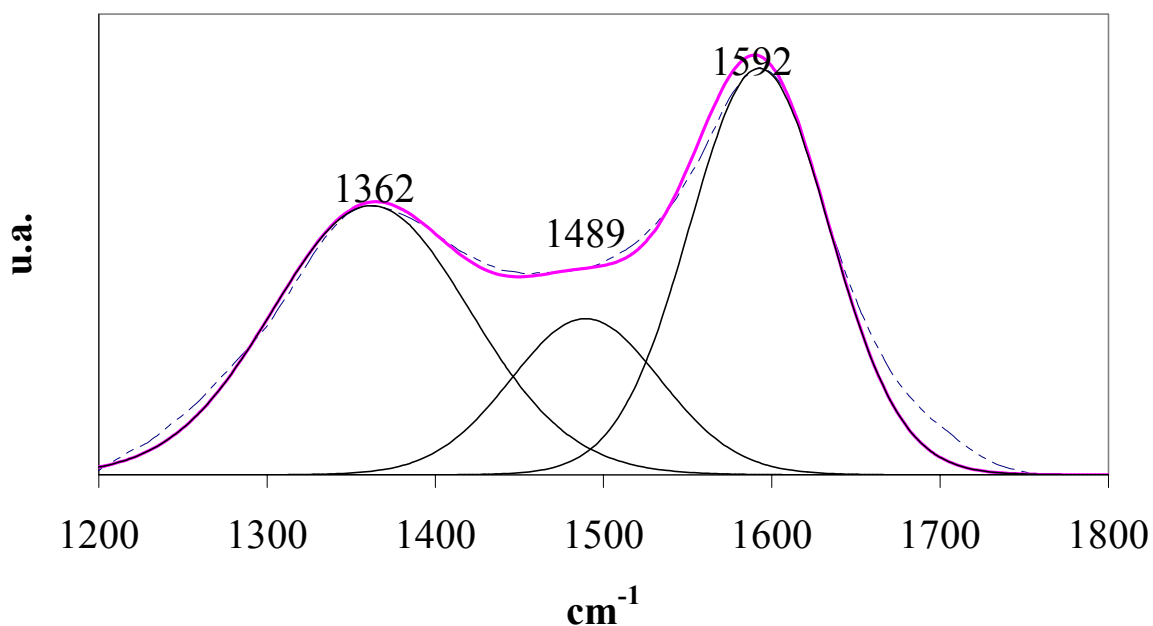


Figure VI.7b : Spectre Raman caractéristique d'un dépôt PyC élaboré avec $t_r = 5$ s.

On remarque que pour $t_r = 5$ s, on obtient un rapport d'intensité I_{1360}/I_{1580} plus faible que pour $t_r = 0,5$ s. Ceci confirme que la dimension L_a des cristallites est plus importante lorsque $t_r = 5$ s et que la durée de maturation de la phase gazeuse est en relation avec la microstructure. Rappelons que la raie vers 1360 cm^{-1} est caractéristique d'une hybridation sp^3 du carbone, la raie à 1580 cm^{-1} est caractéristique d'une hybridation sp^2 . Par conséquent, la présence de la raie à 1360 cm^{-1} traduit la perturbation du pyrocarbone : cette raie peut servir

d'indicateur de turbostraticité du pyrocarbone. Nous avons également remarqué la présence d'une raie aux alentours de 1500 cm^{-1} , tout comme Gouadec et Colombar [GOUA01]. Ils ont attribué cette raie à la présence de liaisons C-C en contact avec des hétéroatomes (N, O).

3.1.1.3. Observation MEB des dépôts à $t_r = 0,5 \text{ s}$ et $t_r = 5 \text{ s}$.

L'observation MEB de faciès de rupture des fibres avec dépôts PyC pour $t_r = 0,5 \text{ s}$ et $t_r = 5 \text{ s}$ a montré des microstructures différentes. Le dépôt pour $t_r = 0,5 \text{ s}$ paraît dense et homogène, sans texture visible. Par contre, pour $t_r = 5 \text{ s}$, la micrographie révèle une stratification nette du dépôt. La figure VI.8 présente les clichés MEB de ces échantillons.

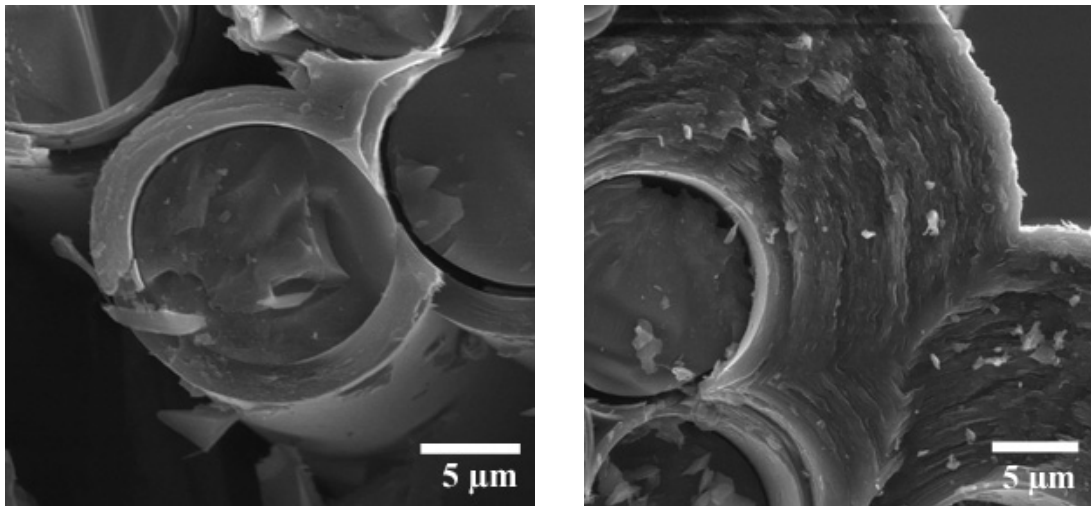
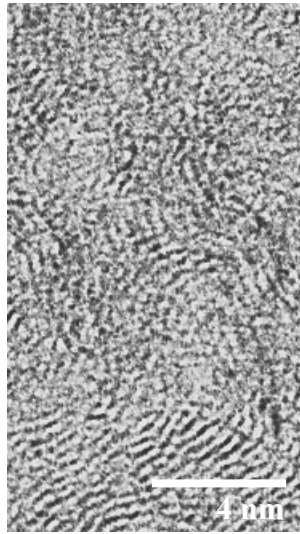


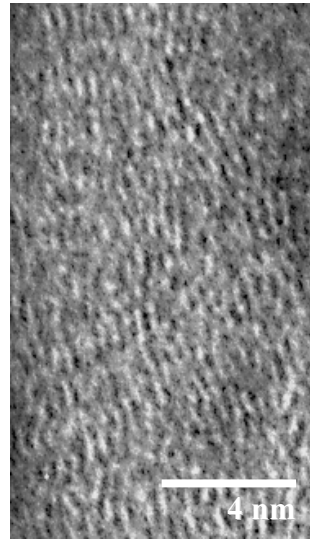
Figure VI.8 : Micrographies MEB de dépôts PyC sur fibres Hi-Nicalon avec $t_r = 0,5 \text{ s}$ (gauche) et $t_r = 5 \text{ s}$ (droite). $n_p^{\text{PyC}} = 3000$ dans les deux cas.

3.1.1.4. Observation MET de dépôts PyC avec $t_r = 0,5 \text{ s}$ et $t_r = 5 \text{ s}$.

Deux échantillons contenant des dépôts PyC élaborés respectivement avec $t_r = 0,5 \text{ s}$ et $t_r = 5 \text{ s}$ ont été observés par MET. Les clichés HR-MET sont présentés sur la figure VI.9. On remarque que lorsque $t_r = 0,5 \text{ s}$, la microstructure du PyC est très perturbée traduisant une microstructure très peu ordonnée du PyC. Le cliché HR-MET présente des franges de réseau de carbone distordues.



HR-MET du PyC
avec $t_r = 0,5s$



HR-MET du PyC
avec $t_r = 5s$

Figure VI.9 : Observations MET de couches de PyC avec $t_r = 0,5 s$ et $t_r = 5 s$.

Le cliché HR-MET du pyrocarbone élaboré avec $t_r = 5 s$ montre des franges mieux alignées, avec peu de perturbations.

3.1.2. Influence de la température sur le dépôt de PyC.

L'influence de la température sur le dépôt de PyC a été étudiée par microscopie optique en lumière polarisée. Trois dépôts de pyrocarbone ont été réalisés à trois températures différentes (1050, 1100 et 1150°C) avec un temps de réaction $t_r = 5 s$. La figure VI.10 présente les angles d'extinction mesurés en microscopie optique.

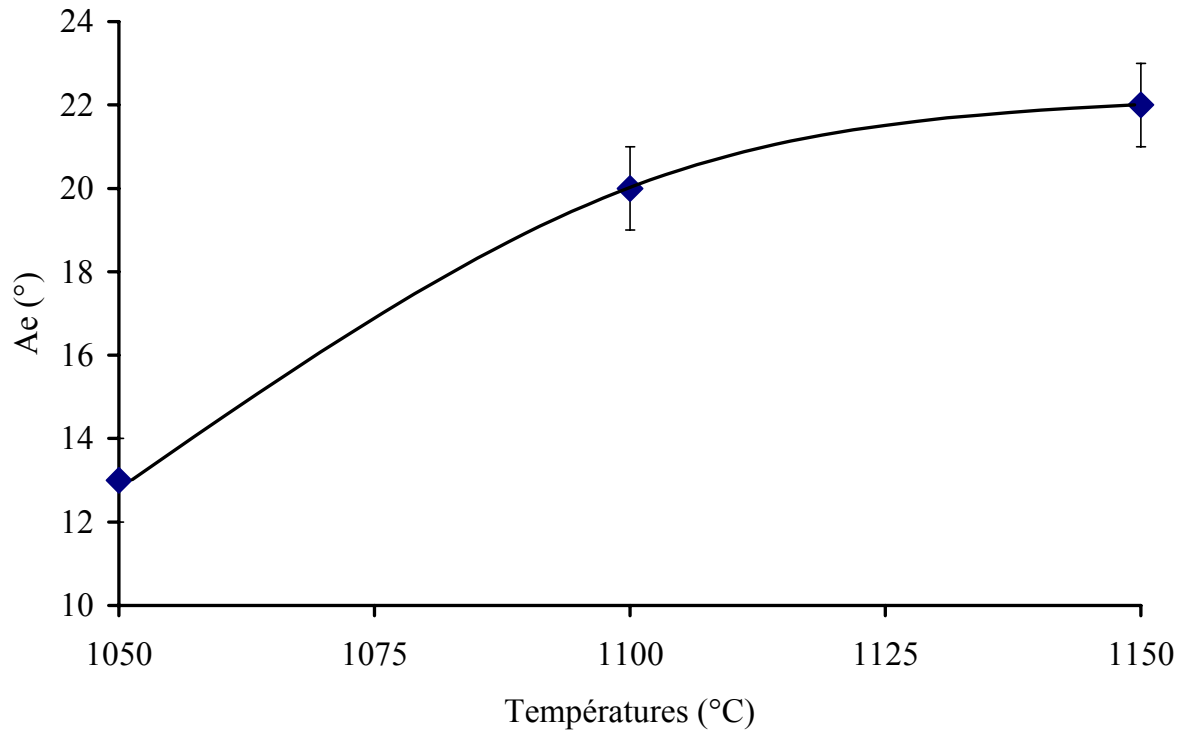


Figure VI.10 : Evolution de l'angle d'extinction en fonction de la température.

On observe sur la figure VI.10 que plus la température est importante, plus l'anisotropie du dépôt augmente, la structure passe du laminaire sombre au laminaire rugueux. Cette évolution est conforme aux résultats obtenus précédemment dans le dispositif à chauffage par induction (chapitre IV).

3.2. Cinétique de croissance de PyC en fonction de la température et de n_p^{PyC}

Après avoir montré que les paramètres température et temps de réaction avaient un effet sur la microstructure du dépôt de PyC, donc sur ses propriétés, nous avons cherché une loi liant l'épaisseur d'une couche et le nombre de pulses de précurseur du PyC (n_p^{PyC}). Cette étude a été menée pour différentes températures et pour les deux temps de réaction ($t_r = 5$ s et $t_r = 0,5$ s). La connaissance de la loi cinétique nous sera utile par la suite pour déposer une épaisseur donnée de PyC.

3.2.1. Cinétique de dépôt du PyC pour $t_r = 5$ s.

Pour cette étude, nous avons fixé la pression maximale à 2,5 kPa et le temps de réaction t_r à 5 s. Nous avons établi les vitesses de croissance à partir de dépôts de différentes épaisseurs (en jouant sur le nombre de pulses n_p^{PyC}) et pour différentes températures. Il est impossible d'utiliser des températures supérieures à 1150°C compte tenu de la température de ramollissement de la silice constituant le réacteur. Des températures inférieures peuvent être envisagées, mais la cinétique étant faible, il devient alors compliqué d'obtenir des dépôts suffisamment épais pour être mesurés avec toute la précision souhaitée. Le tableau VI.1 regroupe les valeurs des vitesses de croissance exprimées en nm/pulse.

Températures (°C)	Vitesses de croissances v_T^{PyC} (nm/pulse)
1050	1,9
1100	2,3
1150	3,3

Tableau VI.1.: Vitesses de croissance de PyC par P-CVD pour différentes températures, à $t_r = 5$ s, avec $P = 2,5$ kPa.

Nous avons exploité ces résultats pour déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction de dépôt de PyC par P-CVD dans ces conditions. La figure VI.11 présente le diagramme d'Arrhénius correspondant. L'énergie d'activation apparente déterminée à partir de la pente de la droite vaut 90 kJ/mol.

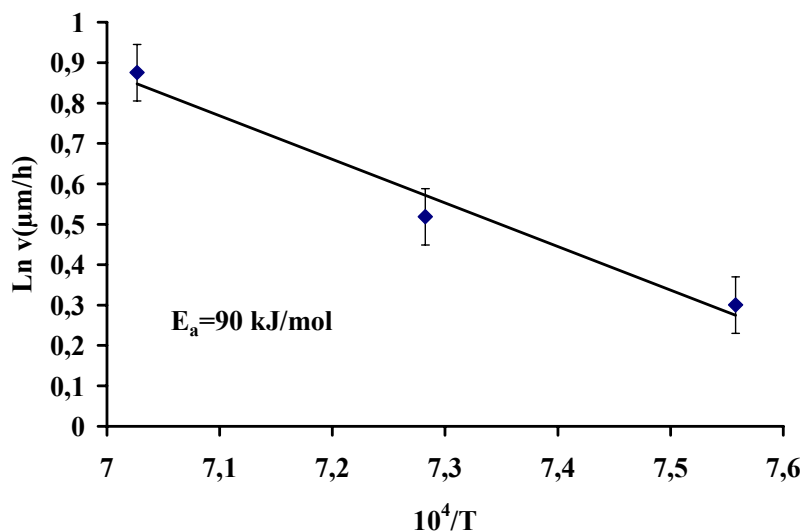


Figure VI.11 : Diagramme d'Arrhénius relatif au dépôt de PyC par P-CVD pour $t_r = 5$ s et $P = 2,5$ kPa.

La vitesse v est donnée en $\mu\text{m/h}$ en considérant $t_r = 5$ s/pulse.

3.3.2. Cinétique de dépôt pour $t_r = 0,5$ s.

Pour ce temps de réaction, nous n'avons réalisé qu'une étude de croissance pour $T = 1100^\circ\text{C}$ sous $P = 2,5$ kPa. La vitesse de croissance v_{1100}^{PyC} est de $0,4$ nm/pulse.

3.4. Etude de quelques dépôts multicouches épais sur fibres Hi-Nicalon pour $t_r = 5$ s.

L'uniformité des dépôts réalisés sur fibres Hi-Nicalon a été observée par des mesures d'épaisseurs de dépôt par interférométrie laser. Nous avons pour cela mesuré l'augmentation du diamètre de quatre monofilaments répartis sur la largeur du cadre en graphite en six points différents. Les différentes mesures sont reportées sur le graphe de la figure VI.12. Les dépôts obtenus sont homogènes sur la longueur des monofilaments. On remarque cependant une épaisseur de dépôt un peu plus importante sur les monofilaments centraux.

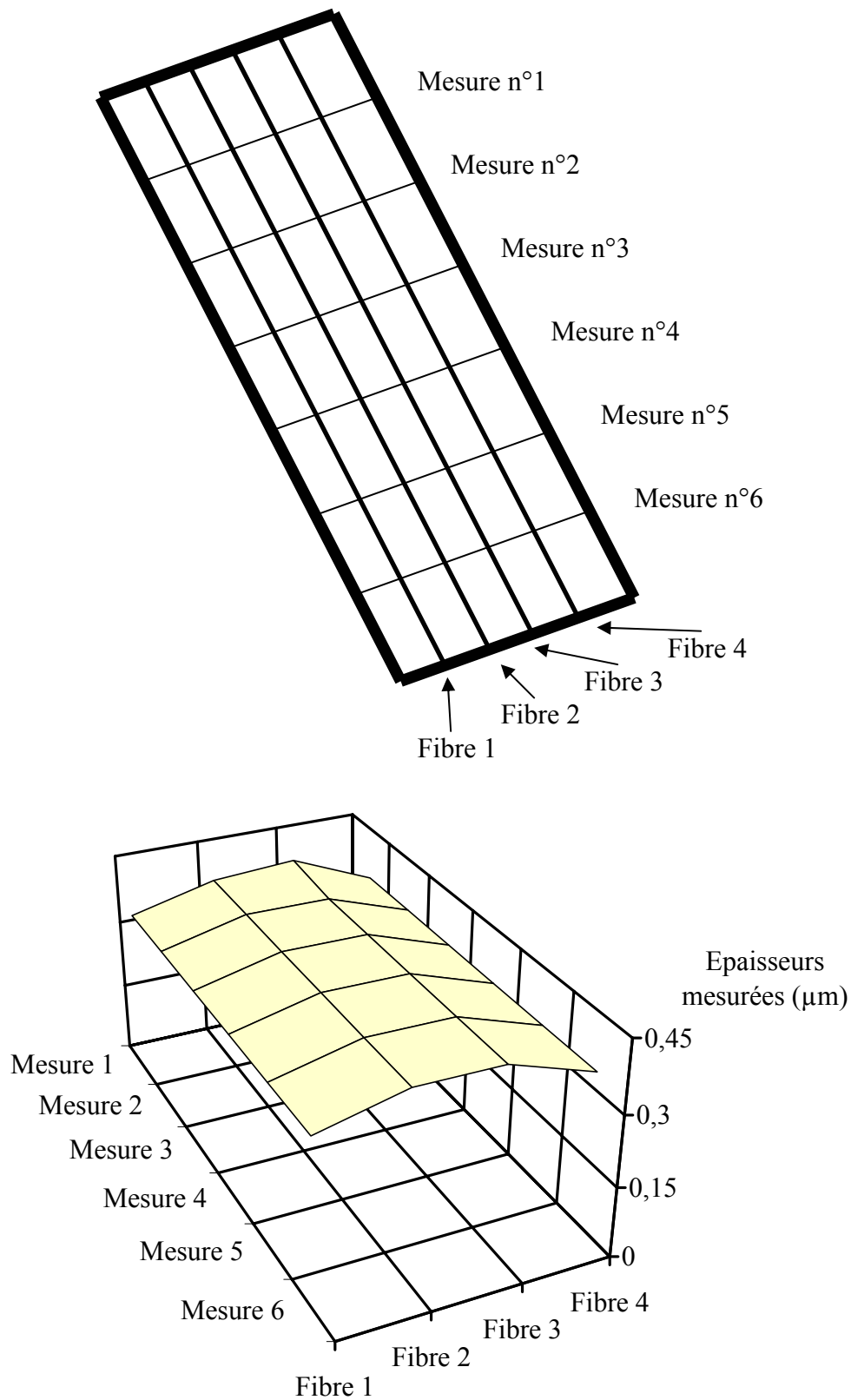


Figure VI.12 : Evolution de l'épaisseur de dépôt sur la longueur de la fibre et pour différentes positions sur la largeur du cadre.

Après avoir déterminé la cinétique de dépôt du PyC dans le réacteur, il nous fallait connaître celle du TiC_x ainsi que la consommation de PyC engendrée par la formation de TiC_x . L'interprétation de cette consommation reste toutefois complexe, puisque le carbone peut diffuser de part et d'autre de la couche de TiC_x . Aussi, pour faciliter les mesures, des revêtements multicouches épais à gradient d'épaisseurs ont été élaborés. Ceux-ci ont été obtenus en gardant un nombre de pulses n_p^{PyC} constant pour chaque sous-couche ($n_p^{PyC} = 200$) et en modifiant le nombre de pulses n_p^{TiC} pour chaque sous-couche de TiC_x .

Examinées par MEB les sous-couches se distinguent facilement les unes des autres. A titre d'illustration, la figure VI.13 présente les images de trois dépôts à gradient d'épaisseur.

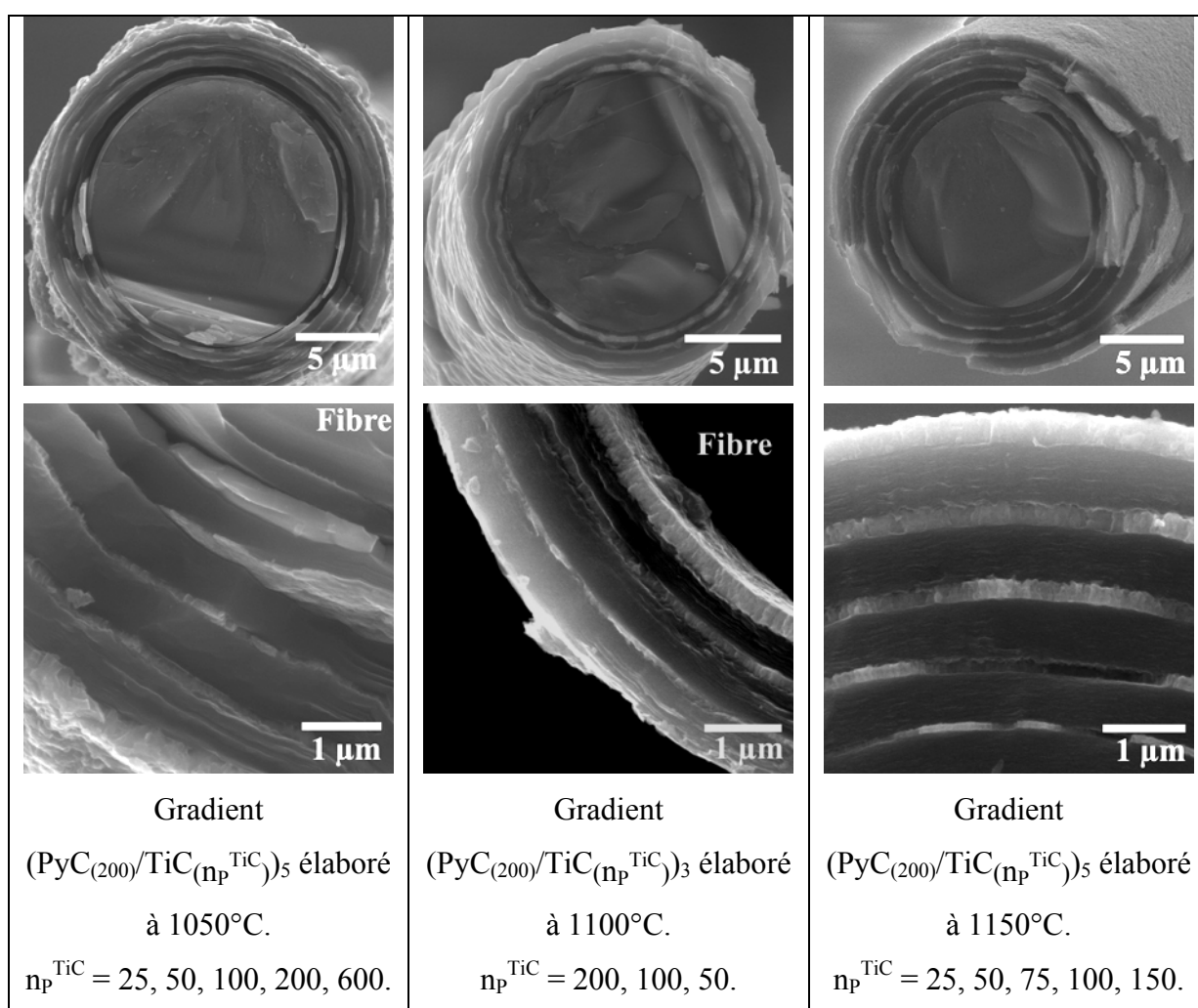


Figure VI.13 : Observation MEB des dépôts multicouches sur fibres Hi-Nicalon.

Sur la figure VI.14, les épaisseurs de dépôt sont portées en fonction de n_p^{TiC} pour différentes températures. Vincent [VINC87] avait trouvé une loi de croissance parabolique en fonction du temps. C'est pourquoi nous avons reporté, à titre de comparaison, l'évolution des épaisseurs de dépôt de TiC en fonction de $t^{1/2}$ avec $t = t_r \times n_p^{\text{TiC}}$ ($t_r = 5$ s) sur la figure VI.15. Les coefficients de corrélation R des droites de régression linéaire étant proches de 1, cette loi semble se vérifier ici. Le diagramme d'Arrhénius correspondant est présenté sur la figure VI.16.

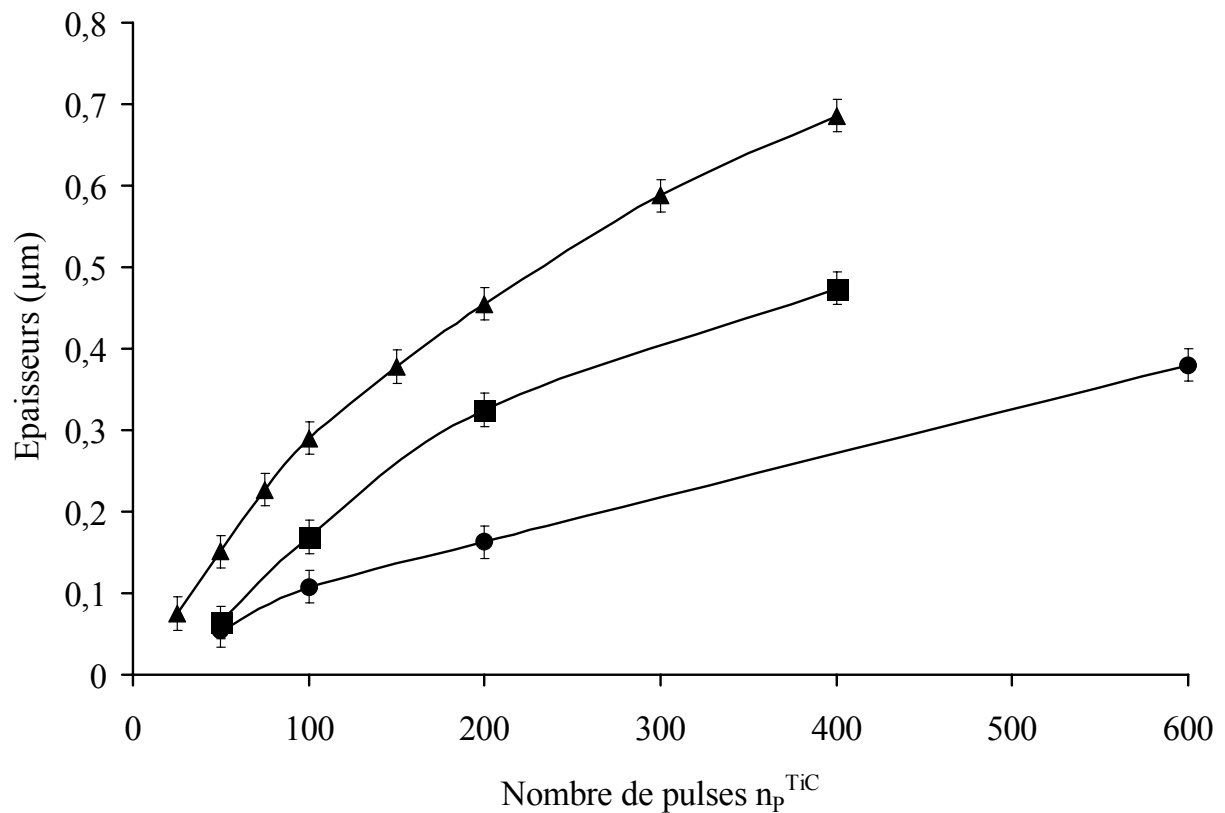


Figure VI.14 : Evolution de l'épaisseur de TiC_x en fonction de n_p^{TiC} pour différentes températures. ▲ 1150°C. ■ 1100°C. ● 1050°C.

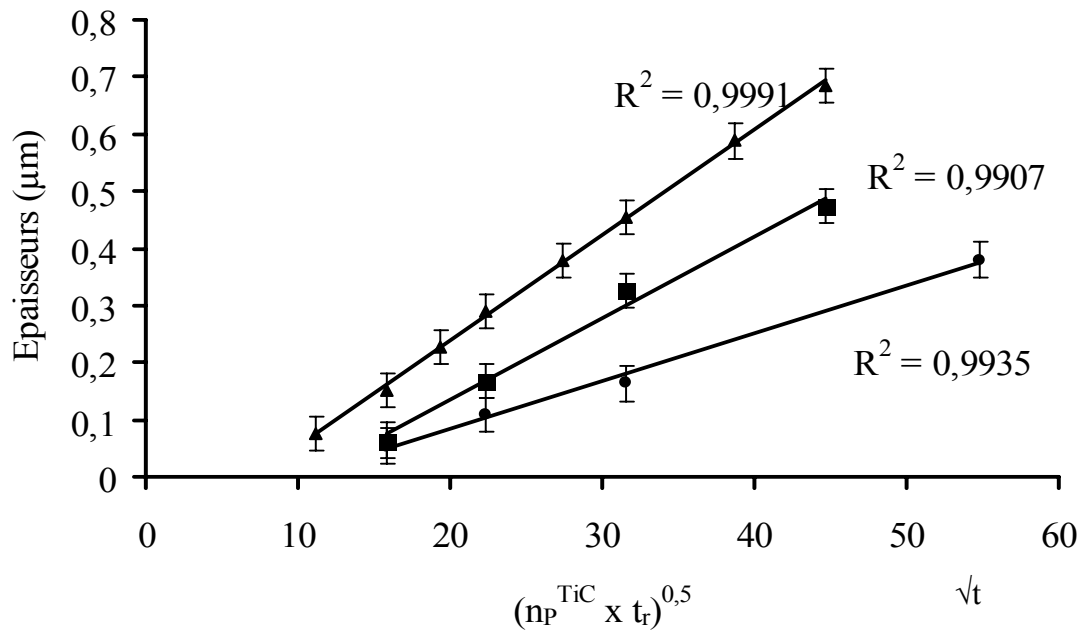


Figure VI.15 : Evolution de l'épaisseur de dépôt de TiC_x en fonction de la racine carrée du temps (produit du temps de réaction et du nombre de pulses).

▲ 1150°C. ■ 1100°C. ● 1050°C.

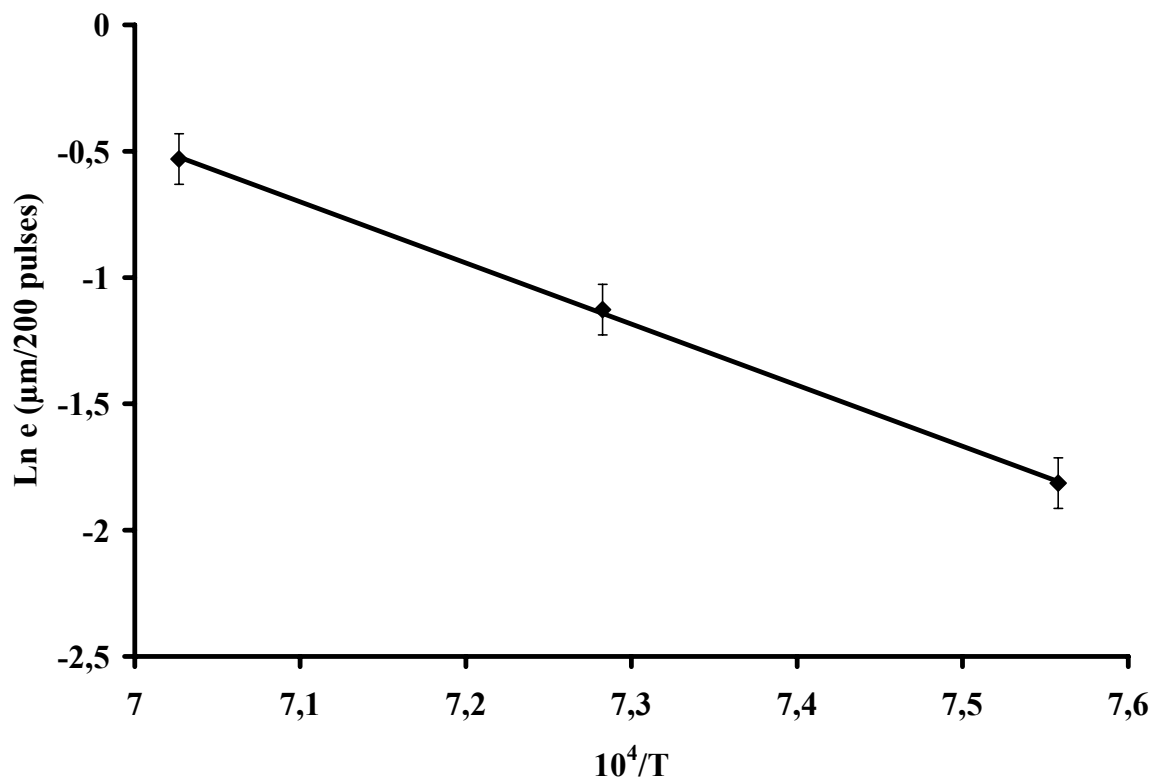


Figure VI.16 : Diagramme d'Arrhénius correspondant à $n_p^{\text{TiC}}=200$.

On remarque figure VI.15 que les droites ne passent pas par l'origine. Ceci indique la présence d'une phase d'amorçage. Cette phase sera plus amplement étudiée au chapitre VIII lors de la caractérisation MET de nos dépôts.

La figure VI.16 permet de déterminer l'énergie d'activation apparente E_a à partir de la pente de la droite d'Arrhénius, en tenant compte du phénomène de diffusion à l'état solide du carbone.

En supposant $e = (Dt)^{1/2}$,

avec $D = D_0 \exp(-E_a/RT)$

où e est l'épaisseur du dépôt de TiC_x et t la durée équivalente du dépôt (pratiquement on multiplie n_p^{TiC} par t_r). D est un coefficient de diffusion et D_0 correspond à un coefficient de diffusion intrinsèque. Nous avons exprimé e en micromètres et t en secondes.

Nous avons trouvé une énergie d'activation de 322 kJ/mol. Ce calcul a été effectué pour $n_p^{TiC} = 200$, soit $t = 1000$ s. On obtient alors la loi suivante :

$$e(\mu m) = \sqrt{1,599 \cdot 10^8 \times \exp\left(-\frac{322000}{RT}\right) \times t}$$

A partir de cette relation, il est possible de prévoir les épaisseurs des couches de TiC en connaissant n_p^{TiC} et la température. Dans le tableau VI.2, nous comparons quelques valeurs expérimentales et calculées.

T (°C)	n_p^{TiC}	e mesurée (μm)	e calculée (μm)
1050	100	0,108	0,121
1100	400	0,474	0,413
1150	300	0,588	0,588
1050	200	0,163	0,171
1100	200	0,324	0,292
1150	200	0,455	0,480

Tableau VI.2: Comparaison entre les épaisseurs expérimentales et les épaisseurs théoriques de dépôt de TiC_x en fonction de n_p^{TiC} et de la température.

Les vitesses de dépôt obtenues sont bien plus faibles qu'avec le premier réacteur. Cette différence pourrait être attribuée à une forte baisse de la température réelle du substrat pendant la phase d'introduction des gaz. Ce refroidissement par le mélange TiCl_4/H_2 serait en effet plus important dans le second réacteur en raison du plus grand volume de gaz introduit. Ce décalage entre température mesurée sous vide et sous flux gazeux est bien sûr corrigé en RCVD classique lorsque celle-ci est contrôlée en utilisant un pyromètre.

4. Etude de revêtements multicouches nanoséquencés.

Nous allons dans ce paragraphe étudier le dépôt de revêtements multicouches nanoséquencés à partir des résultats que nous avons obtenus dans les paragraphes précédents. Le but de ce travail est, dans un premier temps, d'observer la structure d'une telle architecture, puis, dans un second temps, de montrer l'influence du revêtement sur les propriétés mécaniques des fibres.

4.1. Elaboration de revêtements multicouches nanoséquencés.

Les revêtements que nous avons réalisés ici sont de type $(\text{PyC}_{(5)}/\text{TiC}_{(n_p^{\text{TiC}})})_{10}$. Nous avons volontairement fixé n (nombre de bicouches PyC/TiC) à 10 pour simplifier l'étude. La valeur de n_p^{TiC} est constante dans un même revêtement mais varie d'un revêtement multicouche à l'autre. Nous avons également réalisé un revêtement de référence, correspondant à un dépôt de 150 pulses de PyC . Dans tous les cas, les conditions opératoires ont été les suivantes : $T = 1100^\circ\text{C}$, $P_{\text{PyC}} = 2,5 \text{ kPa}$, $P_{\text{TiC}} = 10 \text{ kPa}$, $t_r = 5 \text{ s}$. Le tableau VI.3 donne l'épaisseur mesurée de chaque dépôt multicouche en fonction de ses conditions d'obtention : on vérifie qu'elle augmente avec n_p^{TiC} .

Revêtements	n_p^{PyC}	n_p^{TiC}	e revêtement (μm)
(PyC ₍₁₅₀₎)	150	/	0,29 ± 0,05
(PyC _{(5)/TiC₍₅₎)₁₀}	5	5	0,16 ± 0,05
(PyC _{(5)/TiC₍₁₀₎)₁₀}	5	10	0,19 ± 0,05
(PyC _{(5)/TiC₍₁₂₎)₁₀}	5	12	0,21 ± 0,05
(PyC _{(5)/TiC₍₁₃₎)₁₀}	5	13	0,22 ± 0,05
(PyC _{(5)/TiC₍₁₅₎)₁₀}	5	15	0,29 ± 0,05
(PyC _{(5)/TiC₍₂₀₎)₁₀}	5	20	0,33 ± 0,05
(PyC _{(5)/TiC₍₂₅₎)₁₀}	5	25	0,48 ± 0,06

Tableau VI.3 : Les différents revêtements multicouches nanoséquencés.

4.2. Observation MEB des multicouches.

Ces échantillons ont été observés en MEB. Nous présentons, sur la figure VI.17, les images obtenues de trois revêtements caractéristiques.

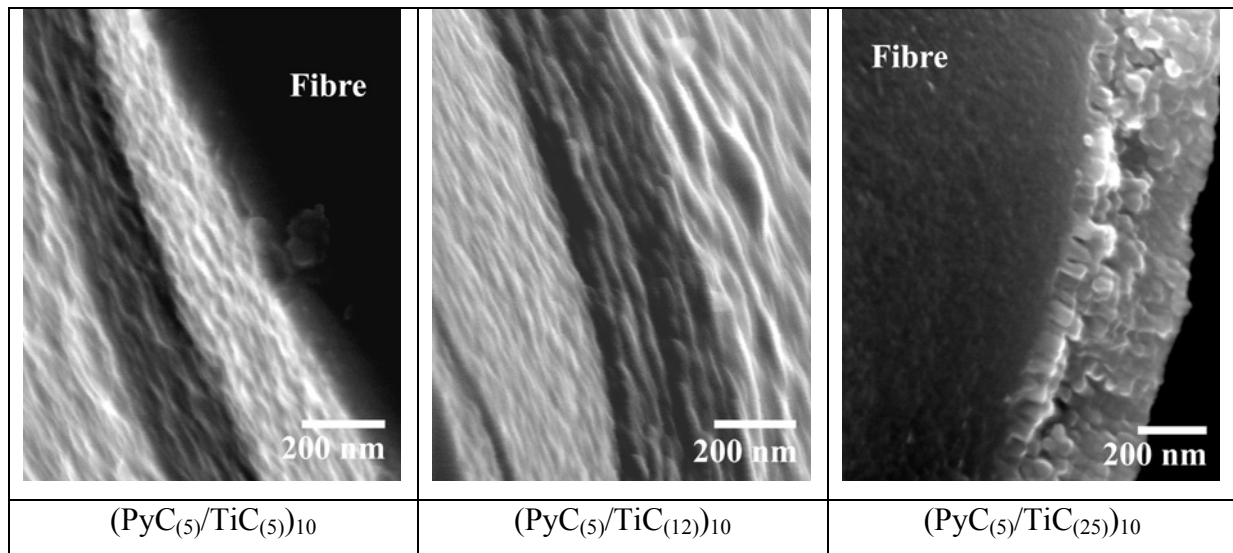


Figure VI.17 : Observation MEB de trois revêtements pour $n = 10$, $n_p^{PyC} = 5$ et différentes valeurs de n_p^{TiC} .

Les deux premiers revêtements présentent une texture en strates, ce qui est compatible avec la capacité d'une interphase à jouer le rôle de fusible mécanique. Le dernier, quant à lui,

correspond à un agglomérat de TiC même si l'on devine encore un empilement de couches dans ce revêtement réalisé avec $n_p^{\text{TiC}} = 25$.

4.3. Propriétés mécaniques des fibres revêtues.

Ces fibres revêtues ont été testées mécaniquement, en traction monotone à température ambiante selon la procédure décrite au chapitre III. Les contraintes à rupture sont reportées au tableau VI.4. On remarque que lorsque $n_p^{\text{TiC}} \geq 13$, les valeurs de contrainte à rupture chutent. Ceci signifie que la présence du dépôt, à partir de $n_p^{\text{TiC}} = 13$, affaiblit la fibre. Nous avons représenté l'évolution de la contrainte à rupture en fonction de n_p^{TiC} sur la figure VI.18.

Revêtements	$\sigma_{0,632}$ (MPa)
(PyC ₍₁₅₀₎)	2695 (320)
(PyC _{(5)/TiC₍₁₀₎)₁₀}	2400 (486)
(PyC _{(5)/TiC₍₁₂₎)₁₀}	2480 (470)
(PyC _{(5)/TiC₍₁₃₎)₁₀}	1545 (326)
(PyC _{(5)/TiC₍₁₅₎)₁₀}	855 (230)
(PyC _{(5)/TiC₍₂₀₎)₁₀}	980 (240)
(PyC _{(5)/TiC₍₂₅₎)₁₀}	425 (140)

Tableau VI.4 : Evolution des propriétés mécaniques des fibres revêtues en fonction de n_p^{TiC} .

Entre parenthèses : écarts types.

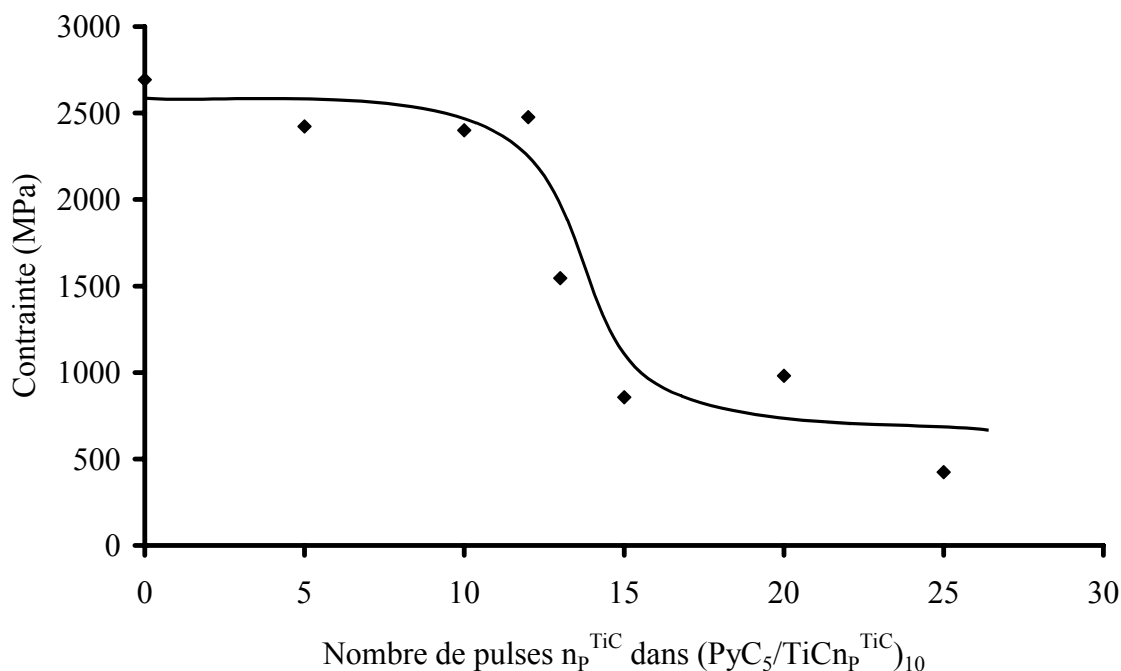


Figure VI.18 : Evolution de la contrainte à rupture en fonction de n_p^{TiC} .

Une hypothèse peut être avancée pour expliquer la faible valeur de la contrainte pour un nombre élevé de pulses n_p^{TiC} : la possibilité de soudure des couches de carbure entre elles conduisant à un revêtement pouvant se comporter comme une épaisse couche monolithique. Un examen plus approfondi de la structure des couches par MET sera développé au chapitre VIII.

5. Conclusions.

Le nouveau réacteur utilisé pour le dépôt des interphases permet d'obtenir des dépôts homogènes sur la longueur des monofilaments.

Nous avons, dans ce chapitre, réalisé des dépôts multicouches séquencés à différentes échelles. Les dépôts épais ont permis une étude des cinétiques de croissance des différents matériaux du revêtement. Nous avons également montré qu'une augmentation de la température et du temps de réaction augmentait l'anisotropie du pyrocarbone. Toutefois, il faut bien noter que la température a une incidence sur la réactivité des espèces gazeuses entre elles et sur la réactivité de la surface de dépôt. Le temps de réaction, lui, n'intervient a priori que sur la maturation de la phase gazeuse. L'étude en température a permis de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction de dépôt de PyC mais aussi de TiC_x .

Les dépôts multicouches nanoséquencés ont été effectués sur fibres Hi-Nicalon en maintenant le nombre de bicouches n constant, ainsi que n_p^{PyC} (fixé à 5), pour des conditions opératoires constantes en température (1100°C) et en pression ($P_{PyC} = 2,5$ kPa et $P_{TiC} = 10$ kPa). Une perte de texture feuilletée des revêtements couplée à une perte des propriétés mécaniques des fibres intervient pour de $n_p^{TiC} \geq 13$; ainsi, nous nous placerons en dessous de cette valeur critique pour l'élaboration d'interphases multicouches nanoséquencées dans des micro- ou des minicomposites.

Chapitre VII : Microcomposites SiC_f/SiC à interphases multicouches nanoséquencées.

1. Réalisation de microcomposites à $V_f = 50\%$	149
1.1. Conditions de dépôt de SiC.....	149
1.2. Mesure de l'épaisseur de dépôt et de V_f	151
2. Tests en traction monotone de microcomposites à $t_r = 5$ s et à n_p^{TiC} variable.....	152
2.1. Interphase PyC de référence.....	152
2.2. Conditions d'essai de traction.....	153
2.3. Résultats des essais de traction monotone.....	153
3. Comportement avec des cycles charge/décharge : mesure de la contrainte de cisaillement interfacial τ	154
3.1. La méthode LRE.....	155
3.2. La méthode ORRVF.....	155
3.3. Comparaison entre les deux méthodes.....	155
4. Estimation de la contrainte de cisaillement interfacial dans les microcomposites Hi-Nicalon/(PyC/TiC) _n /SiC avec $t_r = 5$ s.....	156
5. Comportement de microcomposites à interphases à $t_r = 0,5$ s et à n_p^{TiC} variable en traction monotone et avec des cycles charge/décharge.....	158
5.1. Traction monotone.....	158
5.2. Cycles charge/décharge sur les microcomposites avec $t_r = 0,5$ s. Estimation de la contrainte de cisaillement interfacial.....	160
6. Observation MEB des microcomposites à interphases nanoséquencées ($t_r = 5$ s).....	163
6.1. Observation des interphases multicouches.....	163
6.2. Observation des microcomposites après traction par microscopie électronique à balayage.....	164
7. Conclusions.....	165

Chapitre VII : Microcomposites SiC_f/SiC à interphases multicouches nanoséquencées.

Le microcomposite est le plus petit élément composite unidirectionnel représentatif. Les temps d'élaboration sont courts et les matériaux obtenus permettent d'obtenir des informations caractéristiques du composite. Toutefois, la taille de ces objets rend leur manipulation délicate. Tout comme pour les fibres, il est nécessaire de tester un certain nombre de microcomposites d'un même lot pour obtenir une représentation statistique raisonnable. Nous verrons dans ce chapitre les conditions d'élaboration de tels matériaux notamment le dépôt de la matrice SiC par LP-CVD. Les propriétés mécaniques en traction monotone seront également présentées ainsi que leurs comportements lors d'essais en mode cycle charge/décharge. Au cours de ce travail, nous avons étudié si la texture des sous-couches de carbone pyrolytique pourrait avoir une influence sur les propriétés des composites : nous avons donc élaboré deux types de composites, l'un avec des sous-couches de PyC déposées avec un $t_f = 5$ s et l'autre avec un $t_f = 0,5$ s.

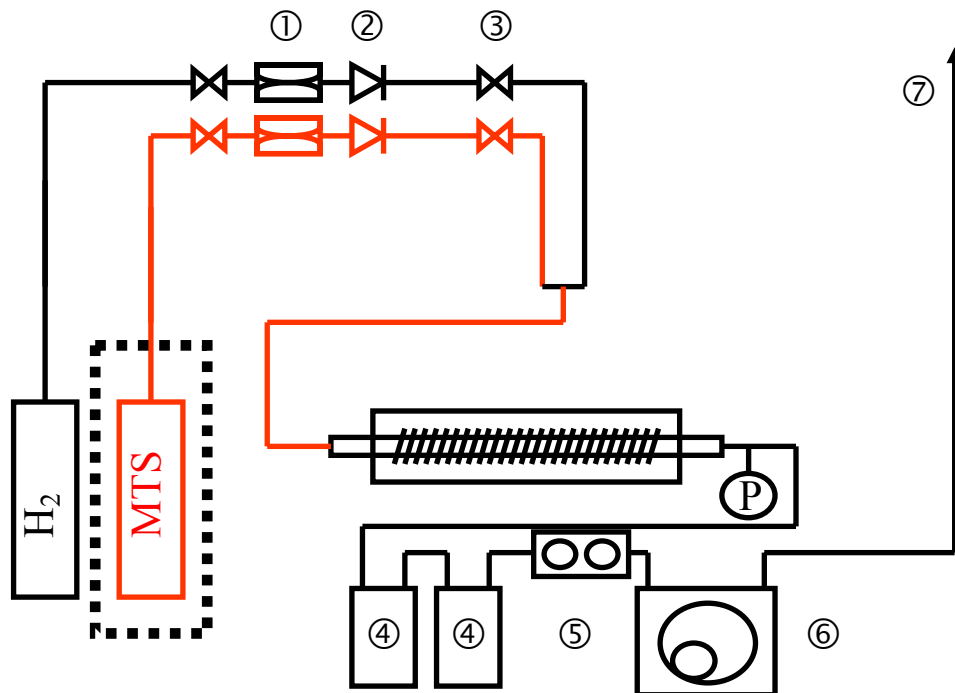
1. Réalisation de microcomposites à $V_f = 50\%$.

Ce paragraphe présente les conditions d'élaboration ainsi que le dispositif expérimental de dépôt de la matrice SiC par LP-CVD. Il est nécessaire de fixer au moins un paramètre caractéristique du microcomposite avant élaboration : la fraction volumique de fibre V_f . Dans ce travail, nous avons fixé cette fraction à 50%, soit une épaisseur de matrice de 2,5 μm pour un diamètre de fibre moyen de 14 μm . Cette valeur V_f est compatible avec celle du composite réel.

1.1. Conditions de dépôt de SiC.

Le précurseur utilisé est le MTS (MéthylTrichloroSilane, CH_3SiCl_3) combiné à de l'hydrogène, afin d'éviter les codépôts SiC-C ou SiC-Si. Le rapport $[\text{H}_2]/[\text{MTS}]$ que nous avons choisi est de 4. Le débit total gazeux est de 250 sccm, la pression de 1,5 kPa et la température est fixée à 950°C. La durée du dépôt est de 30 min. La pression est stabilisée par une vanne régulatrice de pression mécanique à membrane (MR16, Leybold). Les débits gazeux sont contrôlés par des débitmètres massiques. Le MTS étant évaporé, il est nécessaire

de chauffer l'ensemble de la ligne pour éviter les recondensations. L'hydrogène et le MTS ne sont mélangés qu'en sortie de débitmètres. Le four résistif utilisé (Nabertherm) permet un contrôle et une régulation interne de la température. Deux pièges cryogéniques sont nécessaires pour éviter le passage de produits de réaction au travers de la vanne régulatrice et dans la pompe primaire. Le schéma du dispositif est donné sur la figure VII.1.



①	Débitmètres massiques
②	Vannes pneumatiques
③	Vannes manuelles
④	Pièges cryogéniques
⑤	Vanne de régulation de pression
⑥	Pompe à vide primaire
⑦	Event

Figure VII.1 : Dispositif expérimental de dépôt de la matrice SiC par LP-CVD.

D'un point de vue pratique, les interphases étant élaborées dans un autre réacteur, les fibres revêtues sont laissées sur les cadres en graphite (voir chapitre VI) qui sont ensuite placés dans une cage de diffusion (Papyex, Carbone Lorraine) avant introduction dans la chambre de dépôt (figure VII.2).

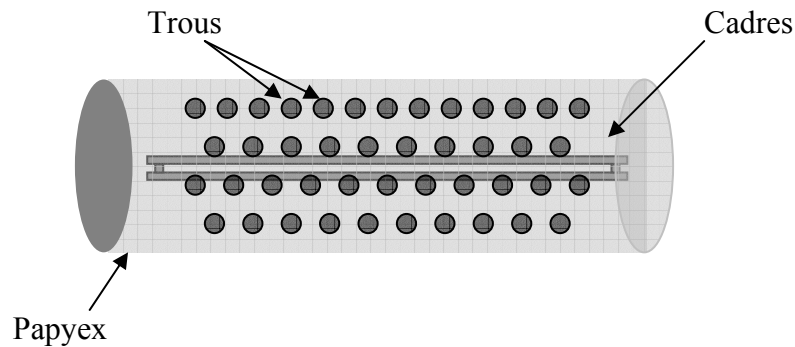


Figure VII.2 : Cage de diffusion.

1.2. Mesure de l'épaisseur de dépôt et de V_f .

Deux moyens ont été utilisés pour déterminer l'épaisseur de chaque couche. Le premier consiste à utiliser l'interférométrie laser. Le diamètre des fibres collées sur le cadre est mesuré par interférométrie en différents points de leur longueur avant et après dépôt. Il peut être aisé ainsi de remonter à l'épaisseur du dépôt. Toutefois, une épaisseur de dépôt de 300 nm est difficilement mesurable par cette méthode, même en considérant le second ordre de l'interférence. Un autre moyen de mesure est l'observation MEB des dépôts obtenus. La mesure est directe et bien plus précise. Toutefois, ce sont des mesures ponctuelles sur quelques fibres qui ne reflètent pas les variations éventuelles sur la longueur de la fibre.

Après dépôt de la matrice, on peut remonter à la fraction volumique de fibre, connaissant le rayon initial de la fibre (r_f), le rayon après dépôt de l'interphase et de la matrice (r_t) et l'épaisseur de l'interphase. Ces mesures sont faites par observations MEB (figure VII.3).

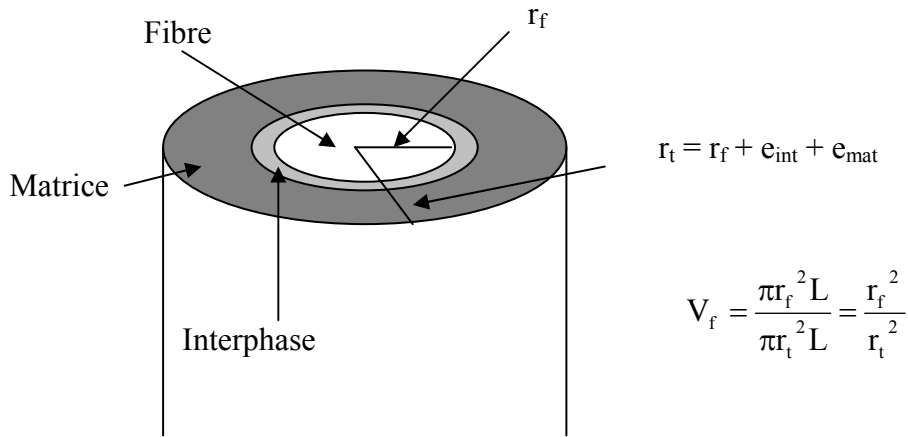


Figure VII.3 : Calcul de V_f .

Prenons par exemple une fibre Hi-Nicalon (diamètre moyen 14 μm) sur laquelle nous avons déposé une interphase de 500 nm d'épaisseur, puis une matrice d'une épaisseur de 2,5 μm . Le calcul nous donne un $V_f = 0,49$, soit 49% de fibre.

2. Tests en traction monotone de microcomposites à $t_r = 5$ s et à n_p^{TiC} variable.

2.1. Interphase PyC de référence.

Une interphase de référence constituée de pyrocarbone a été élaborée par P-CVD. Cette interphase (PyC₂₂₅) a été réalisée avec 225 pulses de C₃H₈ (n_p^{PyC}) sous 1100°C à une pression crête de 2,5 kPa et $t_r = 5$ s. Cet ensemble fibre et revêtement a été testé mécaniquement en traction monotone. Les résultats sont les suivants (tableau VII.1) :

Revêtement	ε rupture (%)	σ rupture (MPa)	E (GPa)	m (module Weibull)
PyC ₂₂₅	0,88	2525	266	5,1

Tableau VII.1 : Résultats mécaniques en traction monotone de l'ensemble fibre et revêtement pyrocarbone de référence.

2.2. Conditions d'essai de traction.

Plusieurs lots de microcomposites à interphases multicouches nanoséquencées $(\text{PyC}_{(5)}/\text{TiC}_{(n_{\text{P}}^{\text{TiC}})})_n$ ont été élaborés avec $n_{\text{P}}^{\text{TiC}}$ et n compris entre 2 et 11 et entre 20 et 40 respectivement. Ces microcomposites ont été ensuite testés mécaniquement en traction monotone à température ambiante (longueur de jauge : 2 cm) sur une machine de microtraction Adamel MTS DY22C. La vitesse de déplacement de la traverse a été fixée à $0,1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. La complaisance de cette machine, déterminée sur des fibres Hi-Nicalon non revêtues, est de $0,189 \text{ mm}/\text{N}$.

2.3. Résultats des essais de traction monotone.

La figure VII.4 montre deux courbes caractéristiques des essais de traction effectués sur ces matériaux.

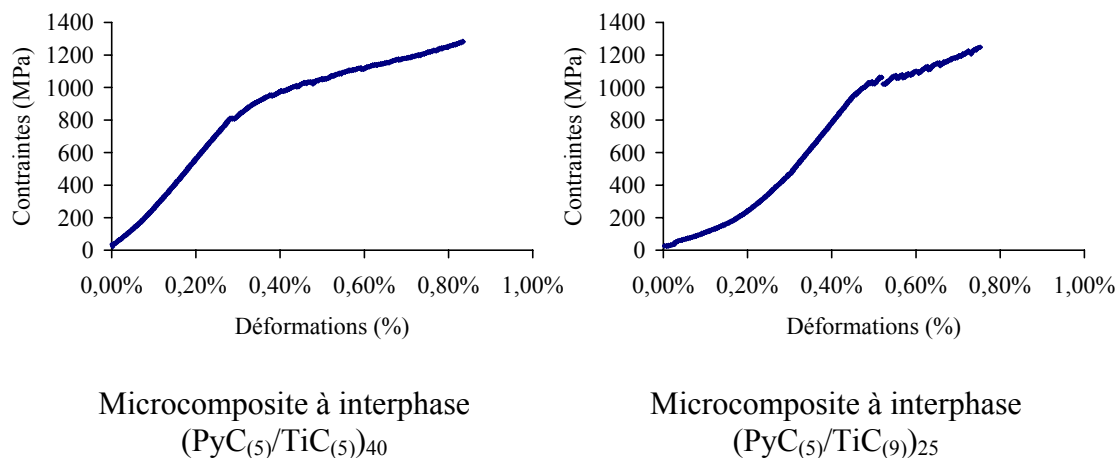


Figure VII.4 : Courbes de traction monotone caractéristiques de microcomposites à interphases nanoséquencées.

Les résultats de ces essais de traction regroupés au tableau VII.2 ne montrent pas de tendance marquée d'une interphase à l'autre malgré le nombre d'échantillons testés par lot. La dispersion observée sur la fraction volumique de fibre (50 à 60%) peut en être une des raisons. Effectivement, il semble difficile de contrôler précisément l'épaisseur de dépôt de la

matrice d'une expérience à l'autre. On peut tout de même remarquer que tous ces microcomposites présentent une zone d'endommagement traduisant la multifissuration de la matrice et le déchaussement des fibres. Ces composites ne sont donc pas fragiles, et l'interphase de chacun des lots présentés joue le rôle de fusible mécanique.

Interphase	V _f (%)	ε _c ^e (%)	σ _c ^e (MPa)	ε _c ^r (%)	σ _c ^r (MPa)
PyC ₍₂₂₅₎	55	0,24 _(0,05)	880 ₍₁₈₅₎	0,45 _(0,13)	1195 ₍₂₁₀₎
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₂₎) ₄₀	60	0,14 _(0,04)	615 ₍₁₃₀₎	0,71 _(0,25)	1225 ₍₃₄₀₎
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₅₎) ₄₀	56	0,29 _(0,03)	880 ₍₈₀₎	0,61 _(0,21)	1205 ₍₁₆₅₎
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₇₎) ₃₀	54	0,12 _(0,03)	460 ₍₁₂₅₎	0,60 _(0,16)	925 ₍₂₀₀₎
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₉₎) ₂₅	56	0,27 _(0,04)	860 ₍₁₁₀₎	0,62 _(0,21)	1245 ₍₂₃₅₎
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₁₁₎) ₂₀	52	0,16 _(0,05)	740 ₍₁₅₀₎	0,31 _(0,17)	935 ₍₁₃₅₎

Tableau VII.2 : Résultats moyens des essais mécaniques en traction monotone sur des microcomposites Hi-Nicalon/(PyC₍₅₎/TiC_{(n_p^{TiC})_n)/SiC.}

Entre parenthèses : écarts types.

3. Comportement avec des cycles charge/décharge : mesure de la contrainte de cisaillement interfacial τ.

Des cycles charge/décharge ont été réalisés sur ces microcomposites afin d'estimer la contrainte de cisaillement interfaciale. La machine de traction utilisée ici est une MTS Synergie 400 couplée à un ordinateur pilotant la machine (Logiciel Autotrac). Ce dispositif nous a permis de réaliser des essais en mode charge/décharge avec un déplacement de la traverse deux fois plus lent (0,05 mm.min⁻¹). Une chaîne acoustique est ajoutée au système de traction pour compter le nombre de fissures engendrées lors de l'essai. L'exploitation des résultats est effectuée en utilisant deux méthodes : la méthode LRE et la méthode ORRVF (voir chapitre III).

3.1. La méthode LRE.

Cette méthode utilise l'ouverture des boucles d'hystérésis $\delta\Delta$ à différents niveaux de contrainte σ et le nombre N de fissures occasionnées lors de l'essai.

3.2. La méthode ORRVF.

Cette méthode repose sur la mise en équations mathématiques des enveloppes des boucles d'hystérésis. L'évolution du module (noté E^{dd} , mesuré en début de décharge ou en début de recharge), la contrainte de décohésion interfaciale (σ_f^D), mais aussi les contraintes thermiques (σ_f^T), sont prises en considération dans les équations. Il est toujours nécessaire de connaître le nombre de fissures créées lors de l'essai. De plus, la déformation résiduelle est directement prise en compte dans les expressions analytiques par le biais de τ , σ_f^D et σ_f^T . Nous n'avons cependant pas tenu compte dans notre modélisation des contraintes d'origines thermiques, puisque les valeurs des coefficients d'expansion thermique de la fibre et de la matrice sont très proches ($\alpha_{\text{fibre}} = 3,5 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $\alpha_{\text{SiC}}^{950^\circ\text{C}} = 4,5 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$).

3.3. Comparaison entre les deux méthodes.

D'après la littérature, les valeurs des contraintes de cisaillement interfacial calculées à partir de ces deux méthodes peuvent dans certains cas être différentes. Il faut noter que l'utilisation de la méthode LRE est restreinte aux matériaux présentant des énergies de décohésion faibles, ce qui signifie que la longueur de la zone de glissement lors du déchargement est inférieure à la longueur de la zone déliée (les fissures dans ce cas restent ouvertes). Ainsi, cette méthode est efficace pour les mesures de contraintes de cisaillement interfacial faibles (10 MPa) à intermédiaires (30-40 MPa). Pour des valeurs de τ supérieures à 40 MPa, la méthode LRE a tendance à sous-évaluer τ par rapport à la méthode ORRVF. Cette dernière méthode est plus générale. Elle tient compte d'un plus grand nombre de paramètres, et de différents cas de figures avant et après la saturation. Il faut enfin noter que ces deux méthodes reposent sur le principe d'une contrainte τ constante le long des surfaces en frottement quelle que soit la contrainte σ_c appliquée, et considèrent que l'interphase est suffisamment fine pour être assimilée à une interface.

4. Estimation de la contrainte de cisaillement interfacial dans les microcomposites Hi-Nicalon/(PyC/TiC)_n/SiC avec $t_r = 5$ s.

Différents lots de microcomposites ont été testés mécaniquement en mode cycles charge/décharge. Les résultats obtenus sont donnés à la figure VII.5 et au tableau VII.3.

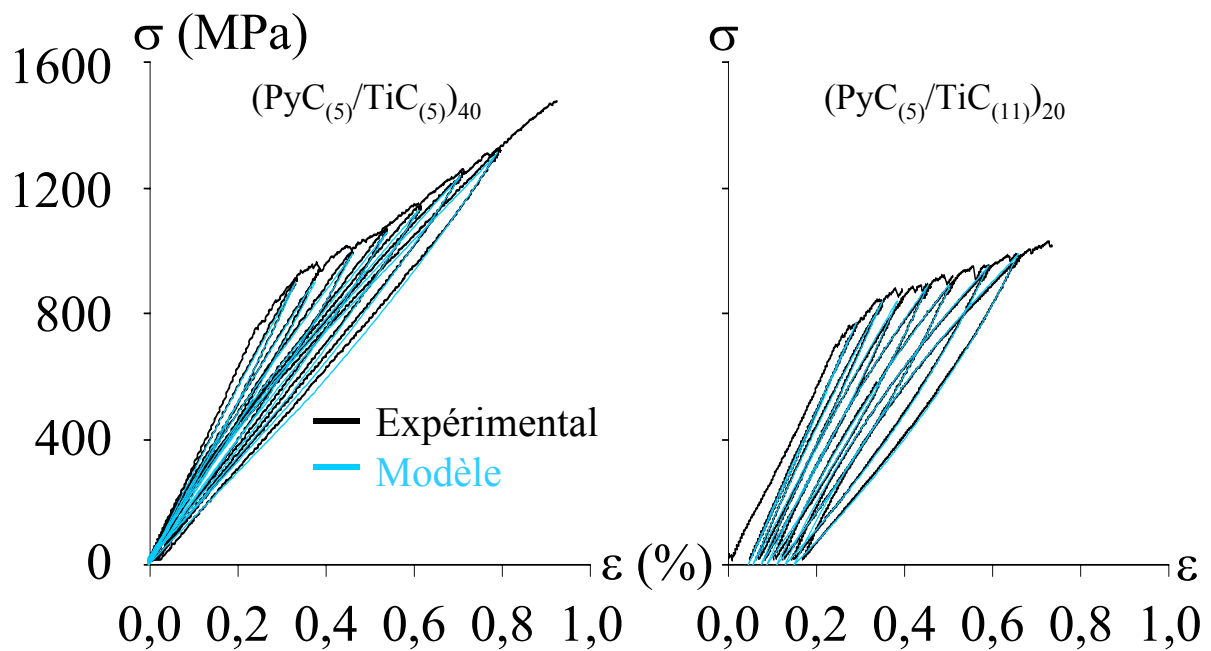


Figure VII.5 : Courbes contrainte/déformation en mode charge/décharge de microcomposites à interphases multicouches nanoséquencées ($t_r = 5$ s).

Interphases	N _{tot}	τ (LRE) (MPa)	τ (ORRVF) (MPa)
PyC ₍₂₂₅₎	60	41	37
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₂₎) ₄₀	149	56	102
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₅₎) ₄₀	176	50	79
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₇₎) ₃₀	185	32	42
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₉₎) ₂₅	61	17	19
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₁₁₎) ₂₀	44	8	8

Tableau VII.3 : Résultats mécaniques. Estimations des contraintes de cisaillement par les modèles LRE et ORRVF. N_{tot} est le nombre total de fissures matricielles.

D'après ces résultats, on remarque que les deux méthodes donnent les mêmes tendances en fonction de n_p^{TiC} malgré les écarts annoncés entre les fortes valeurs de τ . La valeur voisine de 40 MPa obtenue pour la référence carbone est moyenne, typique d'une liaison fibre/matrice intermédiaire. Lorsque l'on intercale des sous-couches de TiC, la force de la liaison est augmentée tant que $n_p^{TiC} \leq 5$. Puis, lorsque l'on augmente n_p^{TiC} , on observe une diminution marquée de la contrainte de cisaillement interfacial jusqu'aux environs de 10 MPa, qui est alors caractéristique d'une liaison fibre/matrice faible. La figure VII.6 montre l'évolution de ces résultats mécaniques.

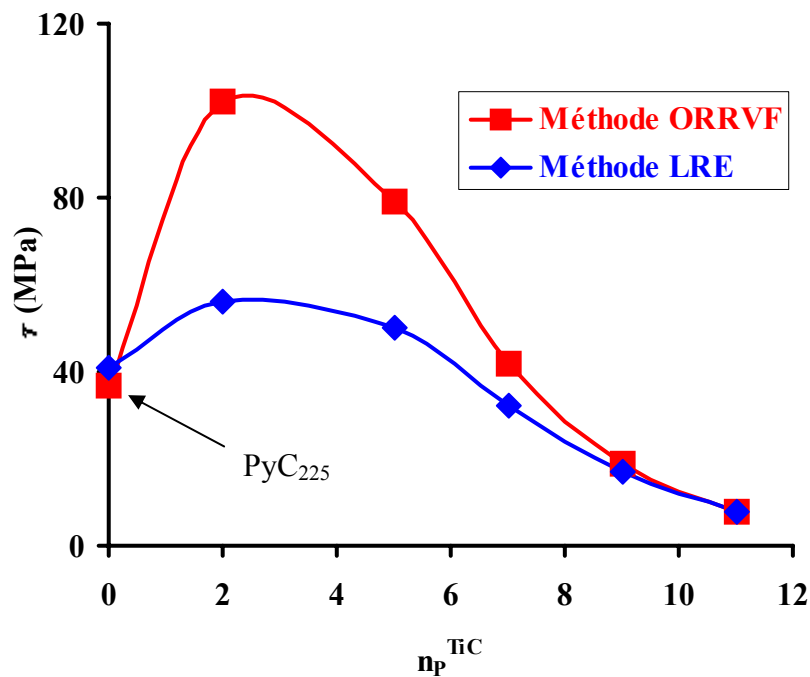


Figure VII.6 : Evolution de τ en fonction de n_p^{TiC} et de la méthode utilisée.

5. Comportement de microcomposites à interphases à $t_r=0,5$ s et à n_p^{TiC} variable en traction monotone et avec des cycles charge/décharge.

5.1. Traction monotone.

A partir de la connaissance de la cinétique de croissance du pyrocarbone, pour conserver des épaisseurs de sous-couche de PyC équivalentes pour $t_r = 0,5$ s et pour $t_r = 5$ s, nous utiliserons un n_p^{PyC} de 40 lorsque $t_r = 0,5$ s. Nous avons dans un premier temps vérifié, tout comme dans le cas où $t_r = 5$ s, s'il existait un nombre de pulses n_p^{TiC} critique à partir duquel les fibres perdaient leurs propriétés initiales. Les résultats sont donnés au tableau VII.4, et l'évolution des propriétés en fonction de n_p^{TiC} est représentée à la figure VII.7.

Revêtements	e revêtement (μm)	$\sigma_{0,632}^r$ (MPa)
(PyC ₍₁₃₀₀₎)	$0,55 \pm 0,05$	2612 (545)
(PyC _{(40)/TiC₍₂₎)₄₂}	$0,58 \pm 0,05$	2589 (559)
(PyC _{(40)/TiC₍₇₎)₃₀}	$0,48 \pm 0,05$	1868 (393)
(PyC _{(40)/TiC₍₁₁₎)₂₀}	$0,47 \pm 0,05$	1581 (806)
(PyC _{(40)/TiC₍₂₀₎)₁₅}	$0,41 \pm 0,05$	346 (111)

Tableau VII.4 : Propriétés mécaniques des fibres revêtues d'un dépôt multicouche avec

$t_r = 0,5$ s.

Entre parenthèses : écarts types.

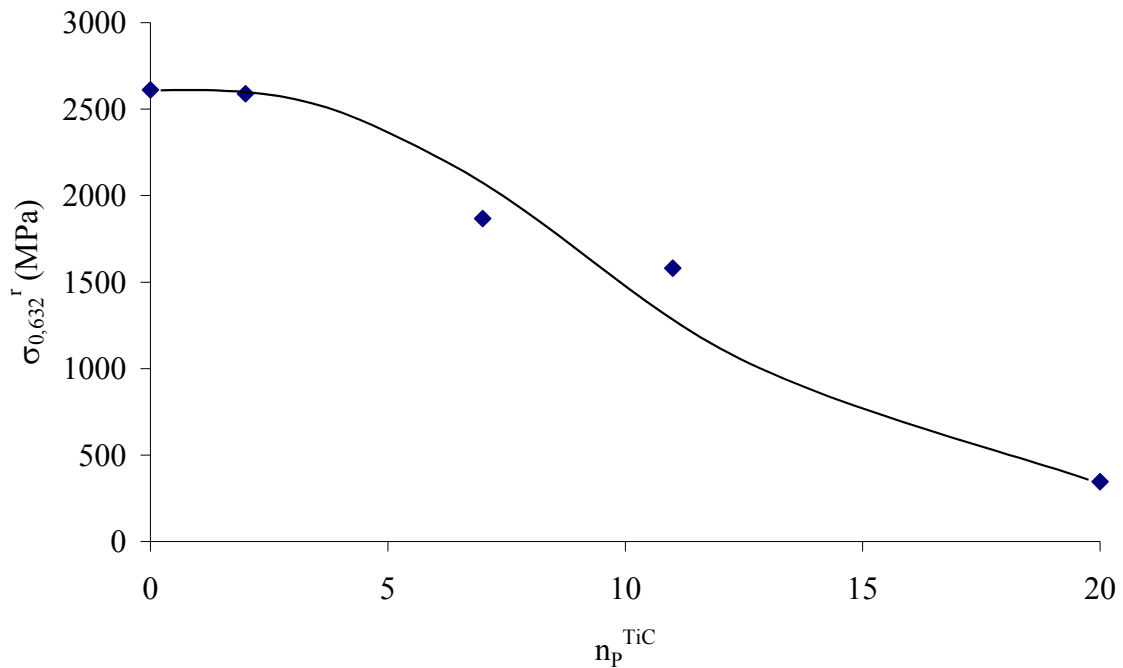


Figure VII.7 : Evolution de la contrainte $\sigma_{0,632}^r$ des fibres revêtues en fonction de n_p^{TiC} avec $t_r = 0,5$ s.

On observe sur la figure VII.7, que la perte de propriétés intervient plus tôt que dans le cas de $t_r = 5$ s. Effectivement, elle se produit dès $n_p^{\text{TiC}} = 7$ au lieu de $n_p^{\text{TiC}} = 12$ dans le cas de $t_r = 5$ s, mais cette perte est ici plus progressive. L'étude microstructurale par MET décrite dans le chapitre VIII expliquera cette différence.

Plusieurs lots de microcomposites à $t_r = 0,5$ s et à n_p^{TiC} variable ont été réalisés et testés mécaniquement. Les résultats des essais sur ces matériaux sont rassemblés dans le tableau VII.5.

Interphases	V _f (%)	ε _c ^e (%)	σ _c ^e (MPa)	ε _c (%)	σ _c (MPa)
PyC ₍₁₃₀₀₎	64	0,27 _(0,1)	1022 ₍₂₇₄₎	0,66 _(0,33)	1377 ₍₃₃₂₎
(PyC ₍₄₀₎ /TiC ₍₂₎) ₄₂	52	0,27 _(0,06)	910 ₍₁₃₂₎	0,71 _(0,19)	1544 ₍₂₄₀₎
(PyC ₍₄₀₎ /TiC ₍₇₎) ₃₀	53	0,28 _(0,03)	1005 ₍₆₄₎	0,56 _(0,22)	1328 ₍₂₅₂₎
(PyC ₍₄₀₎ /TiC ₍₁₁₎) ₂₀	54	0,27 _(0,04)	995 ₍₁₃₉₎	0,44 _(0,22)	1197 ₍₃₁₈₎
(PyC ₍₄₀₎ /TiC ₍₂₀₎) ₁₅	56	0,15 _(0,04)	595 ₍₁₆₃₎	0,15 _(0,04)	595 ₍₁₆₃₎

Tableau VII.5 : Résultats des essais mécaniques en traction monotone sur les microcomposites élaborés avec t_r = 0,5 s et n_p^{TiC} variables.

n_p^{PyC} est maintenu constant et égal à 40.

Entre parenthèses : écarts types.

Pour un nombre de pulses n_p^{TiC} ≤ 11, on remarque à partir de ces essais, quand n_p^{TiC} augmente, que la contrainte à rupture σ_c^r diminue, pour des limites élastiques σ_c^e voisines. Ceci signifie que plus n_p^{TiC} augmente, plus on tend vers une courbe à plateau, c'est-à-dire vers une liaison fibre/matrice faible. Ce dernier point sera confirmé par la détermination de la contrainte de cisaillement. Enfin, le composite à interphase (PyC₍₄₀₎/TiC₍₂₀₎)₁₅ est fragile.

5.2. Cycles charge/décharge sur les microcomposites avec t_r = 0,5 s. Estimation de la contrainte de cisaillement interfacial.

Les microcomposites élaborés avec ces interphases ont été testés en réalisant des cycles charge/décharge. Les résultats obtenus sont regroupés au tableau VII.6.

Interphase	N_{tot}	τ (ORRVF) (MPa)
PyC ₍₁₃₀₀₎	58	29
(PyC ₍₄₀₎ /TiC ₍₂₎) ₄₂	148	92
(PyC ₍₄₀₎ /TiC ₍₇₎) ₃₀	107	7
(PyC ₍₄₀₎ /TiC ₍₁₁₎) ₂₀	87	9
(PyC ₍₄₀₎ /TiC ₍₂₀₎) ₁₅	*	*

Tableau VII.6 : Résultats des essais mécaniques en cycles charge/décharge sur les microcomposites avec $t_r = 0,5$ s.

* Le microcomposite à interphase (PyC₍₄₀₎/TiC₍₂₀₎)₁₅ est fragile, aucun cycle n'a pu être réalisé.

D'après ces résultats, on remarque une augmentation de la force de la liaison fibre/matrice par rapport à la référence PyC puis une diminution en fonction de n_p^{TiC} . Le microcomposite à interphase (PyC₍₄₀₎/TiC₍₂₀₎)₁₅ n'a pu être testé car il est trop fragile. On remarque également que par rapport à la référence PyC, l'introduction de TiC dans l'interphase en quantité contrôlée augmente de façon importante la valeur de la contrainte de cisaillement.

La figure VII.8 présente les courbes caractéristiques des microcomposites testés.

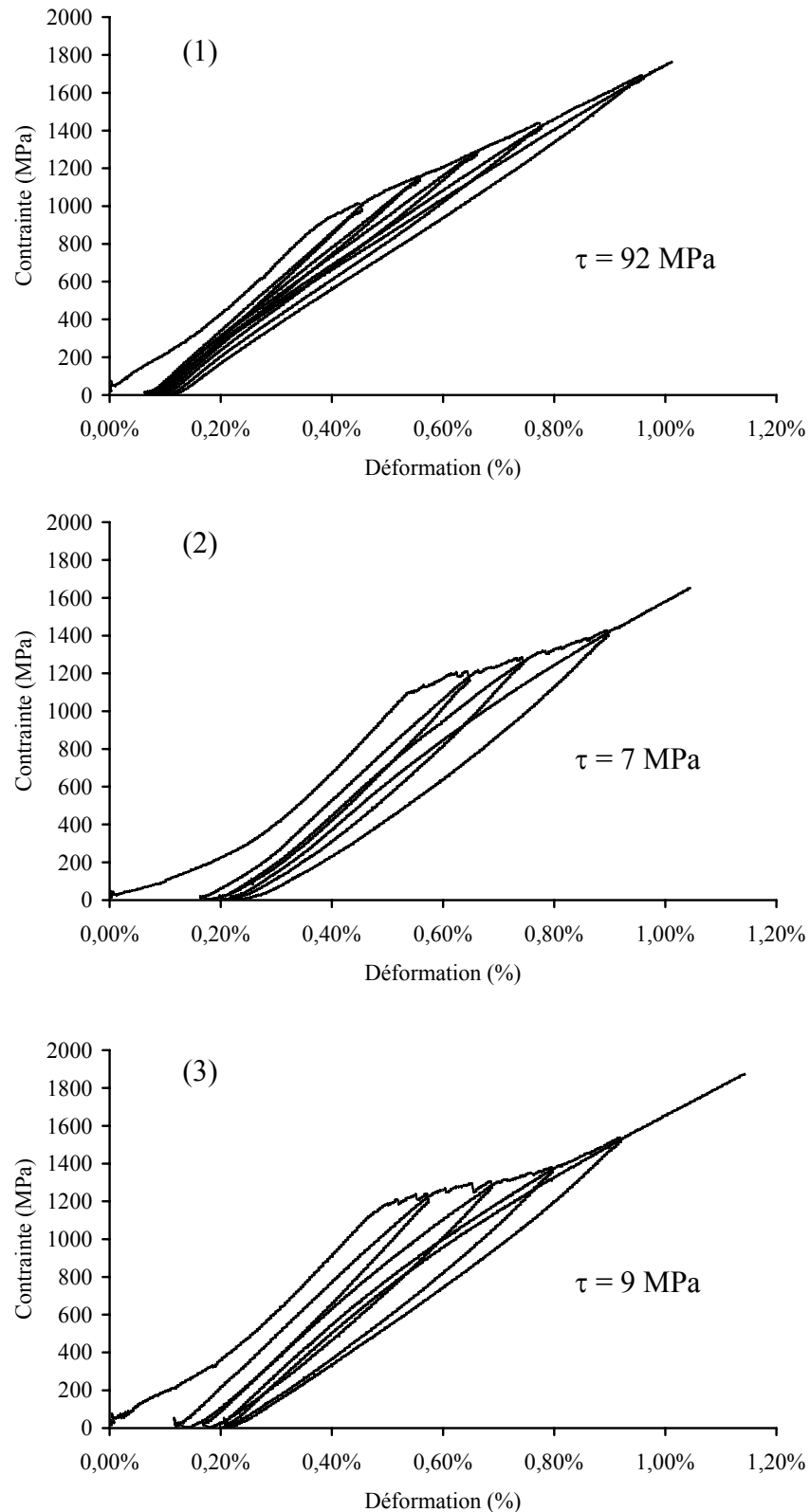


Figure VII.8 : Courbes force/déplacement caractéristiques des essais en mode charge/décharge de microcomposites à interphases (1) (PyC₍₄₀₎/TiC₍₂₎)₄₂, (2) (PyC₍₄₀₎/TiC₍₇₎)₃₀, (3) (PyC₍₄₀₎/TiC₍₁₁₎)₂₀.

6. Observation MEB des microcomposites à interphases nanoséquencées ($t_r = 5$ s).

6.1. Observation des interphases multicouches.

Les interphases multicouches ont été observées par microscopie électronique à balayage afin de rendre compte de l'évolution de la texture de l'interphase en fonction de n_p^{TiC} . Les micrographies représentatives sont rassemblées à la figure VII.9.

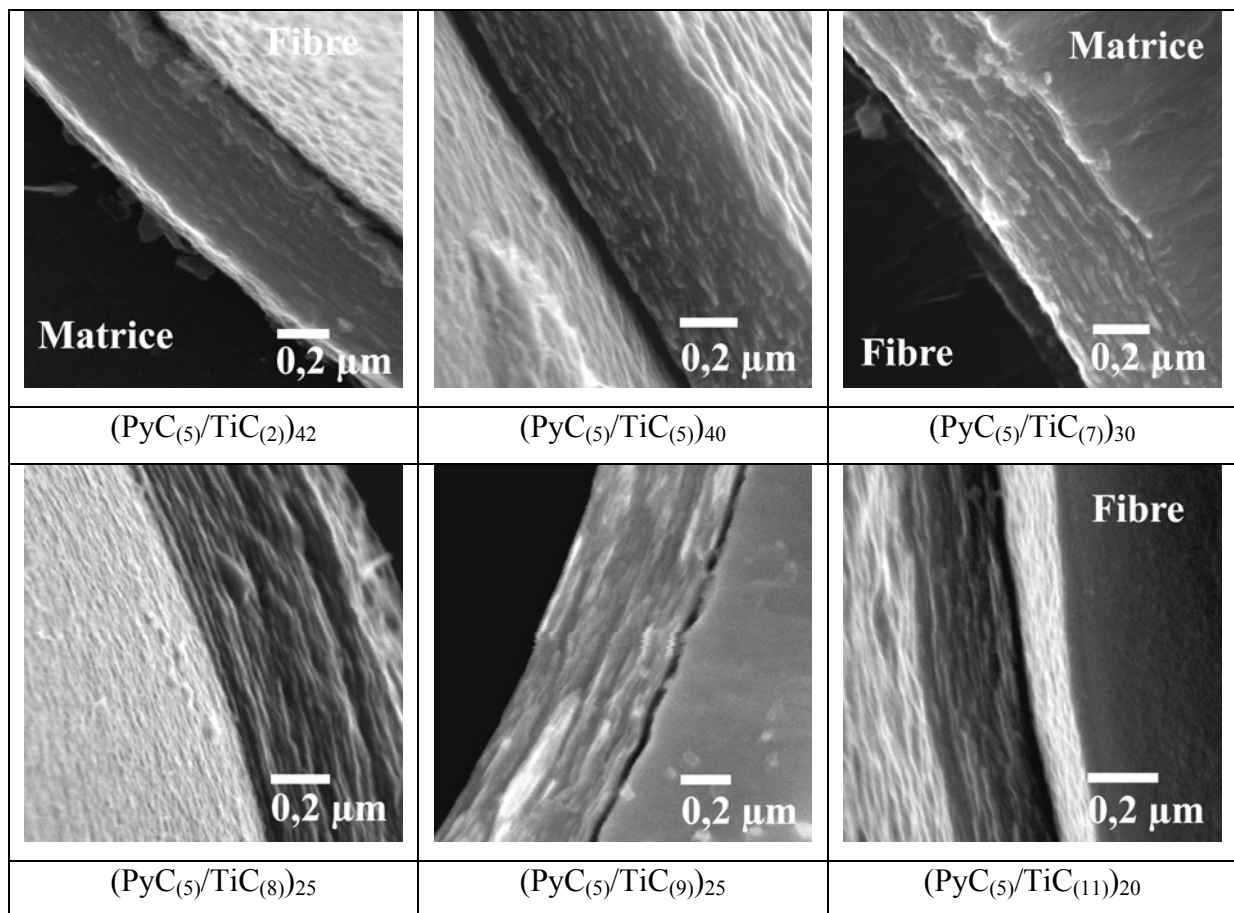


Figure VII.9 : micrographies MEB des interphases multicouches nanoséquencées ($t_r = 5$ s).

A partir de ces micrographies, on peut remarquer que plus n_p^{TiC} augmente, plus l'aspect feuilleté est marqué. Pour l'interphase (PyC₍₅₎/TiC₍₂₎)₄₂, cette texture n'est pratiquement pas visible, ce qui peut s'expliquer par le fait que le nombre de pulses n_p^{TiC} est trop faible pour créer des interfaces PyC/TiC_x nettes. Il semble toutefois délicat d'avancer ici

une évolution de l'épaisseur des feuillets, compte tenu de leur très faible épaisseur et de la méthode d'observation. Ceci fera l'objet du chapitre suivant.

6.2. Observation des microcomposites après traction par microscopie électronique à balayage.

L'observation des talons d'éprouvette après rupture en traction a pour but de savoir sur quel élément reste accroché préférentiellement l'interphase (sur la fibre ou sur la matrice). Cela permet de localiser la décohésion ou la déviation des fissures matricielles intervenant lors de l'extraction des fibres. Cet aspect peut aussi avoir une grande importance au niveau de la tenue à l'oxydation du composite comme nous le verrons plus tard. Cette étude repose sur un aspect statistique, un grand nombre de clichés MEB sont nécessaires pour en tirer des conclusions.

Les résultats de l'observation sont présentés sous forme d'un tableau précisant la nature de l'interphase et la localisation de celle-ci (tableau VII.7).

Interphase	Localisation de l'interphase
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₂₎) ₄₂	Sur la fibre
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₅₎) ₄₀	Sur la fibre
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₇₎) ₃₀	Sur la fibre
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₈₎) ₂₅	Sur la fibre
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₉₎) ₂₅	Sur la fibre
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₁₀₎) ₂₅	Sur la fibre et sur la matrice
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₁₁₎) ₂₀	Sur la matrice
(PyC ₍₅₎ /TiC ₍₁₂₎) ₂₀	Sur la matrice

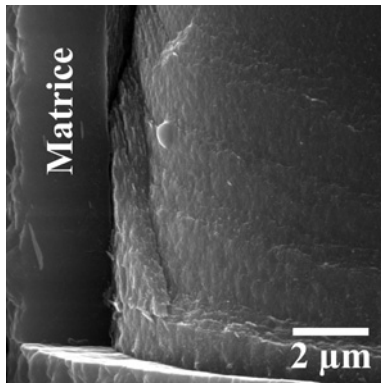
Tableau VII.7 : Localisation de l'interphase sur les résidus de traction par MEB.

On remarque que lorsque n_p^{TiC} est supérieur à 10, l'interphase n'adhère plus autant sur la fibre, et l'interphase se retrouve du côté de la matrice.

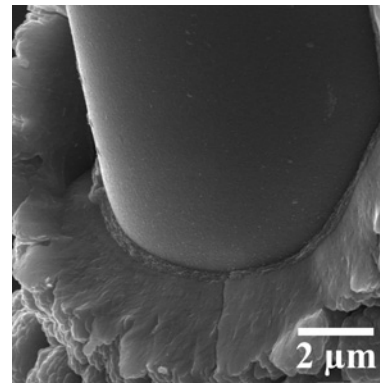
En se basant sur ces simples observations, il semblerait que l'interface fibre/interphase ou les toutes premières sous-couches joue un rôle essentiel : si la liaison est forte, l'interphase reste accrochée à la fibre et la contrainte de cisaillement est élevée ; si la liaison est faible,

l'interphase se désolidarise de la fibre, et la contrainte de cisaillement est faible. L'étude MET du chapitre VIII va préciser ce point.

Nous présentons quelques micrographies pour illustrer ces observations (figure VII.10).



(PyC₍₅₎/TiC₍₅₎)₄₀ : Interphase accrochée à la fibre. $\tau \approx 80$ MPa



(PyC₍₅₎/TiC₍₁₁₎)₂₀ : Interphase accrochée sur la matrice. La fibre est mise à nue. $\tau = 8$ MPa

Figure VII.10 : Observation MEB de résidus de traction pour la localisation de l'interphase.

7. Conclusions.

Nous avons élaboré des microcomposites à interphases multicouches nanoséquencées avec deux types de pyrocarbone, obtenus en utilisant deux temps de réactions ($t_r = 0,5$ et $t_r = 5$ s). Ces différents microcomposites, ainsi que les fibres revêtues, ont été testés mécaniquement en traction monotone et en traction avec des cycles charge/décharge. Les essais de traction monotone sur les fibres revêtues nous ont indiqué la présence d'un nombre de pulses critique de TiC à partir duquel les propriétés mécaniques des fibres étaient diminuées, pour les deux temps de réaction. Pour $t_r = 5$ s, ce n_p^{TiC} critique est marqué par une perte brutale de propriétés, alors que dans le cas de $t_r = 0,5$ s, cette perte semble plus progressive.

Dans le cas de $t_r = 5$ s, les microcomposites testés en traction montrent tous des comportements non fragiles lorsque n_p^{TiC} est inférieur à la valeur critique. Toutefois, à partir de ces seuls essais de traction, il est difficile d'en dégager des tendances du fait d'une dispersion probablement trop importante de la fraction volumique de fibres.

Lorsque $t_r = 0,5$ s, les microcomposites présentent également un comportement non fragile lorsque n_p^{TiC} est inférieur ou proche de la valeur critique. Cependant, des tendances entre les différents microcomposites en fonction de n_p^{TiC} peuvent être dégagées : plus n_p^{TiC} se rapproche de la valeur critique, plus la contrainte à rupture se rapproche de la contrainte à la limite élastique. Par conséquent, plus n_p^{TiC} augmente, plus on se dirige vers un comportement mécanique décrivant une courbe contrainte/déformation à plateau.

Lors d'essais de traction avec cycles de charge/décharge les mesures de contrainte de cisaillement interfacial sur microcomposites montrent, pour les deux temps de réaction utilisés lors du dépôt de pyrocarbone, une évolution similaire en fonction de n_p^{TiC} . En effet, la présence de couches de TiC de plus en plus épaisses dans l'interphase provoque la diminution de la contrainte de cisaillement interfacial, et ce, quelle que soit la méthode utilisée (LRE ou ORRVF). Toutefois, lorsque les épaisseurs des sous-couches de TiC sont trop importantes, le comportement des microcomposites devient fragile. Il faut remarquer que les plus fortes valeurs de contrainte de cisaillement ont été systématiquement obtenues pour les valeurs les plus faibles de n_p^{TiC} . Ces valeurs sont de plus toujours bien supérieures aux valeurs des deux références (interphases de pyrocarbone avec deux t_r différents).

Les observations par microscopie électronique à balayage ont montré des textures en feuillets favorables à la déviation des fissures matricielles. Ces textures semblent de mieux en mieux définies lorsque n_p^{TiC} augmente.

Des observations MEB complémentaires ont permis de mettre en évidence l'accrochage préférentiel de l'interphase sur la fibre ou sur la matrice en fonction de n_p^{TiC} . Nous avons observé que lorsque n_p^{TiC} était inférieur ou égal à 10, l'interphase sur les talons d'éprouvette après traction restait accroché à la fibre préférentiellement. Lorsque n_p^{TiC} est supérieur à 10, l'interphase semble rester accrochée préférentiellement à la matrice.

Ces résultats montrent l'important rôle joué par les premières sous-couches de l'interphase.

Chapitre VIII : Etude des interphases par microscopie électronique en transmission.

1. Elaboration des lames minces : lames longitudinales de microcomposites après tests de rupture en traction.	167
2. Caractérisation d'une interphase à $t_r = 5$ s et à n_p^{TiC} variable.	168
2.1. Structure du carbure de titane pour $n_p^{TiC} \leq 13$	170
2.2. Evolution de l'anisotropie structurale du pyrocarbone.	172
2.3. Agglomérat de TiC pour $n_p^{TiC} > 13$	172
3. Relation entre microstructure et mécanisme de dépôt.	174
4. Relation entre microstructure et propriétés mécaniques.	175
5. Caractérisation d'une interphase à $t_r = 0,5$ s et à n_p^{TiC} variable.	176
5.1. Mise en évidence d'une fissure au sein de l'interphase.	178
5.2. Observations HR-MET de l'interphase.	179
5.3. Influence du temps de réaction d'élaboration du PyC (t_r) sur la structure globale d'une interphase multicouche.	182
6. Conclusion.	182

Chapitre VIII : Etude des interphases par microscopie électronique en transmission.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la microstructure des interphases multicouches nanoséquencées élaborées par P-CVD/P-RCVD. Nous allons ensuite décrire l'évolution de la microstructure de chacune des sous-couches en fonction de n_p^{TiC} , ainsi que les différents phénomènes rencontrés. Deux types de pyrocarbone seront observés et comparés en fonction des temps de réaction utilisés en P-CVD ($t_r = 5$ s et $t_r = 0,5$ s). Les observations MET seront confrontées aux résultats mécaniques pour mieux relier les phénomènes régissant le comportement du composite à la microstructure de l'interphase. Tout d'abord, nous allons présenter plus en détail les méthodes de préparation des lames minces que nous avons employées.

1. Elaboration des lames minces : lames longitudinales de microcomposites après tests de rupture en traction.

L'étape la plus délicate pour l'observation d'échantillons en MET est incontestablement la préparation des lames minces. Plusieurs techniques existent, mais bien souvent elles ne sont pas adaptées à la préparation de lames de microcomposites. Une méthode de préparation efficace pour l'obtention de lames de qualité correcte est donnée par Jacques *et al.* [JACQ97b]. Elle utilise une résine (M-BOND 610, références données au chapitre III). Une goutte de cette résine est étalée sur une plaque non adhérente de téflon parfaitement lisse. Les microcomposites sont ensuite placés longitudinalement dans cette résine, de façon à ce qu'ils soient les plus serrés possible. Ce dernier point est très important, puisque chaque microcomposite va protéger son voisin d'une attaque latérale sévère lors de l'amincissement ionique. Une seconde plaque de téflon est placée sur la préparation avec un poids, le tout est alors mis à l'étuve pour cuisson à 150°C. La résine durcie est ensuite décollée de la plaque en téflon et collée avec la même résine sur une grille d'observation MET en cuivre. Après une dernière cuisson, la préparation est ensuite placée dans la chambre d'un amincisseur ionique (PIPS, Gatan) jusqu'à l'obtention d'une préparation transparente électroniquement. En opérant de la sorte, il est possible d'obtenir de longues zones parfaitement amincies au niveau de l'interphase. La figure VIII.1 présente des micrographies optiques de la préparation avant et après amincissement.

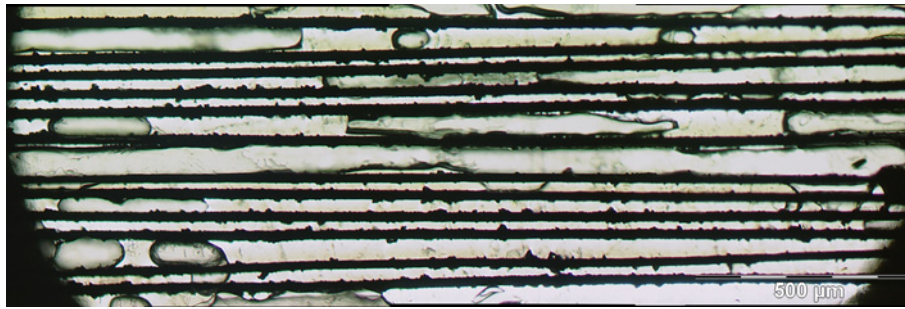


Image MO en transmission de la lame avant amincissement.

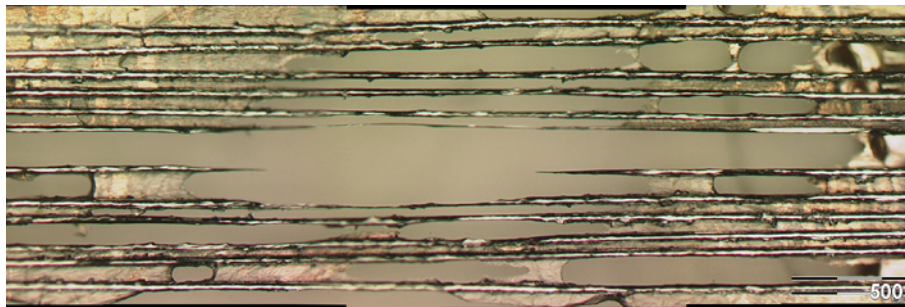


Image MO en réflexion de la lame après amincissement.

Figure VIII.1 : Observations en microscopie optique de la lame avec la préparation avant et après amincissement ionique.

2. Caractérisation d'une interphase à $t_r = 5$ s et à n_p^{TiC} variable.

La microscopie électronique en transmission étant une technique lourde, nous avons réalisé sur un même revêtement toutes les séquences rencontrées dans ce travail. L'interphase que nous avons déposée est un gradient où nous avons fixé n_p^{PyC} constant (égal à 5 pulses) durant tout le dépôt, et nous avons fait varier n_p^{TiC} de façon croissante toutes les deux séquences. La figure VIII.2 présente une vue générale de l'interphase, réalisée avec $0 \leq n_p^{\text{TiC}} \leq 13$. On remarque tout d'abord que l'épaisseur de TiC ne semble pas croître lorsque n_p^{TiC} augmente. En outre, les couches de TiC semblent de mieux en mieux définies et de plus en plus continues lorsque n_p^{TiC} augmente.

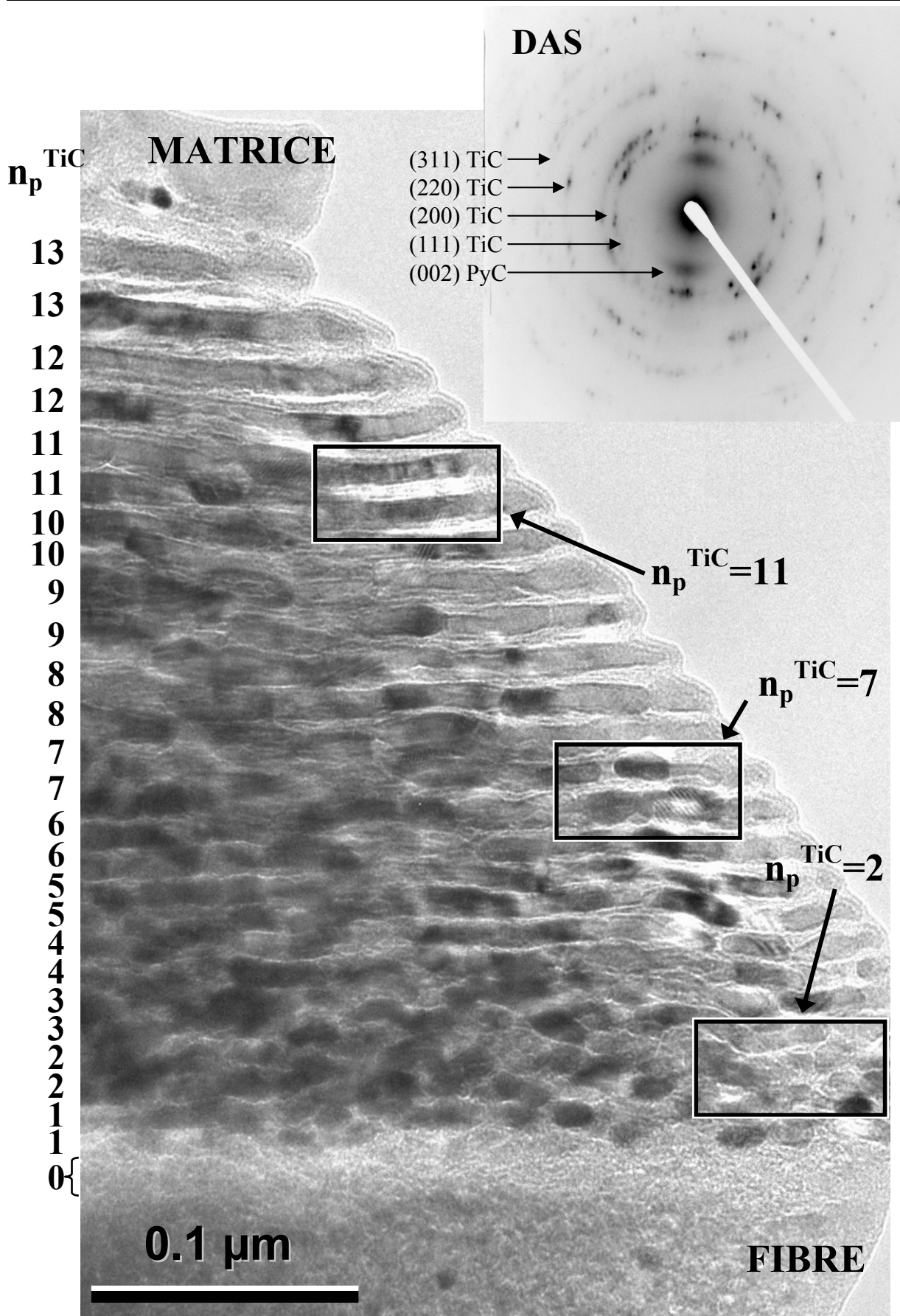


Figure VIII.2 : Cliché MET et DAS de l'interphase à gradient de n_p^{TiC} .

2.1. Structure du carbure de titane pour $n_p^{\text{TiC}} \leq 13$.

Nous avons sélectionné trois zones sur le cliché général de l'interphase (figure VIII.2). Nous allons observer plus précisément la zone où $n_p^{\text{TiC}} = 2$, c'est-à-dire près de la fibre. La figure VIII.3 montre le cliché en mode franges de réseau (haute résolution) de cette partie. On remarque que cette zone est en fait constituée de petits grains de TiC noyés dans du PyC et non pas des sous-couches PyC/TiC distinctes.

Si nous observons une zone où n_p^{TiC} est plus important, par exemple égal à 7 (figure VIII.4), on remarque que les grains de TiC sont plus allongés, sans toutefois constituer de véritables couches continues. Cependant, l'idée de sous-couches alternées commence à prendre son sens ici. On remarque aussi que si l'allongement (parallèlement à la surface de la fibre) des grains de carbure augmente, l'épaisseur des sous-couches (perpendiculairement à la surface de la fibre) n'évolue pas. Ceci peut indiquer qu'avant le début de la croissance de la couche, il faut, dans un premier temps, que cette couche soit développée latéralement.

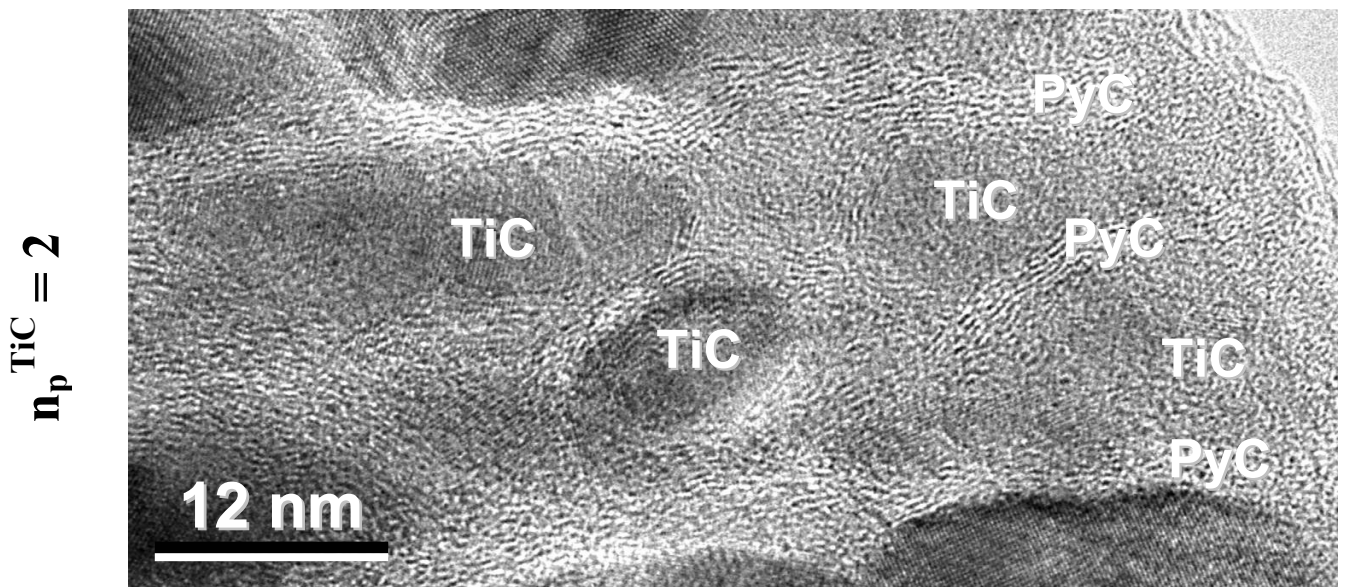


Figure VIII.3 : Cliché Haute Résolution de la zone $n_p^{\text{TiC}} = 2$.

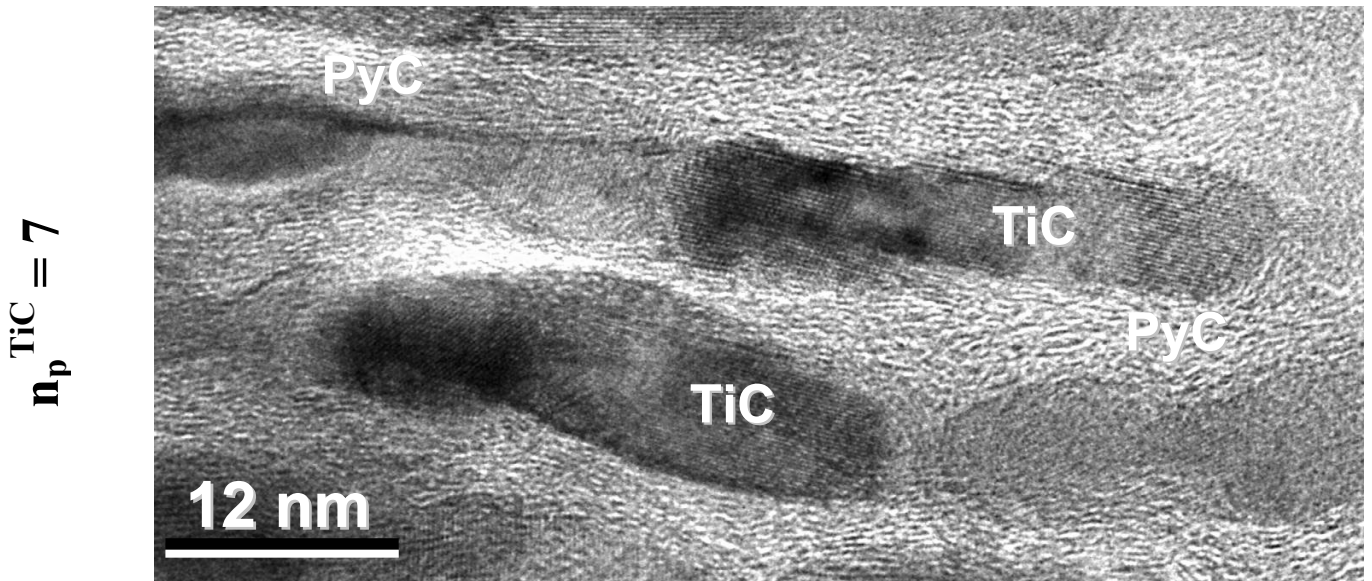


Figure VIII.4 : Cliché Haute Résolution de la zone $n_p^{\text{TiC}} = 7$.

Si maintenant nous observons une zone où n_p^{TiC} est encore plus important, à savoir où $n_p^{\text{TiC}} = 11$, on obtient le cliché suivant (figure VIII.5).

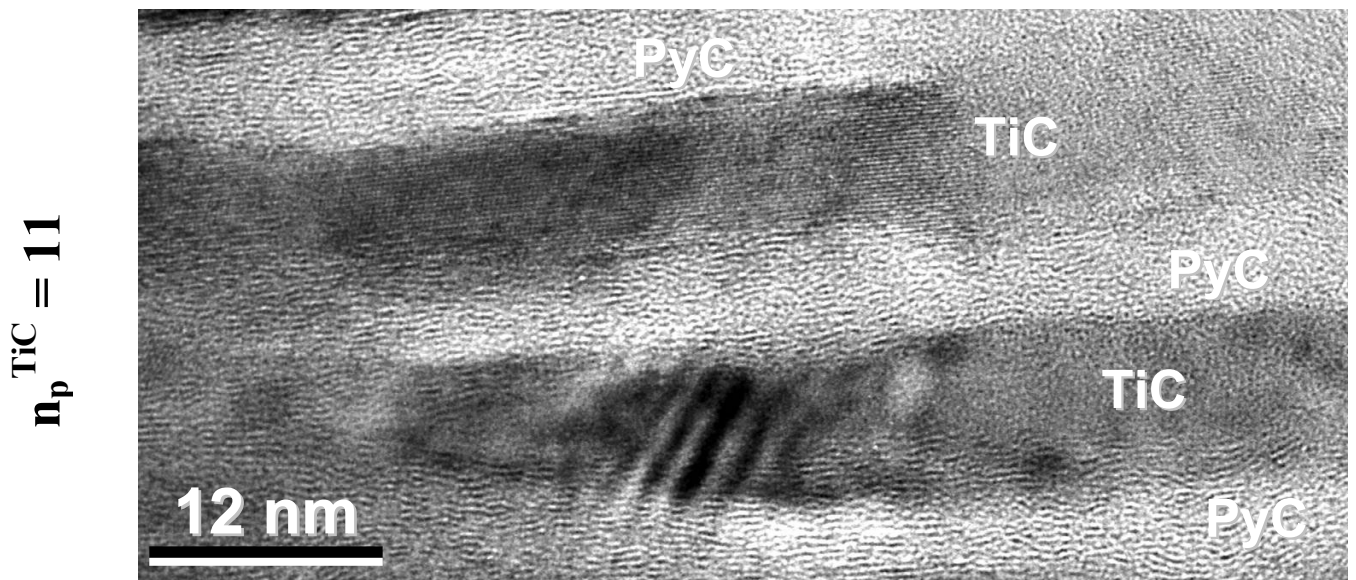


Figure VIII.5 : Cliché Haute Résolution de la zone $n_p^{\text{TiC}} = 11$.

Sur ce cliché, on constate que la densité des îlots a fortement augmenté, les couches de TiC sont maintenant bien développées latéralement. Cependant, on peut remarquer qu'il reste du carbone intercalé entre les sous-couches de carbure, alors que n_p^{PyC} a été maintenu

constant. Il semblerait donc que la consommation de PyC ne soit pas importante lors du développement latéral des couches de TiC.

Nous avons ainsi montré que la croissance des couches de TiC se faisait par étapes. Aux tous premiers instants, des grains de petites tailles se forment par réaction du mélange TiCl_4/H_2 avec le pyrocarbone. Ces grains deviennent de plus en plus nombreux et coalescent ensuite lorsque n_p^{TiC} devient plus important et forment finalement des couches continues.

2.2. Evolution de l'anisotropie structurale du pyrocarbone.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de l'organisation du pyrocarbone en fonction de n_p^{TiC} .

Pour $n_p^{\text{TiC}} = 2$, la présence des grains de TiC_x perturbe la structure du pyrocarbone (figure VIII.3). Les franges de réseau du pyrocarbone sont distordues et contournent ces grains.

Lorsque $n_p^{\text{TiC}} = 7$ (figure VIII.4), les franges de réseau du pyrocarbone semblent s'arranger du fait de la coalescence des cristallites de TiC. Enfin, lorsque les sous-couches de TiC sont parfaitement développées, les franges du pyrocarbone sont parfaitement orientées.

Par conséquent, l'organisation progressive des couches de TiC lorsque n_p^{TiC} augmente a une influence importante sur l'anisotropie du pyrocarbone.

2.3. Agglomérat de TiC pour $n_p^{\text{TiC}} > 13$.

Deux interphases à gradient de n_p^{TiC} ont été réalisées pour cette observation, dont voici les séquences : une première interphase avec $n_p^{\text{TiC}} = 1, 2, 3, \dots, 30$, et une seconde interphase avec $n_p^{\text{TiC}} = 5, 10, 15, \dots, 100$.

Nous avons observé l'évolution de l'architecture de l'interphase au delà de $n_p^{\text{TiC}} = 13$. La figure VIII.6 regroupe ces différentes observations. On remarque qu'à partir de $n_p^{\text{TiC}} = 14$, les couches de TiC semblent soudées, le pyrocarbone n'est plus observable.

Sur la figure VIII.7, nous pouvons observer la structure du dépôt pour $n_p^{\text{TiC}} \gg 14$. L'interphase y est compacte, les sous-couches ont disparu pour laisser place à un agglomérat de grains de TiC. Il n'y a plus de trace de carbone (ce qui a été confirmé par une diffraction à aire sélectionnée, figure VIII.8). Les grains de TiC atteignent une taille de quelques dizaines de nanomètres. Des pores de taille identique peuvent être observés entre ces grains. Leur

présence peut s'expliquer par la formation de vides de Kirkendall [ADDA68]. Ces vides correspondent à l'endroit où le carbone a été consommé de façon intensive.

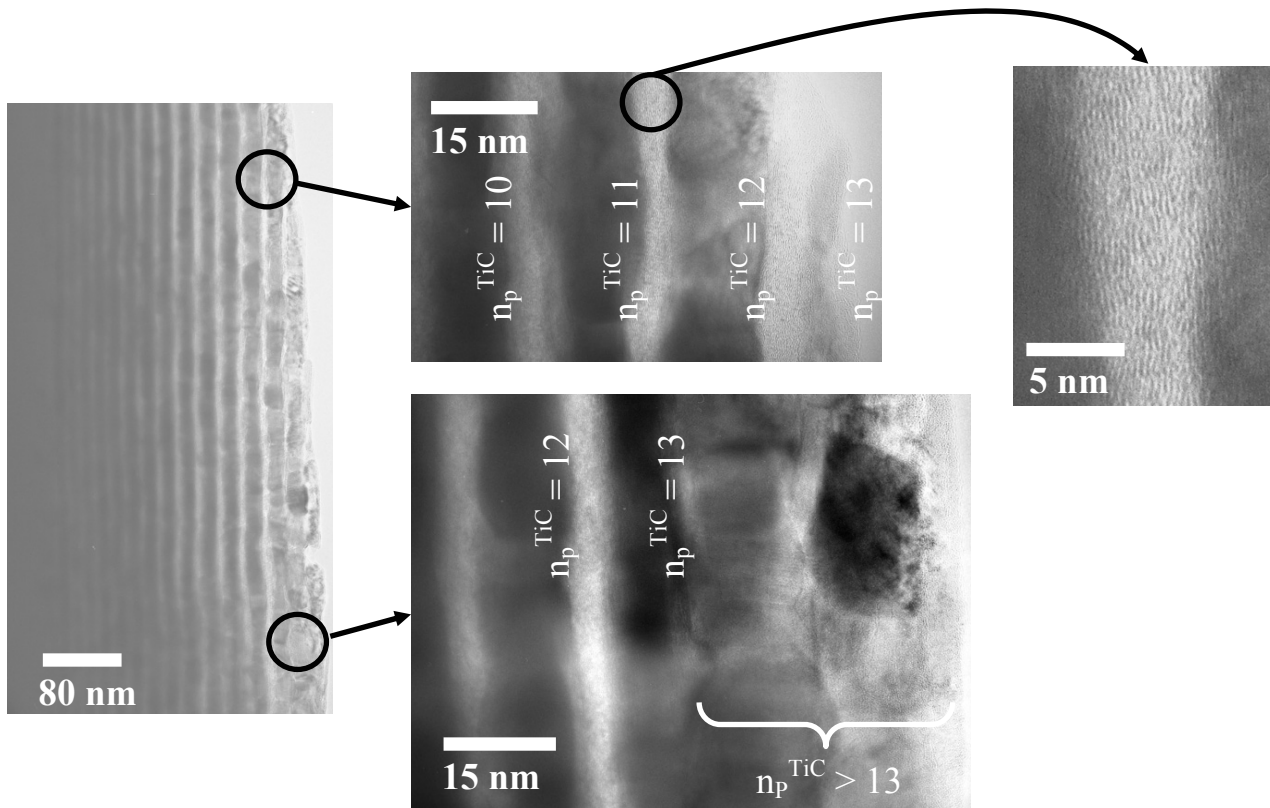


Figure VIII.6 : Evolution de l'architecture du gradient de n_p^{TiC} en fonction de n_p^{TiC} .

Interphase avec $n_p^{\text{TiC}} = 1, 2, 3, \dots, 30$.

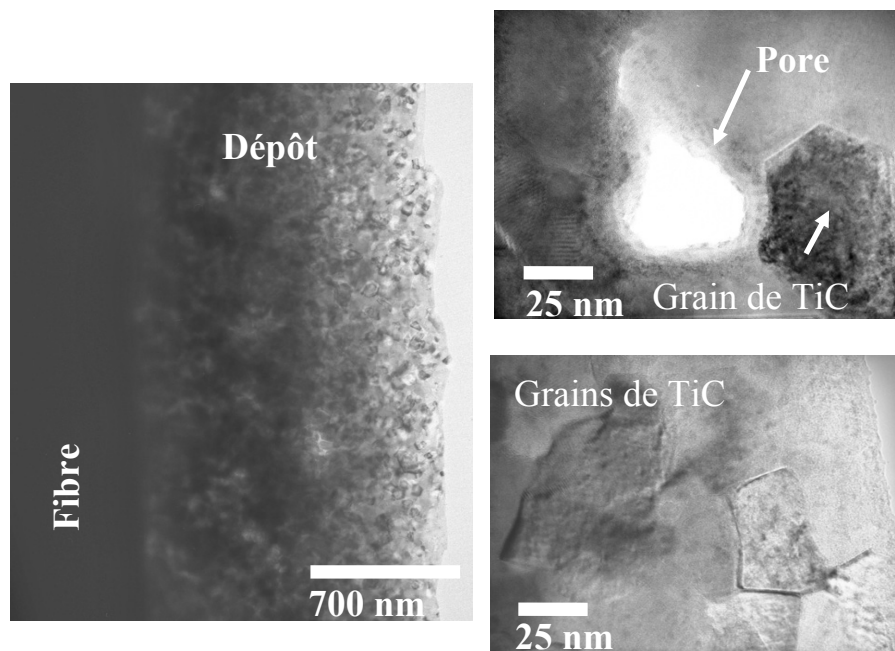


Figure VIII.7 : Observations MET pour $n_p^{\text{TiC}} \gg 14$.

Interphase avec $n_p^{\text{TiC}} = 5, 10, 15, \dots, 100$.

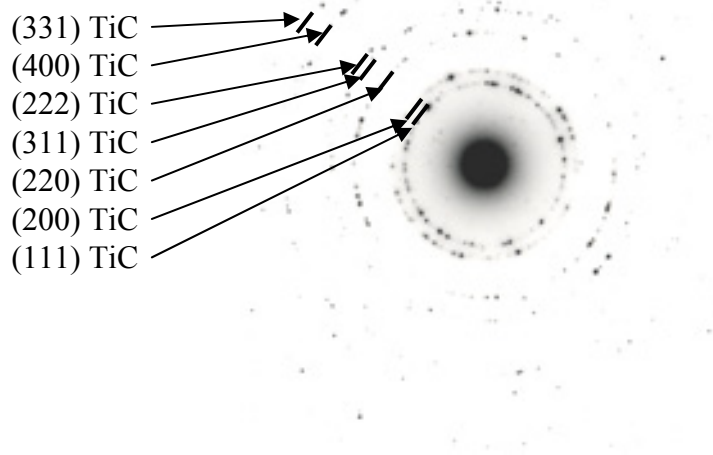


Figure VIII.8 : Cliché de diffraction à aire sélectionnée correspondant à la zone observée sur la figure VIII.7.

3. Relation entre microstructure et mécanisme de dépôt.

La structure du dépôt multicouche pour $n_p^{\text{TiC}} \leq 13$ suggère qu'un processus de germination gouverne la croissance du TiC. Ce mécanisme, pour lequel la consommation du pyrocarbone n'est pas mesurable correspond à l'étape d'amorçage de la croissance du carbure par P-RCVD. Cette germination se produit tant que la surface du substrat carbone n'est pas totalement recouverte. Un tel phénomène a déjà été reporté [KLEI90]. Son observation est favorisée ici par la méthode CVD utilisée pour l'élaboration du carbure : (i) par définition, en RCVD la réaction qui se produit entre la phase gazeuse et le substrat solide est hétérogène et (ii) un nombre de pulses limité en P-RCVD empêche l'établissement d'un régime de croissance classique avec consommation et diffusion du carbone à travers la couche de carbure. Cette étape d'amorçage avait déjà été observée lors de l'étude cinétique sur dépôts épais (chapitre VI, § 5.3). La limite signalée $n_p^{\text{TiC}} \approx 20$ lorsque l'épaisseur tend vers zéro (figure VI.15) est de l'ordre de grandeur de la valeur critique $n_p^{\text{TiC}} \approx 14$ obtenue ici. A partir de cette valeur, le pyrocarbone est brusquement consommé. Observé à cette échelle, le basculement entre l'étape d'amorçage et le régime de croissance classique lorsque n_p^{TiC} augmente apparaît donc brutal. Cette valeur de basculement est également à relier à la valeur critique à partir de laquelle la perte des propriétés mécaniques des échantillons avait été observée (chapitre VI, § 5.3).

4. Relation entre microstructure et propriétés mécaniques.

Si nous comparons les observations MET réalisées avec les résultats des essais mécaniques sur microcomposites (chapitre VII, §4, tableau VII.3), on peut remarquer un parallèle. Effectivement, lorsque n_p^{TiC} est petit (inférieur à 7), on obtient une contrainte de cisaillement élevée, caractérisée par une déviation des fissures matricielles multiple, associée à un frottement important. Lorsque n_p^{TiC} est plus important (entre 7 et 11), les résultats mécaniques indiquent une contrainte de cisaillement intermédiaire, correspondant à une déviation mixte des fissures avec un frottement plus faible. Enfin, lorsque n_p^{TiC} est encore plus élevé (de l'ordre de 11), on obtient cette fois une contrainte de cisaillement faible, avec une déviation des fissures latéralement (mode II prépondérant) ainsi qu'un frottement faible et la présence d'une déformation résiduelle qui peut être importante.

Au niveau de la microstructure, un n_p^{TiC} de l'ordre de 2 aboutit à la présence de cristallites de TiC noyées dans du pyrocarbone (figure VIII.3), ce dernier présentant des franges à l'orientation très perturbée. Cette situation est propice à la déviation multiple des fissures, puisque l'architecture de cette zone ne présente pas de réelles interfaces, mais plutôt des chemins multiples de déviation.

Pour un n_p^{TiC} compris entre 7 et 13 (figures VIII.4 et VIII.5), on observe des couches de TiC de plus en plus continues et bien séparées, avec présence de franges de PyC bien alignées. Dans cette configuration, la présence d'interfaces PyC/TiC continues est propice à la déviation des fissures qui peuvent se propager en mode II sur de longues distances dans l'interphase. L'anisotropie structurale globale de l'interphase et l'importante décohésion qui en découle est néfaste à un bon transfert de charge entre la matrice et la fibre. Ceci se traduit par une faible contrainte de cisaillement interfacial, caractérisée par une courbe de traction de type plateau dans la zone d'endommagement du composite.

Au delà de n_p^{TiC} critique (figures VIII.6 et VIII.7), les observations MET montrent la présence de soudures entre les couches de TiC allant jusqu'à la formation d'un agglomérat de grains de carbure et de pores pour un nombre élevé de pulses. Nous n'avons pas retrouvé de traces de carbone dans cette zone. Ceci indique qu'au-delà de cette valeur critique, la consommation de pyrocarbone est importante. Du point de vue mécanique, cette configuration provoque la perte des propriétés initiales de la fibre. Deux hypothèses peuvent alors être avancées : est-ce le carbone libre de la fibre qui aurait été consommé, ce qui dégraderait chimiquement celle-ci, ou est-ce l'accrochage d'un dépôt de TiC fragile sur la fibre qui la dégraderait mécaniquement ? La présence d'une quantité importante de TiC

($E = 440$ GPa) peut effectivement fragiliser le renfort par son unique présence. L'interaction entre TiC et SiC peut être également envisageable dans les températures d'élaboration (1100°C) [PEIL95]. La consommation du carbone libre de la fibre, quant à elle, n'a pas pu être prouvée par microanalyse.

Le tableau VIII.1 résume les différents résultats obtenus dans le cas des interphases multicouches ($\text{PyC}_{(5)}/\text{TiC}_{(n_p^{\text{TiC}})}_n$) réalisées avec $t_r = 5$ s.

5. Caractérisation d'une interphase à $t_r = 0,5$ s et à n_p^{TiC} variable.

L'utilisation d'un t_r très court perturbe l'anisotropie du pyrocarbone, comme nous l'avons déjà remarqué. Toutefois, il est intéressant d'étudier la P-RCVD du TiC sur ce type de pyrocarbone. Nous avons donc réalisé un gradient de n_p^{TiC} , comme pour $t_r = 5$ s, mais avec $n_p^{\text{TiC}} = 1, 2, \dots, 20$. Comme précédemment, n_p^{PyC} est constant d'une couche de pyrocarbone à l'autre mais ici égal à 40 (sous-couches de pyrocarbone de mêmes épaisseurs que dans le cas $t_r = 5$ s, où $n_p^{\text{PyC}} = 5$). Ce microcomposite a été testé mécaniquement en traction puis préparé pour son observation par MET. La figure VIII.9 présente un cliché de la zone interfaciale fibre/matrice.

Tableau résumé pour $t_r = 5$ s

n_p^{TiC}	Mécanisme de dépôt	Microstructure	Propriétés mécaniques
∞	<ul style="list-style-type: none"> forte vitesse de croissance du TiC et de consommation du PyC régime classique avec diffusion du carbone à travers la couche de carbure 	<ul style="list-style-type: none"> agglomérat de grains de TiC, porosité, absence de PyC <p style="text-align: center;">↑</p> <ul style="list-style-type: none"> soudure brutale des couches de TiC 	FRAGILE
fin étape amorçage			
13	<ul style="list-style-type: none"> faible vitesse de croissance du TiC et de consommation du PyC étape d'amorçage, processus de germination 	<ul style="list-style-type: none"> sous-couches quasi continues et bien séparées forte anisotropie structurale <p style="text-align: center;">↑</p> <ul style="list-style-type: none"> augmentation de la densité des grains. coalescence latérale des grains de TiC orientation du PyC <p style="text-align: center;">↑</p> <ul style="list-style-type: none"> îlots de TiC englobés dans le PyC désorganisation du PyC 	<ul style="list-style-type: none"> τ faible, glissements et décohésions fibre/matrice importants, mauvais transfert de charge matrice/fibre <p style="text-align: center;">↑</p> <ul style="list-style-type: none"> τ plutôt fort, frottements importants, bon transfert de charge matrice/fibre
2			

Tableau VIII.1 : Relations entre n_p^{TiC} , mécanisme de dépôt CVD, microstructure de l'interphase multicouche et propriétés mécaniques des microcomposites.

$t_r = 5$ s

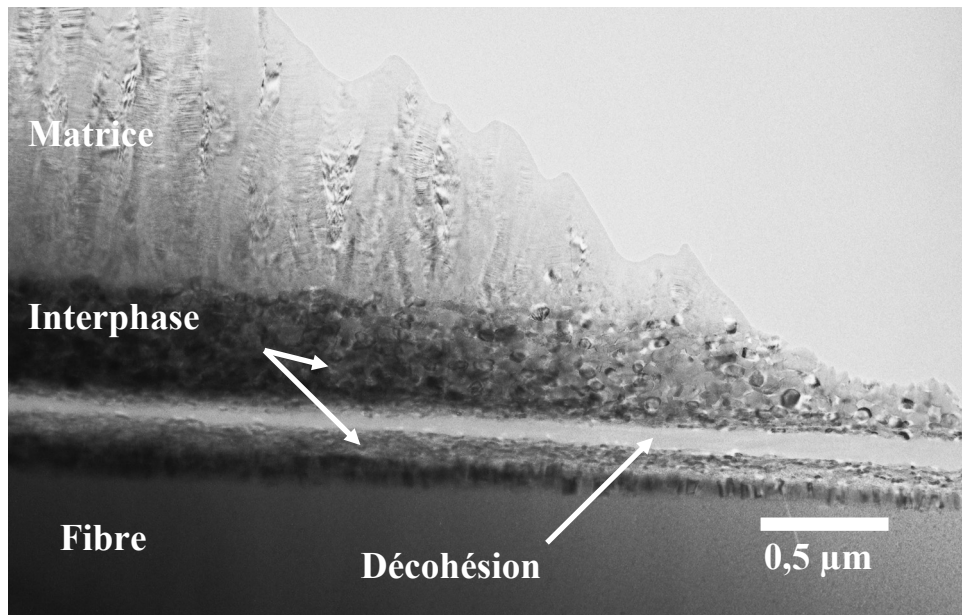


Figure VIII.9 : Observation MET en fond clair contrasté d'un microcomposite à interphase $(\text{PyC}_{(40)}/\text{TiC}_{(n_p^{\text{TiC}})})_{20}$ avec $t_r = 0,5$ s et $n_p^{\text{TiC}} = 1, 2, 3, \dots, 20$.

Une décohésion peut être observée au sein de l'interphase ; elle se localise vers les n_p^{TiC} faibles.

5.1. Mise en évidence d'une fissure au sein de l'interphase.

L'observation de résidus de traction permet éventuellement d'observer des fissures au sein de l'interphase en MET. Toutefois, compte tenu de la distance interfissure grande devant la taille des zones amincies, cette observation est assez rare. Nous présentons cependant à la figure VIII.10 le cliché d'une fissure matricielle d'un microcomposite déviée à l'interphase à gradient de n_p^{TiC} et à $t_r = 0,5$ s pour le dépôt de PyC.

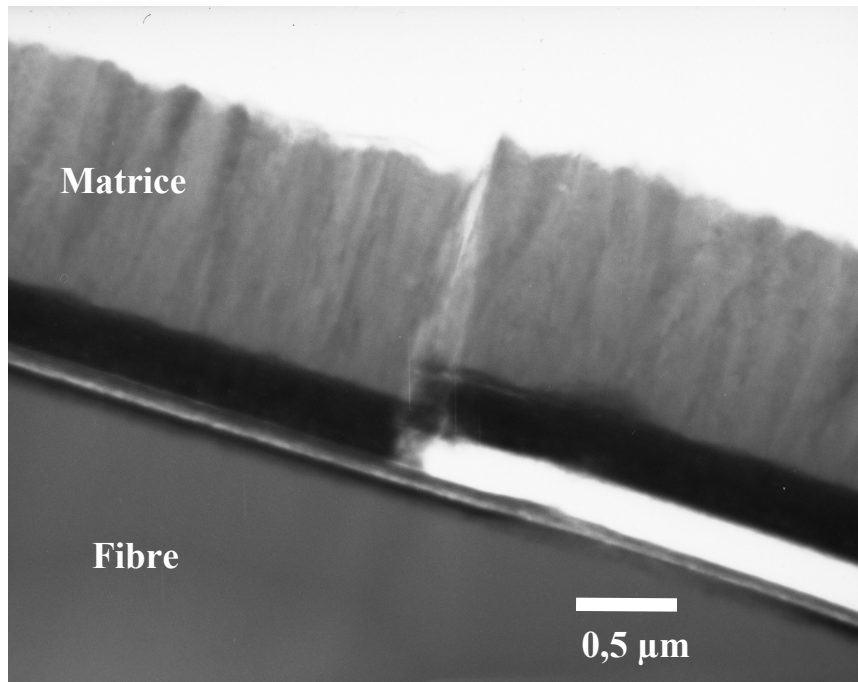


Figure VIII.10 : Fissure matricielle déviée au sein de l'interphase parallèlement à l'axe de la fibre.

On peut remarquer que cette fissure se propage en mode I au travers de la matrice et d'une partie de l'interphase avant d'être déviée en mode II à proximité de la fibre. Par conséquent, seuls les n_P^{TiC} faibles jouent dans ce cas le rôle de déviateur de fissures. Nous verrons dans les paragraphes suivants que cette localisation peut s'expliquer aisément.

5.2. Observations HR-MET de l'interphase.

Plusieurs zones de l'interphase ont été sélectionnées pour une observation en mode franges de réseau. La figure VIII.11 montre un cliché de l'interphase complète afin de localiser les zones étudiées.

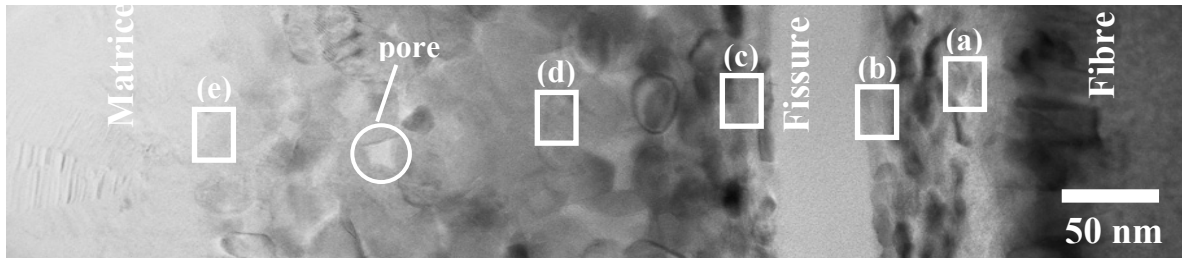
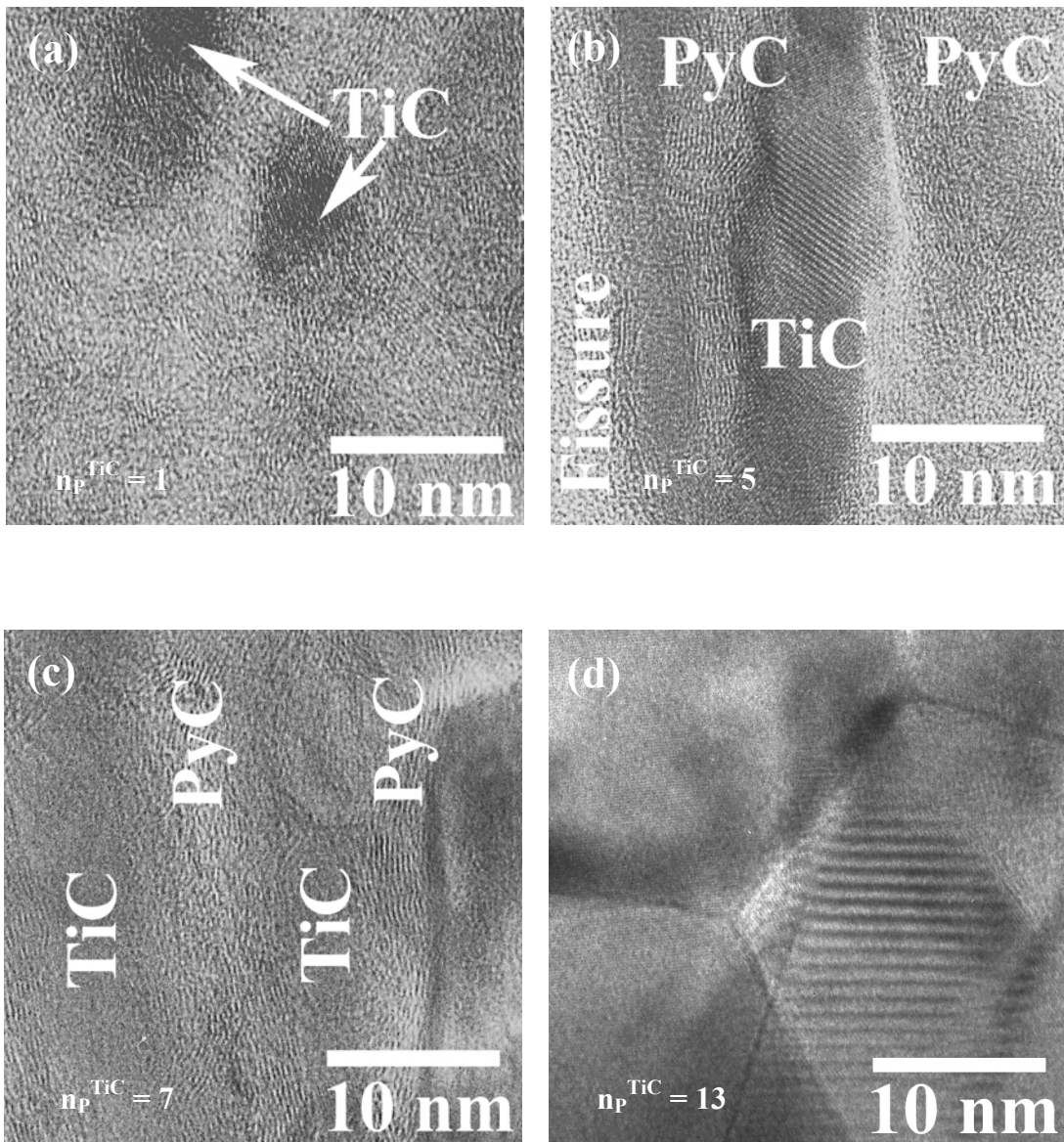
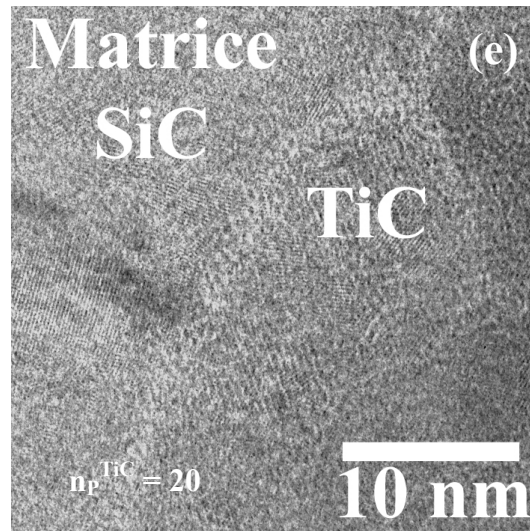


Figure VIII.11 : Cliché de l'interphase et localisation des observations HR-MET.



Figures VIII.12 (a), (b), (c), (d) : HR-MET des zones sélectionnées à la figure VIII.11.



Figures VIII.12 (e) : (suite) HR-MET de la zone (c) sélectionnée à la figure VIII.11.

Le cliché HR-MET de la figure VIII.12(a) montre la présence de pyrocarbone faiblement organisé à proximité de la fibre, ainsi que des cristallites de TiC obtenues avec $n_p^{\text{TiC}} \approx 1-2$ noyées dans le pyrocarbone. Comme nous l'avons déjà vu, cette région est propice à la déviation multiple des fissures. Les propriétés mécaniques d'un microcomposite ayant une telle interphase sont élevées, comme l'indique la contrainte de cisaillement interfacial observée.

Lorsque l'on s'éloigne de la fibre ($n_p^{\text{TiC}} \approx 5$), les couches de TiC coalescent et s'organisent latéralement, favorisant l'orientation des franges du pyrocarbone, comme le montre la figure VIII.12(b).

Si nous nous éloignons encore de la fibre ($n_p^{\text{TiC}} \approx 7$), par exemple de l'autre côté de la fissure observée à la figure VIII.11, on obtient un cliché HR-MET montrant également des couches de TiC développées ainsi que des franges de pyrocarbone organisées. Pour ces valeurs de n_p^{TiC} , la contrainte de cisaillement interfacial est très faible, ce qui explique que la propagation de fissures en mode II s'observe dans cette zone de maillon faible.

Enfin, lorsque n_p^{TiC} augmente au delà de 11, les sous-couches de carbure sont soudées et on observe des cristallites de TiC de grandes dimensions. Aucune trace de pyrocarbone n'est décelée dans cette zone, illustrée par la figure 12(d). Le comportement obtenu avec une interphase de ce type est typiquement fragile.

Finalement, nous avons observé la zone interfaciale entre l'interphase constituée à cet endroit de TiC et la matrice SiC. On remarque (figure VIII.12(e)) des franges de cristallites de SiC et de TiC.

Des conclusions similaires à celles faites dans le cas de $t_r = 5$ s peuvent également être faites en fonction de la microstructure. On remarque ainsi que dans le cas $t_r = 0,5$ s, la croissance latérale des couches de TiC_x est bien plus rapide que dans le cas où $t_r = 5$ s. Il en est de même avec la consommation de pyrocarbone, ce qui se traduit par des soudures entre les couches de TiC_x pour des n_p^{TiC} plus faibles que dans le cas où $t_r = 5$ s. Ainsi le point critique de perte de propriété apparaît pour des n_p^{TiC} plus faibles dans le cas $t_r = 0,5$ s (soit $n_p^{TiC} = 7$, cf chapitre VII).

5.3. Influence du temps de réaction d'élaboration du PyC (t_r) sur la structure globale d'une interphase multicouche.

Les structures des deux types d'interphases multicouches réalisées soit avec $t_r = 0,5$ s soit avec $t_r = 5$ s sont très proches. Toutefois de légères différences peuvent être remarquées. La croissance latérale des sous-couches de TiC et donc l'anisotropie structurale globale du dépôt multicouche semble intervenir pour des valeurs de n_p^{TiC} plus petites dans le cas de $t_r = 0,5$ s. Les sous-couches sont bien définies et distinctes dès $n_p^{TiC} \approx 3$, contre $n_p^{TiC} \approx 6$ dans le cas de $t_r = 5$ s.

Autrement dit, la densité des îlots de carbure croît plus rapidement avec n_p^{TiC} en surface du pyrocarbone lorsque ce dernier a été élaboré avec un temps de réaction plus court et donc une maturation gazeuse moins poussée. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le nombre de sites actifs plus élevé en surface du pyrocarbone obtenu à partir d'une phase gazeuse comportant peu d'hydrocarbures lourds.

Cette évolution plus rapide de la structure des sous-couches peut expliquer la chute brutale de la contrainte de cisaillement interfacial : pour $n_p^{TiC} = 7$, $\tau < 10$ MPa avec $t_r = 0,5$ s et $\tau = 40$ MPa avec $t_r = 5$ s (chapitre VII).

6. Conclusion.

L'utilisation de la microscopie électronique en transmission nous a permis de mettre en évidence les liens existant entre la microstructure d'une interphase multicouche et les propriétés mécaniques. Cette étude nous a ainsi montré le rôle important que joue le carbone résiduel intercalé entre les sous-couches de TiC. Les propriétés mécaniques sont étroitement liées à l'organisation des sous-couches. Une organisation de l'interphase perturbée par une faible densité de petits îlots de TiC permet d'obtenir un bon transfert de charge matrice/fibre.

Par contre, si l'augmentation légère de n_p^{TiC} permet d'obtenir des sous-couches régulières et bien distinctes et donc une forte anisotropie structurale globale, celle-ci aboutit à des contraintes de cisaillement interfacial très faibles. Enfin, la fragilité rencontrée pour des n_p^{TiC} plus élevés dans les deux cas a pu être expliquée par la formation de soudures et d'agglomérats, formant ainsi une couche compacte, sans possibilité de glissement ni de déviation malgré la présence d'une porosité. Dans ce cas, il est possible que nous ayons formé un défaut de taille suffisamment critique pour provoquer la rupture de l'échantillon pour de faibles niveaux de sollicitation.

Chapitre IX : Application à la réalisation de minicomposites SiC_f/SiC.

1. Conditions d'élaboration.....	185
1.1. Elaboration des interphases multicouches nanoséquencées par P-CVI.....	185
1.2. Elaboration de la matrice SiC par LP-ICVI (ICVI à pression réduite).....	186
2. Mise en évidence de l'infiltration.....	186
2.1. Etude de l'infiltration du pyrocarbone par P-CVI.....	186
2.2. Etude de l'infiltration de TiC par P-RCVI.....	187
2.3. Infiltration de la matrice par ICVI.....	189
3. Comportement mécaniques des minicomposites.....	190
3.1. Présentation des différentes interphases testées.....	190
3.2. Procédure d'essais de traction.....	191
3.3. Estimation de la contrainte de cisaillement.....	192
3.4. Conclusions.....	195
4. Observation des minicomposites en microscopie électronique à balayage.....	196
5. Etude de l'interphase dans les minicomposites par MET.....	196
5.1. Préparation des lames minces.....	197
5.2. Observations MET.....	197
6. Essais de vieillissement sous charge statique.....	199
7. Conclusion.....	202

Chapitre IX : Application à la réalisation de minicomposites SiC_f/SiC.

L'étude des microcomposites SiC_f/SiC a montré l'intérêt des interphases multicouches nanoséquencées. Nous montrons dans ce chapitre que les résultats obtenus pourraient être transposés sur minicomposites. La présence d'un grand nombre de monofilaments de renfort confère au minicomposite un comportement global encore plus proche du composite réel que ne l'est le microcomposite. La principale différence entre le micro et le minicomposite repose sur la présence d'une porosité entre les filaments constitutifs. Ce type de matériau intègre un facteur statistique par la présence d'un grand nombre de monofilaments. Ainsi, un nombre plus restreint d'éprouvettes est nécessaire à la détermination des propriétés mécaniques des minicomposites. Ces minicomposites ont été caractérisés par microscopie (optique, MEB et MET), tant au niveau de l'homogénéité de l'infiltration que de la microstructure des interphases. Des caractérisations mécaniques complètent ce travail, ainsi que des essais de vieillissement sous charge.

1. Conditions d'élaboration.

Par la suite, nous remplacerons les termes P-CVD et P-RCVD par P-CVI et P-RCVI pour traduire le fait que nous infiltrons des mèches.

1.1. Elaboration des interphases multicouches nanoséquencées par P-CVI.

Le dispositif d'élaboration des revêtements multicouches nanoséquencés sur fil est le même que celui que nous avons utilisé pour traiter une fibre. Toutefois, il a été nécessaire d'adapter les durées, c'est-à-dire le nombre de pulses, de traitement pour obtenir des épaisseurs comparables à celles obtenues sur microcomposites. Pour toutes les interphases élaborées, nous avons utilisé une température de 1100°C, avec des pressions $P_{\text{PyC}} = 2,5$ kPa et $P_{\text{TiC}} = 10$ kPa. Le temps de réaction employé pour la croissance des sous-couches de PyC et de TiC a été fixé à 5 s.

Les mèches Hi-Nicalon ont été désensimées dans les conditions déjà énoncées, à savoir pendant une heure sous vide à 950°C. Elles ont été ensuite collées sur les cadres en graphite précédemment utilisés pour les microcomposites. Afin d'obtenir des fractions volumiques de fibres de 50%, il a fallu rapprocher artificiellement les fibres entre elles : nous

avons torsadé les mèches à raison de 2 tours / 10 cm. Trois mèches torsadées (twistées) sont collées par cadre, ce qui permet de traiter six mèches en même temps dans le réacteur.

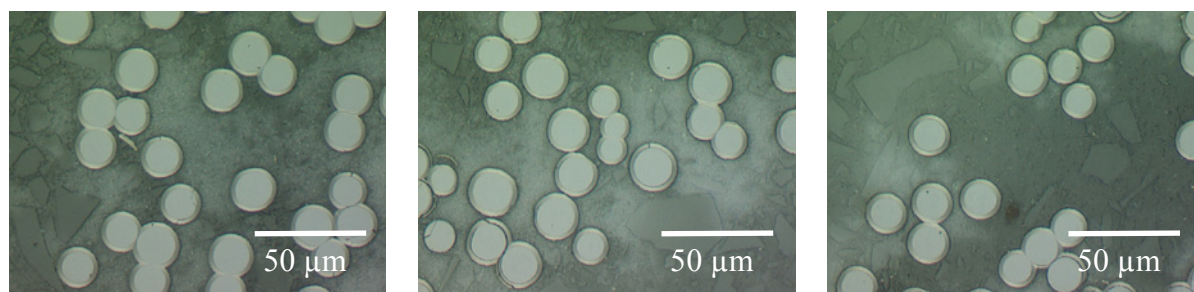
1.2. Elaboration de la matrice SiC par LP-ICVI (ICVI à pression réduite).

La matrice a été réalisée dans le même réacteur que celui ayant servi au dépôt des matrices sur microcomposites. Seules les durées de traitement et la pression sont différentes. Ainsi la température utilisée est de 950°C, et la pression de 2 kPa. Le rapport [H₂]/[MTS] reste de 4, fixé par les débits $Q_{H_2} = 200$ sccm et $Q_{MTS} = 50$ sccm. Pour donner un ordre de grandeur de durée d'infiltration, 7 heures de traitement sont nécessaires pour obtenir un minicomposite avec une fraction volumique de fibres de 50 %. Les fractions volumiques de fibres dans les minicomposites sont estimées par pesée à partir des masses volumiques de la fibre et de la matrice (2,73 et 3,2 g.cm⁻³ respectivement).

2. Mise en évidence de l'infiltration.

2.1. Etude de l'infiltration du pyrocarbone par P-CVI.

Nous avons réalisé un dépôt de pyrocarbone épais ($n_p^{PyC} = 1000$ pulses) au sein d'une mèche Hi-Nicalon. Le fil a ensuite été incorporé dans une résine. Cette dernière a été découpée en 6 tranches de 1 cm. Après polissage mécanique, l'homogénéité du dépôt sur chaque fibre et sur la longueur de la mèche, a été vérifiée par microscopie optique (figure IX.1).



Cliché MO, 2^{ième} échantillon

Cliché MO, 4^{ième} échantillon

Cliché MO, 6^{ième} échantillon

Figure IX.1 : Clichés MO de prélèvements dans la mèche après polissage. Homogénéité du dépôt sur le longueur du fil.

Les épaisseurs des revêtements ont été mesurées sur un grand nombre de fibres pour chaque section. Les moyennes de ces mesures sont reportées sur le graphe de la figure IX.2 en fonction de la distance à une extrémité de la mèche.

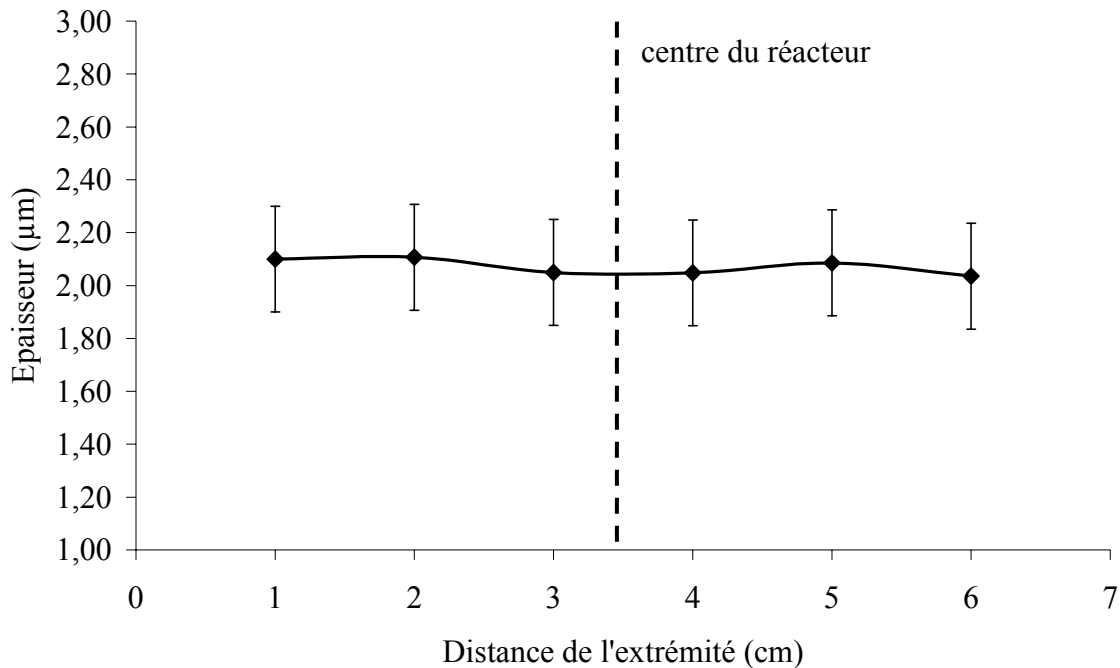


Figure IX.2 : Mesures de l'épaisseur du dépôt sur la longueur de la mèche.
En pointillés : écarts types.

Des mesures d'épaisseurs par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage nous ont permis de déterminer la vitesse de croissance du pyrocarbone à 2,16 nm/pulse. Une vitesse de croissance comparable a été obtenue pour le dépôt de PyC sur microcomposites dans ces conditions (2,3 nm/pulse).

2.2. Etude de l'infiltration de TiC par P-RCVI.

Afin d'étudier l'infiltration de TiC_x par P-RCVI, nous avons réalisé un dépôt épais multicouche séquentiel à gradient d'épaisseur de TiC_x, dont la séquence est (PyC₍₂₀₀₎/TiC_(n_p^{TiC}))₄ avec n_p^{TiC} = 50, 100, 150, 200. La mèche revêtue a été observée par microscopie optique, dont un cliché représentatif est présenté à la figure IX.3.

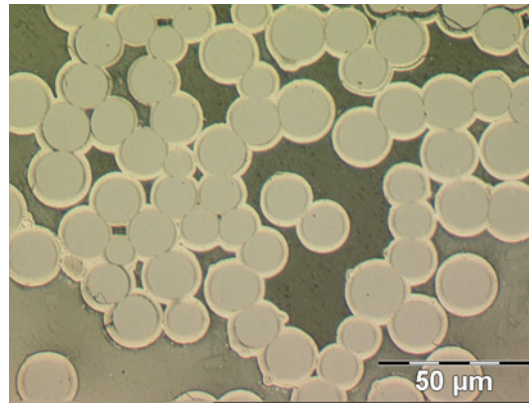


Figure IX.3 : Observation par microscopie optique de la section polie d'un fil revêtu du dépôt $(\text{PyC}_{(200)}/\text{TiC}_{(n_p^{\text{TiC}})})_4$ avec $n_p^{\text{TiC}} = 50, 100, 150, 200$.

On remarque sur ce cliché que le dépôt du revêtement $(\text{PyC}_{(200)}/\text{TiC}_{(n_p^{\text{TiC}})})_4$ paraît homogène et présent sur toutes les fibres quand celles-ci sont suffisamment séparées les unes des autres pour permettre son infiltration.

Un cliché MEB de l'interphase est présenté à la figure IX.4. La mesure des épaisseurs des sous-couches effectuée à partir de ce cliché est présentée à la figure IX.5.

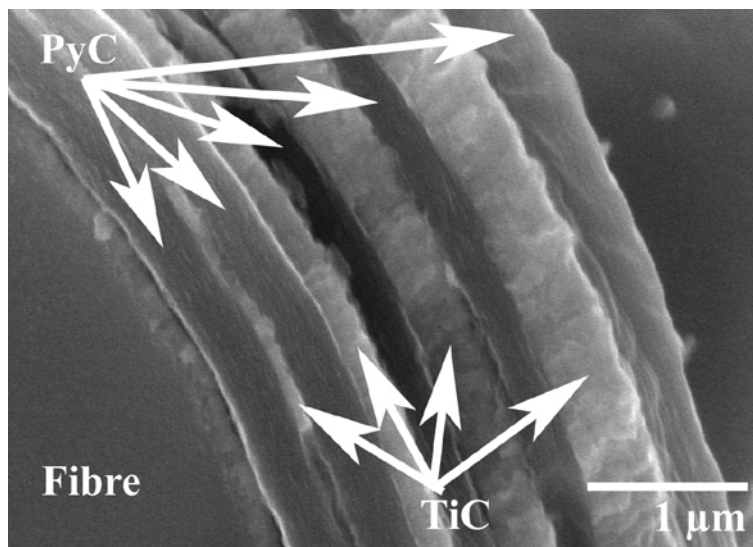


Figure IX.4 : Cliché MEB de l'interphase $(\text{PyC}_{(200)}/\text{TiC}_{(n_p^{\text{TiC}})})_4$.
 $n_p^{\text{TiC}} = 50, 100, 150, 200$.

Faciès de rupture.

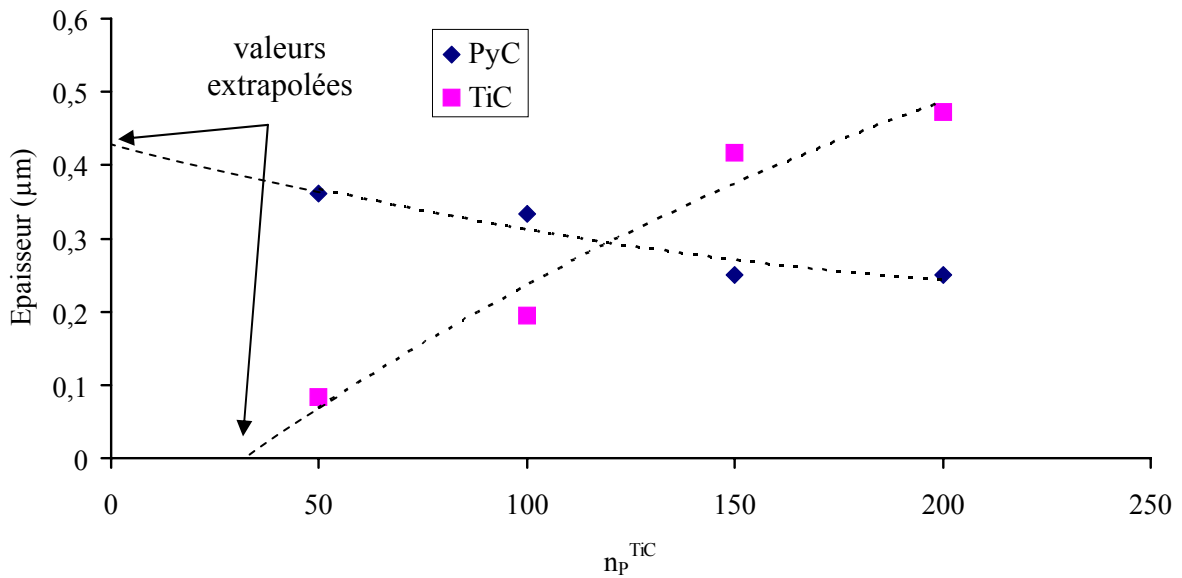


Figure IX.5 : Evolution des épaisseurs mesurées sur le cliché MEB de la figure IX.4.

A partir des observations et des mesures des épaisseurs, on remarque en extrapolant à épaisseur nulle que le point de basculement entre l'étape d'amorçage et la croissance se situe pour $n_p^{TiC} \approx 40$. Cette valeur est supérieure à celle obtenue sur monofilaments.

2.3. Infiltration de la matrice par ICVI.

Nous présentons dans ce paragraphe deux micrographies optiques de sections du minicomposite de référence à interphase PyC₃₂₀ (figure IX.6).

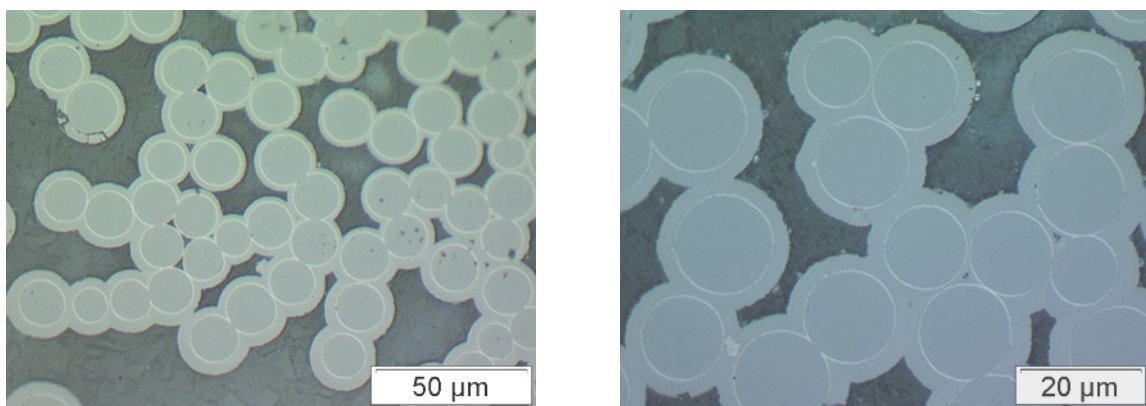


Figure IX.6 : Images MO d'une section polie du minicomposite de référence.

On remarque sur ces micrographies que l'infiltration de la matrice SiC est homogène en épaisseur dans le minicomposite quand l'espace entre les fibres est suffisant. Le minicomposite présenté est caractérisé par un taux de fibres (V_f) de 35%, déterminé par pesée.

3. Comportement mécaniques des minicomposites.

Les propriétés mécaniques des minicomposites peuvent être évaluées de manière identique à celle employée pour les microcomposites, en considérant le minicomposite comme un ensemble de microcomposites. La procédure d'essais est cependant légèrement différente. L'utilisation d'un extensomètre permet de s'affranchir de la complaisance du système de traction et de fixation de l'éprouvette. La détermination du nombre de fissures a été effectuée par émission acoustique. La contrainte de cisaillement interfacial a été estimée en utilisant les méthodes employées pour les microcomposites (LRE et ORRVF).

3.1. Présentation des différentes interphases testées.

Cinq minicomposites SiC_f/SiC différents ont été élaborés et testés mécaniquement. Leurs interphases sont regroupées dans le tableau IX.1. Parmi elles, une interphase de pyrocarbone a été prise en temps que référence. Toutes les sous-couches de PyC ont été déposées avec un nombre de pulses n_p^{PyC} égal à 7. Cette valeur a été déduite de la vitesse de croissance du pyrocarbone au sein d'un fil dans les conditions opératoires décrites au paragraphe 1.1. Ce n_p^{PyC} est peu différent de celui utilisé lors de l'élaboration d'interphases multicouches sur microcomposites ($n_p^{PyC} = 5$).

Minicomposites	V_f (%)
Référence PyC ₍₃₂₀₎	35
(PyC ₍₇₎ /TiC ₍₂₎) ₄₀	46
(PyC ₍₇₎ /TiC ₍₁₁₎) ₂₀	54
(PyC ₍₇₎ /TiC _(n_p^{TiC})) ₂₀ ⁽¹⁾	50
(PyC ₍₇₎ /TiC _(n_p^{TiC})) ₃₂ ⁽²⁾	52

Tableau IX.1 : Présentation des différentes interphases.

3.2. Procédure d'essais de traction.

Les extrémités des minicomposites sont collées avec une résine époxy dans des tubes en acier creux distants de 4 cm. L'ensemble est placé ensuite entre les mors de la machine de traction. L'extensomètre est fixé directement sur l'échantillon et le capteur acoustique est positionné contre le minicomposite entre les couteaux de l'extensomètre. La distance entre les couteaux (ou longueur de jauge) est de 2,5 cm. La figure IX.7 présente le dispositif d'essai et l'installation du minicomposite.

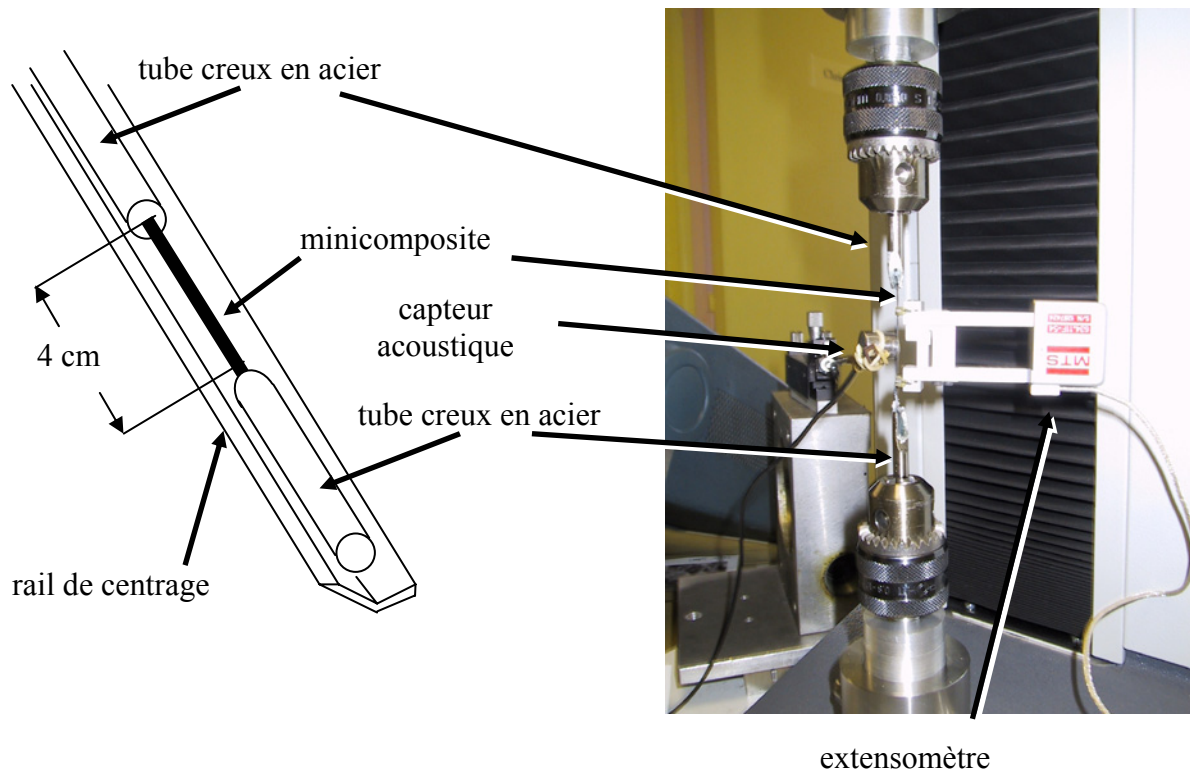


Figure IX.7 : Préparation et installation du minicomposite.

Le pilotage du déplacement de la traverse est assuré par ordinateur (à l'aide du logiciel Autotrac). Il permet de réaliser des cycles charge/décharge. La force exercée est enregistrée en fonction de l'élongation de l'éprouvette.

3.3. Estimation de la contrainte de cisaillement.

L'interprétation des cycles charge/décharge a été réalisée en utilisant les modèles LRE et ORRVF. Les résultats obtenus figurent au tableau IX.2. Nous présentons également les courbes force/déplacement caractéristiques des lots testés à la figure IX.8.

Minicomposites	Force élastique (N)	Déformation élastique (%)	Force à rupture (N)	Déformation à rupture (%)	Nombre de fissures	V _f (%)
Référence PyC ₍₃₂₀₎	53,65	0,079	98	0,44	654	35
(PyC ₍₇₎ /TiC ₍₂₎) ₄₀	80	0,14	193	0,79	689	46
(PyC ₍₇₎ /TiC ₍₁₁₎) ₂₀	66	0,16	138	0,6	1822	54
(PyC ₍₇₎ /TiC _(n_p^{TiC})) ₂₀ ⁽¹⁾	72	0,17	189	0,94	1030	50
(PyC ₍₇₎ /TiC _(n_p^{TiC})) ₃₂ ⁽²⁾	fragile	fragile	fragile	fragile	fragile	52

Tableau IX.2 : Caractéristiques mécaniques des minicomposites. n_p^{PyC} est fixé à 7 pulses

et n_p^{TiC} est variable d'un lot à l'autre.

⁽¹⁾ : Gradient avec n_p^{TiC} = 1, 2, ..., 20.

⁽²⁾ : Gradient avec n_p^{TiC} = 1, 2, ..., 30.

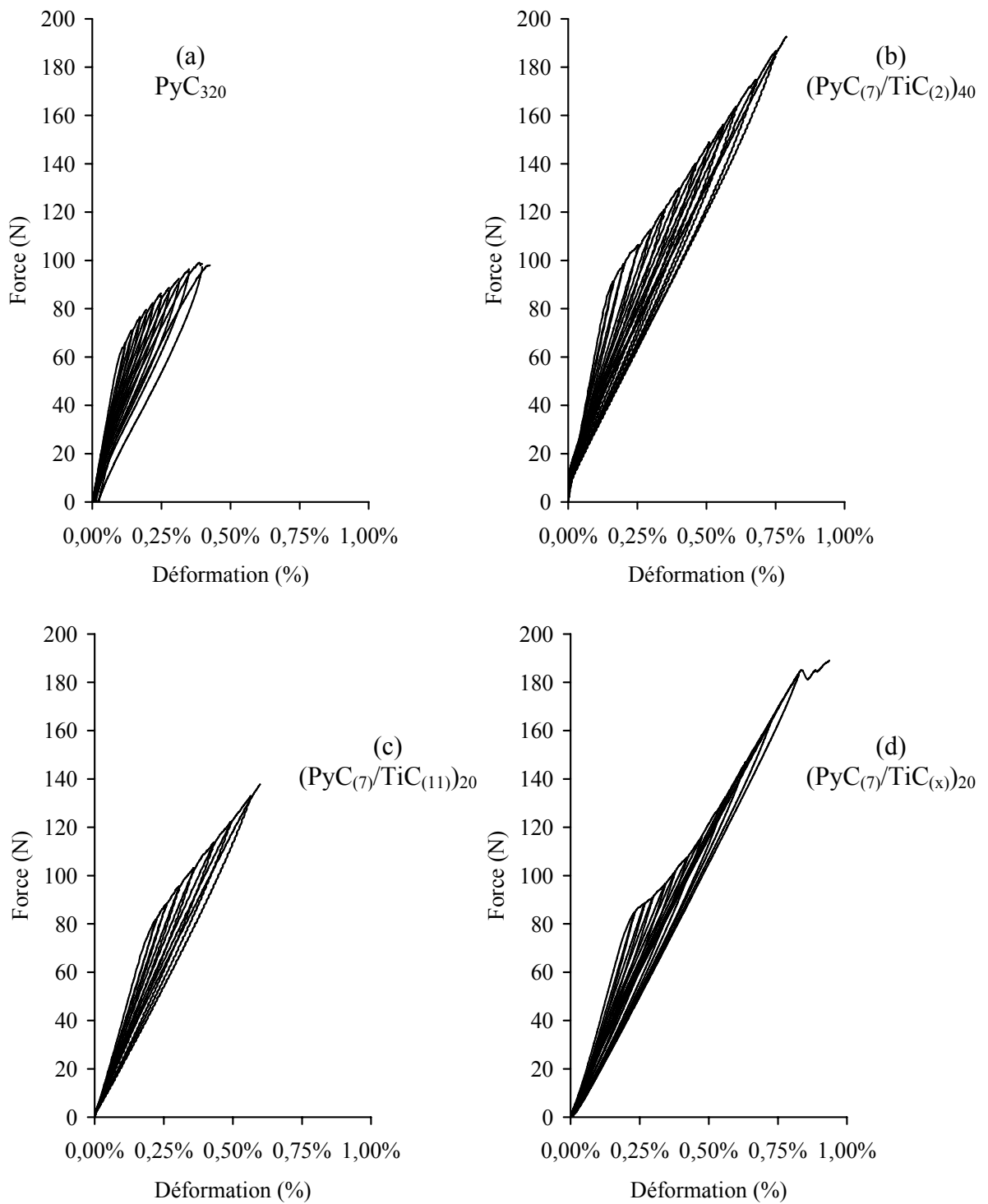


Figure IX.8 : Courbes caractéristiques des essais de traction en mode charge/décharge sur minicomposites à interphases multicouches nanoséquencées.

Les valeurs des contraintes de cisaillement interfacial calculées sont reportées dans le tableau IX.3.

Minicomposite	τ (MPa)	τ (MPa)
	Méthode LRE	Méthode ORRVF
Référence PyC	45	45
(PyC ₍₇₎ /TiC ₍₂₎) ₄₀	155	400
(PyC ₍₇₎ /TiC ₍₁₁₎) ₂₀	90	175
(PyC ₍₇₎ /TiC _(n_p^{TiC})) ₂₀ ⁽¹⁾	55	110
(PyC ₍₇₎ /TiC _(n_p^{TiC})) ₃₂ ⁽²⁾	fragile	fragile

Tableau IX.3 : Contraintes de cisaillement pour chaque lot de minicomposites

⁽¹⁾ : Gradient avec $n_p^{\text{TiC}} = 1, 2, \dots, 20$.

⁽²⁾ : Gradient avec $n_p^{\text{TiC}} = 1, 2, \dots, 30$.

Les valeurs des contraintes de cisaillement calculées paraissent très élevées. Nous avons voulu vérifier que le nombre total de fissures obtenues par émission acoustique n'était pas surévalué. Nous avons observé la section longitudinale des minicomposites par microscopie optique. Les échantillons ont été polis et une attaque chimique a été réalisée afin de révéler les fissures matricielles (solution de Murukami, [POKO94]).

Dans le cas de la référence (figure IX.9), le nombre de fissures obtenu est de l'ordre de 700, donc du même ordre de grandeur que la valeur obtenue par émission acoustique. L'observation optique montre que l'émission acoustique n'a pas surévalué le nombre de fissures.

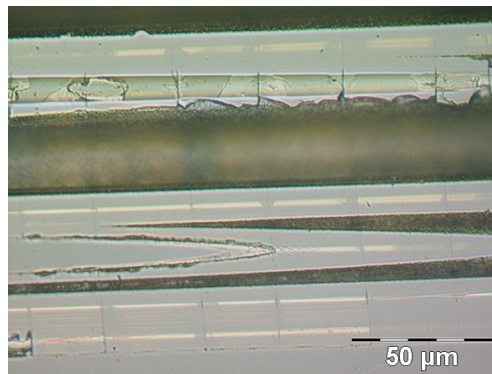


Figure IX.9 : Observation par microscopie optique des fissures matricielles du minicomposite de référence en section longitudinale.

Cette même vérification n'a pas pu être effectuée sur les autres minicomposites. Les faibles ouvertures des fissures rencontrées lorsque la contrainte de cisaillement est importante ainsi que le taux de matrice plus petit (50% contre 65% pour la référence) rendent leur observation difficile.

On retrouve, comme dans le cas des microcomposites, une forte différence entre les résultats des deux méthodes. Pour l'interphase (PyC₍₇₎/TiC₍₂₎)₄₀, cette différence aboutit à une valeur de contrainte de cisaillement interfacial de 400 MPa. A notre connaissance, une telle valeur n'a jamais été rapportée dans la littérature. Une étude complémentaire sur le plan mécanique est nécessaire pour comprendre l'origine d'un tel résultat.

3.4. Conclusions.

Tous les minicomposites, à part le gradient (PyC₍₇₎/TiC_(n_p^{TiC}))₃₀, présentent un comportement non fragile. On observe que l'ajout de TiC_x dans l'interphase de PyC augmente les propriétés mécaniques des minicomposites par rapport à une interphase de pyrocarbone (référence). Cependant, lorsque n_p^{TiC} augmente, on remarque que l'écart entre la force à la limite élastique et la force à rupture ainsi que la contrainte de cisaillement interfacial diminuent, c'est-à-dire que la force de la liaison F/M diminue. Dans le cas du gradient, (PyC₍₇₎/TiC_(n_p^{TiC}))₂₀, on peut noter après un comportement à plateau une reprise des efforts par les fibres, caractérisée par un changement de pente en fin d'endommagement (saturation) (figure IX.8(d)). Ce type de comportement est caractéristique d'un transfert de charge faible, où peu de fissures matricielles sont présentes, et où seul le glissement permet d'augmenter le travail de rupture. On obtient cependant une force à rupture élevée.

Les valeurs des contraintes de cisaillement obtenues montrent, quel que soit le modèle employé, une diminution de transfert de charge M/F lorsque n_p^{TiC} augmente. On peut constater que la même tendance a déjà été obtenue sur microcomposites. Nous retrouvons également l'écart entre les deux modèles, comme pour les microcomposites, lorsque les valeurs de τ sont importantes. Cependant, les valeurs obtenues pour les interphases multicouches sont systématiquement supérieures à celles de la référence. Ce type d'architecture est donc propice à l'augmentation du travail de rupture.

4. Observation des minicomposites en microscopie électronique à balayage.

Les différents minicomposites ont été observés par microscopie électronique à balayage. La figure IX.10 présente des clichés représentatifs de chaque minicomposite après essai de traction.

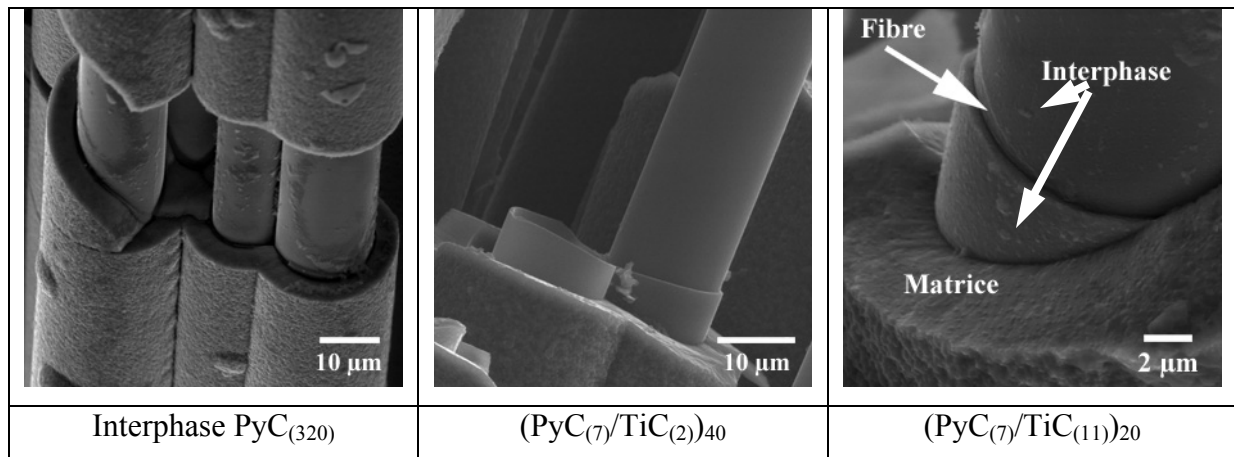


Figure IX.10 : Observation MEB des minicomposites après traction.

Dans les 3 cas examinés, le revêtement reste accroché à la fibre, ce qui laisse supposer d'une liaison forte entre la fibre et le revêtement.

Dans le cas du PyC, des fissures dans la matrice sont facilement observables. Le glissement fibre/matrice est évident. Cela peut traduire le fait que la liaison la plus faible se situe entre la matrice SiC et l'interphase PyC.

Dans le cas de revêtements multicouches, l'observation de fissures dans la matrice est beaucoup plus difficile. En examinant le faciès de rupture le revêtement reste accroché à la fibre et des fissurations sont visibles au sein de certaines interphases. Cela peut correspondre à une liaison plus forte entre la matrice et l'interphase, ce qui serait en accord avec la valeur élevée de la contrainte de cisaillement.

5. Etude de l'interphase dans les minicomposites par MET.

Nous avons vérifié l'architecture des interphases au sein des minicomposites par microscopie électronique en transmission. Comme dans le cas des microcomposites, nous avons observé un minicomposite à interphase à gradient de n_p^{TiC} , n_p^{PyC} étant constant d'une sous-couche à l'autre et fixé à 7.

5.1. Préparation des lames minces.

La préparation des lames minces des minicomposites est plus laborieuse que celle des microcomposites. Le minicomposite est enrobé dans un ciment alumine (Ceramabond 503, Aremco Products Inc). L'ensemble est ensuite poli mécaniquement afin d'obtenir une lame longitudinale du minicomposite. Un prélèvement est effectué dans cette lame à l'aide d'un trépan. Ce prélèvement est ensuite poli mécaniquement jusqu'à l'obtention d'une lame longitudinale d'une épaisseur inférieure à 100 μm . Enfin, cette lame est montée sur une grille d'observation et amincie par décapage ionique.

5.2. Observations MET

Les clichés MET de la zone interfaciale du minicomposite à interphase $(\text{PyC}_{(7)}/\text{TiC}_{(n_p^{\text{TiC}})})_{20}$ avec $n_p^{\text{TiC}} = 1, 2, 3, \dots, 20$ sont présentés à la figure IX.11.

Sur la figure IX.11(a), on observe la matrice SiC infiltrée entre deux fibres distantes de 1 μm . Le séquençage de l'interphase est visible sur l'image en fond clair (FC) présentée à la figure IX.11(b). On peut noter également que les différentes sous-couches sont continues. Toutefois, sur la zone observée, seules une douzaine de sous-couches de TiC sont visibles sur les 20 attendues.

Les premières sous-couches de TiC déposées sur la fibre pour de faibles nombres de pulses n_p^{TiC} semblent manquantes. A leur place, on visualise une couche de pyrocarbone importante, que l'on peut observer à la figure IX.11(e) en haute résolution (HR), avec des franges de réseau (002) peu orientées. Toutefois, quelques îlots de TiC ont pu être observés dans la couche de pyrocarbone près de la fibre mais dans une zone différente de la lame mince. La structure désorganisée qui en résulte peut expliquer les fortes valeurs de contrainte de cisaillement interfacial τ obtenues avec l'interphase $(\text{PyC}_{(7)}/\text{TiC}_{(2)})_{40}$.

Lorsque n_p^{TiC} augmente, l'épaisseur des sous-couches de TiC augmente alors que celle des sous-couches de PyC diminue en raison de la consommation de PyC lors de la P-RCVD, comme nous l'avons déjà signalé dans les chapitres précédents lorsque l'on se situe au-delà de n_p^{TiC} critique. Le pyrocarbone que l'on trouve intercalé entre les sous-couches de TiC dans cette gamme de n_p^{TiC} est mieux organisé avec des plans (002) orientés parallèlement les uns aux autres (figure IX.11(d)). Cette microstructure anisotrope permet d'expliquer les plus faibles valeurs de contrainte de cisaillement rencontrées avec une interphase $(\text{PyC}_{(7)}/\text{TiC}_{(11)})_{20}$.

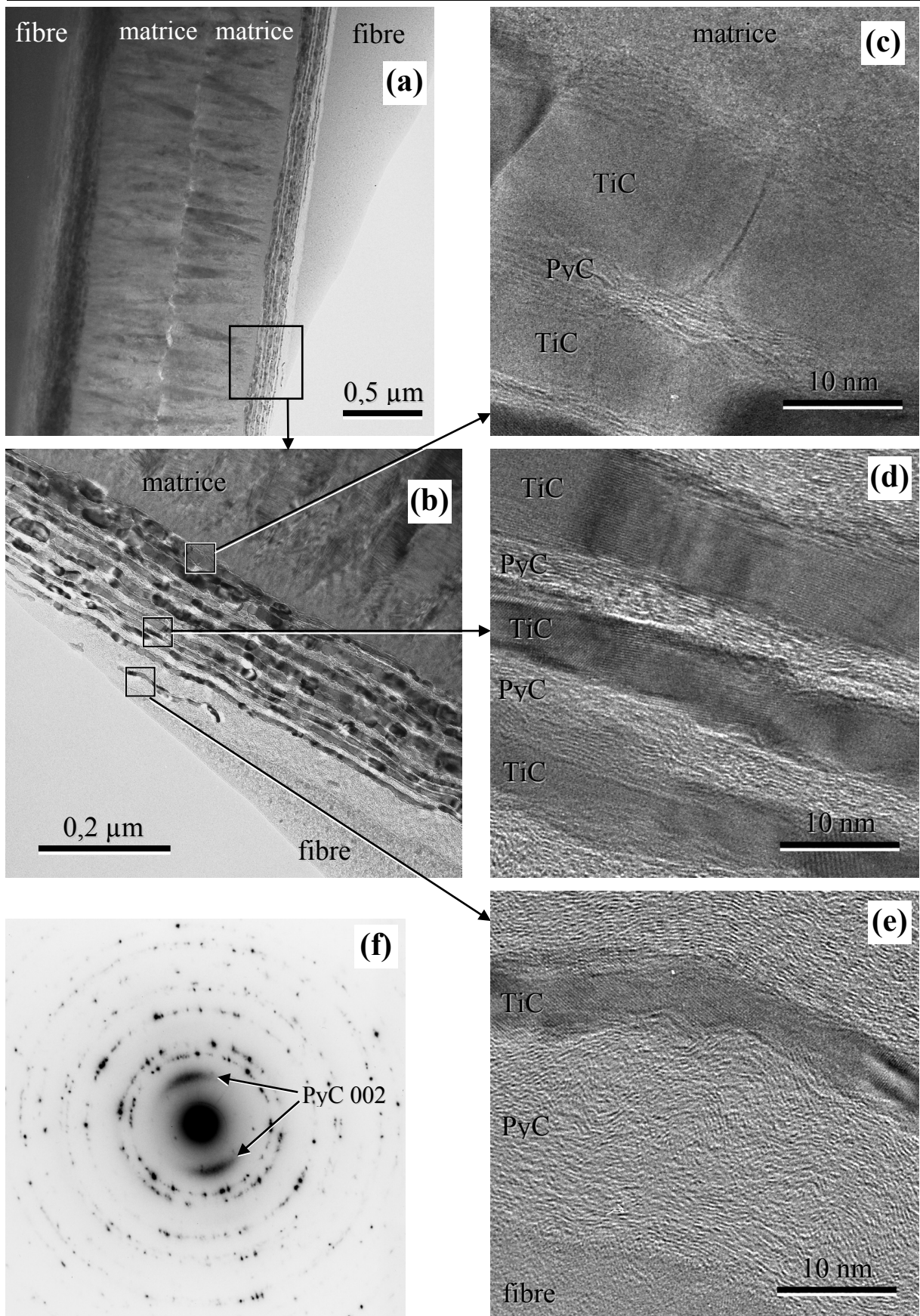


Figure IX.11 : Observation MET de la zone interfaciale d'un minicomposite à interphase

$(\text{PyC}_{(7)}/\text{TiC}_{(n_p^{\text{TiC}})})_{20}$ avec $n_p^{\text{TiC}} = 1, 2, 3, \dots, 20$.

(a) et (b) : Fond Clair ; (c), (d) et (e) : Haute Résolution ; (f) : DAS

Du côté de la matrice (figure IX.11(c)), lorsque l'on a atteint $n_p^{\text{TiC}} = 20$, il reste quelques plans graphitiques (002) de pyrocarbone non consommés entre les sous-couches de carbure. Ainsi, la transition brutale entre amorçage par processus de germination et régime de croissance rapide n'est pas observée ici pour $n_p^{\text{TiC}} \leq 20$ alors qu'elle l'avait été pour $n_p^{\text{TiC}} = 13$ dans le cas des microcomposites.

Le cliché de diffraction à aire sélectionnée (DAS) de l'interphase (figure IX.11(f)) présente des arcs (002) de pyrocarbone relativement peu ouverts traduisant l'anisotropie globale du pyrocarbone dans l'interphase. Les autres taches présentes sont caractéristiques d'un TiC nanocristallisé.

6. Essais de vieillissement sous charge statique.

L'étude de la tenue à l'oxydation des interphases des minicomposites a été réalisée par vieillissement thermique sous charge constante. Les minicomposites (d'une longueur de 2,5 cm) ont été placés dans une enceinte chauffante (figure IX.12). Chaque minicomposite a été maintenu verticalement dans la zone chaude entre deux tubes en alumine par collage avec un ciment alumine. A chaque extrémité des tubes, des crochets ont permis l'auto-alignement du système. Quand la température avait atteint la consigne de 700°C, une masse a été suspendue délicatement au crochet inférieur. Selon l'interphase testée, cette masse a été choisie de manière à soumettre le minicomposite à une force supérieure de 15 N à la force élastique mesurée précédemment. Ainsi, les échantillons ont tous subi le même taux d'endommagement. Les fissures matricielles créées par la charge sont ouvertes pendant toute la durée de l'essai, rendant l'accès de l'atmosphère à l'interface fibre/matrice possible. La durée de vieillissement du minicomposite a été mesurée au moyen d'un chronomètre qui est automatiquement arrêté en cas de rupture de l'échantillon. Nous avons soumis les minicomposites lors de l'essai à un courant d'air sec descendant issu de l'évaporation d'air liquide pour s'affranchir d'un éventuel effet d'une variation du taux d'humidité de l'air sur la cinétique d'attaque.

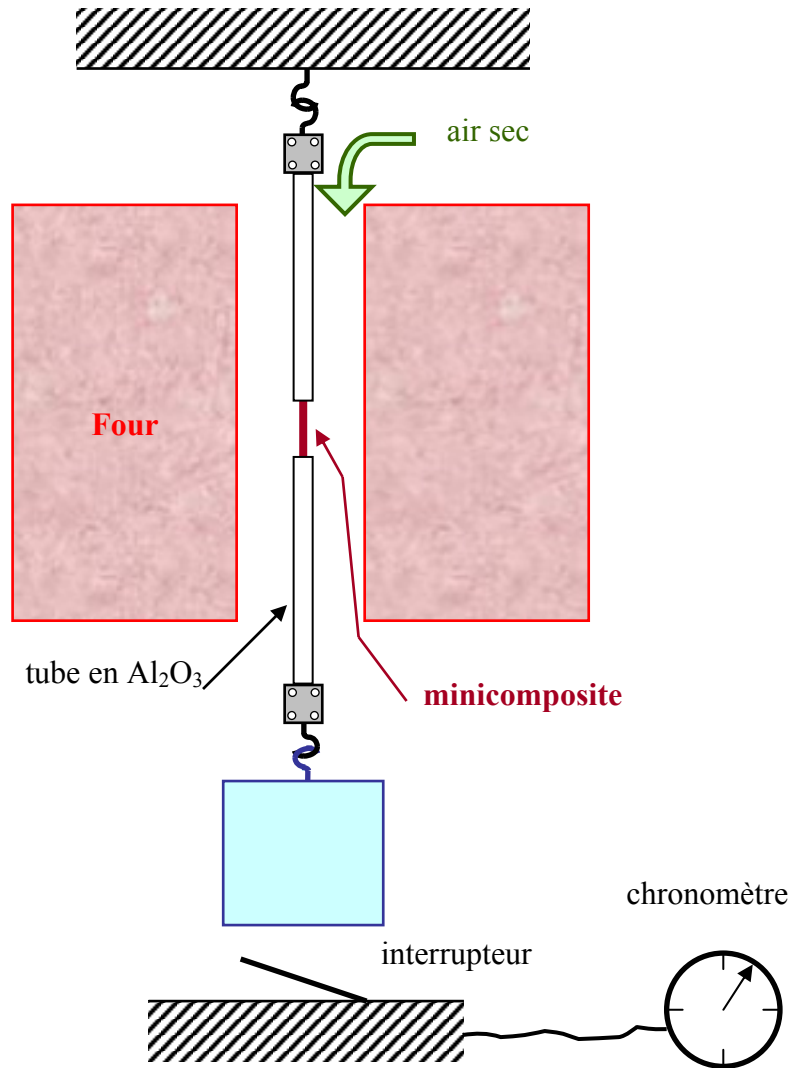


Figure IX.12 : Schéma du dispositif d'essais de durée de vie sous air sec à 700°C de minicomposites.

Les durées de vieillissement sous charge à 700°C sous air sec des minicomposites sont reportées dans le tableau IX.4. Le minicomposite à interphase PyC de référence s'est rompu au bout de 20 h. Ce résultat confirme la sensibilité du carbone à l'oxydation.

Les composites à interphase contenant du TiC ont une durée de vie nettement améliorée. Le TiC est très sensible à l'oxygène, il se transforme en TiO₂ (s). Il semble que cet oxyde contribue à protéger le composite.

minicomposites	Poids (kg)	Durée (heures)
Référence PyC	7	20 (rupture)
(PyC ₍₇₎ /TiC ₍₂₎) ₄₀	9,5	> 115
(PyC ₍₇₎ /TiC ₍₁₁₎) ₂₀	8,5	> 300
Gradient 20	9	> 300

Tableau IX.4 : Durée de vieillissement sous charge à 700°C et sous air sec des minicomposites

Les faciès de rupture des éprouvettes vieilles ont été observés par microscopie électronique à balayage. La figure IX.13 présente quelques clichés de ces faciès.

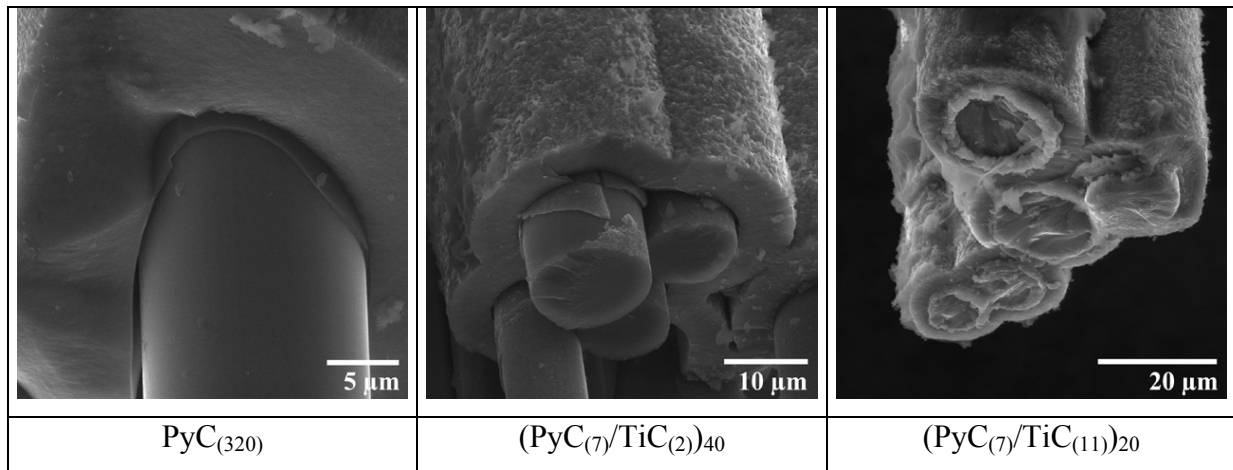


Figure IX.13 : Micrographies MEB de minicomposites après essai de vieillissement.

On vérifie que l'interphase pyrocarbone du minicomposite de référence a été oxydée et manque sur la fibre. Par contre, avec des interphases multicouches, on peut remarquer qu'il reste systématiquement de la matière entre la fibre et la matrice.

Dans le cas de l'interphase (PyC₍₇₎/TiC₍₂₎)₄₀, la morphologie du revêtement ne semble par avoir beaucoup évolué malgré son exposition à l'air et la faible proportion de carbure. Ce résultat peut s'expliquer par le bon transfert de charge entre la matrice et la fibre (cf τ élevé) qui permet de limiter l'ouverture des fissures et donc l'accès de l'atmosphère oxydante.

Par contre, l'interphase (PyC₍₇₎/TiC₍₁₁₎)₂₀, qui contient une plus grande quantité de TiC n'a plus la même morphologie après vieillissement du minicomposite en raison de la formation d'oxyde.

7. Conclusion.

L'élaboration d'interphases multicouches nanoséquencées a été réalisée sur des fibres d'un fil. L'homogénéité des différents dépôts a été montrée par microscopie optique et électronique à balayage. Les minicomposites ont été testés mécaniquement.

La microscopie électronique en transmission a révélé une microstructure des interphases très proche de celle des microcomposites. Pour des n_p^{TiC} faibles (de l'ordre de 2), l'anisotropie du pyrocarbone est très perturbée malgré la très faible densité des îlots de carbure. Ainsi, la microstructure de cette zone se traduit par une forte valeur de contrainte de cisaillement interfacial. Puis lorsque n_p^{TiC} augmente, les sous-couches de TiC croissent au détriment de celles de pyrocarbone. Parallèlement, le pyrocarbone s'organise et la contrainte de cisaillement diminue. Enfin, proche de l'interface interphase/matrice, il reste quelques plans graphitiques non consommés entre les sous-couches de carbure.

Les essais de vieillissement ont montré une tenue plus importante des minicomposites à interphases multicouches par rapport au minicomposite de référence à interphase pyrocarbone. Les clichés MEB montrent que dans le cas du pyrocarbone pur, l'interphase est volatilisée et la fibre est mise à nue. Par contre, avec une interphase multicouche, on note la présence de matière entre la fibre et la matrice, qui semble avoir retardé l'attaque de la fibre par l'oxygène.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail était de valider un nouveau concept d'interphase pour matériaux composites à matrice céramique (SiC) renforcés unidirectionnellement par des fibres SiC (Hi-Nicalon). Cette interphase est constituée d'un empilement de couches de carbure de titane d'épaisseurs nanométriques séparées par des couches de carbone les plus fines possible. Le principe d'élaboration de cette interphase multicouche nanoséquencée repose sur le traitement de la fibre avant son incorporation dans la matrice par CVD pulsée (dépôt chimique en phase vapeur pulsé) pour le dépôt de pyrocarbone et par RCVD pulsée (dépôt chimique en phase vapeur réactif pulsé) pour celui du carbure de titane, de manière à consommer le carbone intercalé entre les sous-couches de TiC. Cette technique de RCVD pulsée n'avait jamais été employée pour élaborer des couches fines ou épaisses sur substrat de carbone. La détermination des propriétés mécaniques de composites modèles unidirectionnels SiC_f/SiC, en particulier la contrainte de cisaillement interfacial τ , et l'étude de la tenue à l'oxydation de ces matériaux ont montré l'intérêt d'une telle interphase. Le déroulement de cette étude a nécessité la mise au point du procédé de revêtement multicouche.

Une première étude a donc été menée dans un dispositif vertical à chauffage par induction. Elle a montré qu'il était possible d'obtenir des couches de pyrocarbone d'anisotropie contrôlée en jouant sur un des paramètres de la CVD pulsée, notamment le temps de réaction t_r des gaz durant un pulse, mais également des revêtements multicouches séquencés. La cinétique de croissance des différentes couches a montré une augmentation linéaire de l'épaisseur en fonction du nombre de pulses de précurseurs, soit du temps total de réaction pour le pyrocarbone, et une augmentation parabolique pour le TiC en raison de phénomènes de diffusion à l'état solide. Ces phénomènes de diffusion, inhérents à la RCVD, ont été reliés à l'évolution du gradient de composition dans le carbure, mesurée par microsonde électronique sur des dépôts épais. Un essai de traitement de mèches de carbone dans ce réacteur a été réalisé, montrant qu'il est également possible d'obtenir des revêtements multicouches plus ou moins épais sur ce type de support multifilamentaire. Toutefois, il s'est vite avéré qu'un tel dispositif n'était manifestement pas le plus approprié pour traiter des longueurs de fibres nécessaires à l'élaboration de composites.

Le traitement de fibres a par conséquent été effectué dans un dispositif à réacteur horizontal plus grand et à chauffage résistif. Une nouvelle étude cinétique propre à ce réacteur

a donc été nécessaire, le substrat étant des fibres Hi-Nicalon. Nous avons gardé toutefois les paramètres : température de consigne, pression des précurseurs, et temps de réaction, semblables à ceux déterminés lors de la première étude. Les vitesses de dépôt obtenues sont bien plus faibles qu'avec le premier réacteur, par exemple pour le pyrocarbone 2,3 nm/pulse au lieu de 14 nm/pulse. Cette différence pourrait être attribuée à une baisse de la température réelle du substrat lors de l'introduction des gaz à chaque pulse. Grâce à la connaissance des vitesses de croissance, des revêtements multicouches séquencés puis nanoséquencés ont pu être élaborés. Les sous-couches de pyrocarbone ont été élaborées à partir de 5 pulses avec un temps de réaction $t_r = 5$ s par pulse. Les caractérisations mécaniques en traction monotone des fibres ainsi revêtues ont mis en évidence une chute de la contrainte à rupture importante à partir d'un nombre de pulses de TiCl_4/H_2 critique ($n_p^{\text{TiC}} \approx 13$). Ce nombre de pulses critique dépend de la structure des sous-couches de pyrocarbone. En effet, si celles-ci sont élaborées avec un $t_r = 0,5$ s, le pyrocarbone est très peu organisé, et la perte des propriétés mécaniques des fibres revêtues intervient dès que $n_p^{\text{TiC}} \approx 7$. En se plaçant en-dessous de ce nombre critique, les fibres revêtues gardent les caractéristiques mécaniques des fibres initiales et peuvent être intégrées dans des composites.

Des microcomposites SiC_f/SiC à interphases multicouches nanoséquencées ont été élaborés et caractérisés. Les sous-couches de pyrocarbone ont toutes été déposées dans les mêmes conditions, avec un temps de réaction du propane de 5 secondes lors d'un pulse. Sur le plan mécanique, le comportement de ces composites a permis de mettre en évidence l'influence de n_p^{TiC} sur la limite élastique et sur la limite à rupture. La contrainte de cisaillement interfacial a été déterminée à l'aide de deux méthodes basées sur des modèles mécaniques, les résultats mettent en évidence sa diminution en fonction de n_p^{TiC} . Cependant, les propriétés mécaniques des microcomposites peuvent être supérieures à celles d'un microcomposite de référence à interphase de pyrocarbone. L'étude microstructurale des interphases par microscopie électronique en transmission (MET) a permis de relier l'organisation des sous-couches aux propriétés mécaniques, mais aussi de mieux comprendre les mécanismes de croissance de chacune des couches. Nous avons ainsi pu relier la phase d'amorçage de la croissance de TiC par P-RCVD à un processus de germination. Au cours de cette étape, des îlots de carbure apparaissent puis se densifient et coalescent latéralement pour former des couches bien définies lorsque n_p^{TiC} augmente. Pour des valeurs importantes de n_p^{TiC} , nous avons mis en évidence un basculement brutal du processus de croissance aboutissant à la formation d'un agglomérat de grains de TiC. Ce basculement peut être relié à

la fin de l'étape d'amorçage et correspond à la perte des propriétés mécaniques observée à partir d'un nombre critique de pulses n_p^{TiC} .

Les contraintes de cisaillement sont importantes dans la zone à faible densité d'îlots ($\tau \approx 100$ MPa) et supérieures à celle obtenue à partir de l'interphase de pyrocarbone, faibles dans la zone de coalescence ($\tau \approx 10$ MPa), et finalement un comportement fragile est obtenu en raison de la couche d'agglomérat où la consommation de carbone a été totale. Nous avons pu également mettre en évidence l'évolution de la structure du pyrocarbone en fonction de n_p^{TiC} , les franges de carbone étant très désorientées dans la zone faible densité de germination, et parfaitement alignées lorsque les sous-couches de TiC étaient parfaitement définies.

La même étude relation propriété/microstructure a été conduite sur des interphases multicouches $(\text{PyC}/\text{TiC})_n$ réalisées avec un temps de réaction pour le dépôt de pyrocarbone plus faible ($t_r = 0,5$ s). Dans ce cas, nous avons observé que les couches de carbure étaient plus vite définies latéralement et que le mécanisme de croissance en épaisseur intervenait plus tôt. Cette différence peut être attribuée à une plus forte présence de sites actifs en surface du PyC favorisant la germination du carbure. Indépendamment de cela, les microcomposites élaborés avec $t_r = 0,5$ s montrent une évolution de leur comportement mécanique similaire à ceux élaborés avec $t_r = 5$ s en fonction de n_p^{TiC} .

Les interphases multicouches responsables d'une amélioration des caractéristiques mécaniques des composites contiennent une quantité non négligeable de pyrocarbone. Il semble effectivement difficile de l'éliminer complètement, et sa présence influence grandement les valeurs des contraintes de cisaillement obtenues. Un revêtement multicouche TiC/TiC sans carbone résiduel avec des interfaces bien marquées et continues sur de grandes longueurs n'a pu être obtenu avec cette méthode. La consommation totale du carbone entraîne la formation d'un agglomérat de grains de TiC qui, bien que poreux, n'assure pas la déviation des fissures matricielles.

Des minicomposites représentatifs d'un composite réel ont par la suite été élaborés avec des interphases multicouches nanoséquencées. Tout d'abord, nous avons montré les possibilités du procédé pour recouvrir de façon homogène les fibres d'une mèche Hi-Nicalon. Ces minicomposites ont été testés mécaniquement en traction. Ils ont un comportement non fragile, et les contraintes de cisaillement interfacial τ ont pu être déterminées par les mêmes méthodes que celles utilisées pour les microcomposites. L'évolution de τ en fonction de n_p^{TiC} associée à l'observation MET des interphases a mis en évidence des relations propriétés/microstructures comparables à celles rencontrées avec les microcomposites. Nous

avons cependant remarqué la consommation plus progressive du carbone (diminution des épaisseurs de sous-couches) en fonction de n_p^{TiC} que dans le cas des microcomposites. Compte tenu de l'ensemble de ces résultats, nous pouvons conclure que le transfert de nos interphases multicouches nanoséquencées des microcomposites vers les minicomposites au niveau de leurs propriétés mécaniques et microstructurales a été réussi.

Ces minicomposites ont été testés sous charge à 700°C sous air. Même s'il reste du carbone, nous avons ainsi pu montrer l'effet bénéfique de l'interphase $(PyC/TiC)_n$ sur le vieillissement, comparativement à une interphase de pyrocarbone pur. Toutefois, il reste à déterminer précisément la raison de ce gain de durée de vie.

Une étude plus poussée des phénomènes intervenant lors des essais de vieillissement sous charge semble incontournable, cette étude expérimentale réalisée sur minicomposite ne nous permettant pas de conclure de façon certaine. Toutefois, dans le cas d'un nombre de pulses faible ($n_p^{TiC} = 2$), cette amélioration peut être due au renforcement du cisaillement interfacial qui limite l'ouverture des fissures matricielles. Ce résultat est très intéressant car l'association de ce type d'interphase à des matrices autocicatrisantes permettrait d'augmenter encore leur effet protecteur.

Références bibliographiques

- [ADDA68] Y. Adda, J. Philibert, « La diffusion dans les solides. Chapitre X : Diffusion chimique et effet Kirkendall », Institut National des Sciences et Techniques Nucléaire, Presses Universitaires de France, Tome I, (1968), 567-641.
- [AGGO77] L. Aggour, E. Fitzer, M. Heym, E. Ignatowitz, « Thin coatings on carbon fibers as diffusion barriers and wetting agents in Al composites », *Thin Solid Films*, **40**, (1970), 97.
- [AGUL93] J.M. Agullo, F. Maury, J.M. Jouin, *J. Phys.IV (Paris)*, Coll. C3, 3 (1993) 549
- [AVES71] J. Aveston, G.A. Cooper, A. Kelly, « Single and multiple fracture », in Proc. Conf. on the Properties of Fibre Composites, National Physical Laboratory, IPC, Science and Technology Press, Guilford, (1971), 15-26.
- [BACO48] G.E. Bacon, *Acta Cryst.*, **1**, (1948), 337.
- [BEAT70] R.L. Beatty, D.V. Kiplinger, « Gas pulse impregnation of graphite with carbon », *J. Nuclear Applications & Technology*, **8**, (1970), 488-495.
- [BERG84] B. Bergman, *J. Mater. Sci. Letters*, **3** (1984) 684-692
- [BERT01] S. Bertrand, R. Pailler, J. Lamon, « SiC/SiC minicomposites with nanoscale multilayered fib coatings », *Comp. Sci. Tech.*, **61**, (2001), 363-367.
- [BERT98] S. Bertrand, « Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)_n et (BN/SiC)_n », Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°1927, 1998.
- [BESM89] T.M. Besmann, R.A. Lowden, D.P. Stinton, T.L. Stan, *J. Phys. (Paris)*, Coll. C5, 50 (1989) 229
- [BOIS89] R.P. Boisvert, R.K. Hutter, R.J. Diefendorf, « Interface manipulations in ceramic matrix composites for improved mechanical performance », *J. Phys.*, (1989), 789-798.
- [BOUI89] J. Bouix, C. Vincent, J.L. Ponthenier, J. Dazord, H. Vincent, « Process for coating carbon fibers with a carbide, and carbon fibers thus coated », US Patent, N°4,859,503 (Aug. 22, 1989)
- [BOUI91] E. Bouillon, « Composition-microstructure-property relationships in ceramic monofilaments resulting from pyrolysis of a polycarbosilane precursor at 800°C to 1400°C », *J. Mat. Sci.*, **26**, (1991), 1517.
- [BOUI97] J. Bouix, M.P. Berthet, F. Bosselet, R. Favre, M. Peronnet, J.C. Viala, C. Vincent, H. Vincent, « Interface tailoring in carbon fibers reinforced metal matrix composites », *J. Phys. IV France*, 7(C6), (1997), 191-205.
- [BOUR00] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles, « Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light », *J. Mat. Res.*, **15(1)**, (2000), 92-101.

- [BREN24] J.D. Brenal, Proc. Roy. Soc. A, **106**, (1924), 749
- [BREN96] P. Brenet, F. Conchin, G. Fantozzi, P. Reynaud, D. Rouby, C. Talleron, « Direct measurement of crack-bridging tractions : a new approach to the fracture behaviour of ceramic/ceramic composites », Comp. Sci. Tech., **86**, (1996), 817.
- [BREW99] D. Brewer, « Combustor Materials Development Program. », Mater. Sci. Eng. A., A261 (1999) 284-291
- [BRYA76] W.A. Bryant, « Producing extended area deposits of uniform thickness by a novel chemical vapor technique », J. Cryst. Growth, **35**, (1976), 257-261.
- [CAMP49] I.E. Campbell, C.F. Powell, D.H. Nowocki, B.W. Gonser, J. Electrochem. Soc, **96**, (1949), 318.
- [CARR96] P. Carrere, « Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC », Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°703, 1996.
- [CHEN89] S.H. Chen et H.O. Davis, « Structural ceramic materials having refractory interface layers », Brevet US n° 4.837.230 (1989), consultable sur www.uspto.gov.
- [CHER68] J.L. Chermant, A. Deschanvre, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968), 2373.
- [CHOL97a] G. Chollon, R. Pailler, R. Naslain, « Correlation between microstructure and mechanical behaviour at high temperatures of a SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon) », J. Mater. Sci., **32**, (1997), 1133-1147.
- [CHOL97b] G. Chollon, R. Pailler, R. Naslain, F. Laanani, M. Monthieux, P. Olry, « Thermal stability of a PCS-derived SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon) », J. Mater. Sci., **32**, (1997), 327-347.
- [CHOU90] J.J. Choury, Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (eds. : M. Yamanouchi, T. Hirai, I. Shiota) FGM Forum and Society for Non-Traditional Technology, Sendai, (1990)157.
- [CHYU93] K. Chyung, S.B. Dawes, « Fluoromica coated Nicalon fiber reinforced glass-ceramic composites », Mater. Sci. Engin., A162 (1993) 27
- [CINI96] M.K. Cinibulk, R.S. Hay, « Textured magnetoplumbite fiber-matrix interphase derived from sol-gel fiber coating », J. Amer. Ceram. Soc., **79**(5) (1996) 1233
- [CLAR87] T.J. Clark, « Oxidation of SiC ceramic fibers », Ceram. Eng. Sci. Proc., **8**(7-8), (1987), 717.

- [CLEG97] W.J. Clegg, K.S. Blanks, J.B. Davis, F. Lanckmans, « Porous interfaces as crack deflecting interlayers in ceramic laminates », *Key. Ing. Mater.*, **132-136**, (1997), 1866-1869.
- [DELH97] P. Delhaes, Proc. 14th Int. Conf. EuroCVD, Paris, septembre 1997, *Electrochem. Soc. Proc.*, Ed. M.D. Allendorf and C. Bernard, **97(25)**, (1997), 486-495.
- [DROI93] C. Droillard, « Elaboration et caractérisation de composites à matrice SiC et à interphase séquencées C/SiC », Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, 1993.
- [DROI93] C. Droillard, « Elaboration et caractérisation de composites à matrice SiC et à interphase séquencée C/SiC », Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°913, 1993.
- [DUPE93] P. Dupel, « CVD/CVI pulsée du pyrocarbone. Application aux matériaux composites thermostructuraux », Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°927, 1993.
- [DUPE94a] P. Dupel, R. Pailler, F. Langlais, « Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross-sections. Part I : study of the pulsed process of deposition », *J. Mater Sci.*, **29**, (1994), 1341-1347.
- [DUPE94b] P. Dupel, R. Pailler, X. Bourrat, R. Naslain, « Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross-sections. Part II : Study of the infiltration », *J. Mater Sci.*, **29**, (1994), 1056-1066.
- [DUPE95a] P. Dupel, X. Bourrat, R. Pailler, « Structure of pyrocarbon infiltrated by pulse-CVI », *Carbon*, **33(9)**, (1995), 1193-1204.
- [DUPE95b] P. Dupel, J.L. Bobet, R. Pailler, J. Lamon, « Influence d'interphases pyrocarbone déposées par CVI pulsée sur les caractéristiques mécaniques de matériaux composites unidirectionnels », *J. Phys. III France*, **5**, (1995), 937-951.
- [ECKE95] A.J. Eckel, J.D. Cawley, T. Parthasarathy, « Oxidation of a continuous carbon phase in a nonreactive matrix », *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 972-980
- [EVAN95] A.G. Evans, F.W. Zok, T.J. Mackin, « The structural performance of ceramic matrix composites », in *High Temperature Mechanical Behavior of Ceramic Composites*, Ed. S.V. Nair and K. Jakus, Butterworth-Heinemann, Boston, (1995), 3-84.
- [FILI94a] L. Filipuzzi, G. Camus, R. Naslain, « Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials : I, An experimental approach », *J. Am. Ceram. Soc.*, **77(2)**, (1994), 459-466.

- [FIL194b] L. Filipuzzi, R. Naslain, « Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials : II, Modelling », *J. Am. Ceram. Soc.*, **77(2)**, (1994), 467-480.
- [GOMA80] J. Goma, A. Oberlin, *Thin Solid Films*, **65**, (1980), 221-232.
- [GOUA01] G. Gouadec, P. Colomban, « Non-destructive mechanical characterization of SiC fibers by Raman spectroscopy », *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, (2001), 1249-1259.
- [GOUJ94] S. Goujard, L. Vandenbulcke, H. Tawil, « The oxidation behaviour of two- and three-dimensional C/SiC thermostructural materials protected by chemical vapour deposition polylayers coatings », *J. Mater. Sci.*, **29**, (1994), 6212-6220.
- [GRAN74] B. Granoff, *Carbon*, **12**, (1974), 405-416.
- [HERE95] F.E. Heredia, J.C. McNulty, F.W. Zok, A.G. Evans, « Oxidation embrittlement probe for ceramic-matrix composites », *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 2097
- [HEUR96] F. Heurtevent, « Matériaux multicouches nanoséquencés (PyC/SiC)_n. Application en tant qu'interphases dans les composites thermostructuraux », Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°1476, 1996.
- [HUTC90] J.W. Hutchinson, H.M. Jensen, « Models of fiber debonding and pullout in brittle composites with friction », *Mechanics of Materials*, **9**, (1990), 139-163.
- [ICHI00] H. Ichikawa, « Recent advances in Nicalon ceramic fibres including Hi-Nicalon type S », *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **25**, (2000), 523-528.
- [ITOH92] K. Itoh, M. Imuta, A. Sakai, J. Gotoh, K. Sugiyama, « Pulsed chemical vapour infiltration of SiC to three-dimensional carbon fibre preforms », *J. Mat. Sci.*, **27(22)**, (1992), 6022-6028.
- [JACO99] N.S. Jacobson, G.N. Morscher, D.R. Bryant, R.E. Tressler, « High-temperature oxidation of boron-nitride : II, boron nitride layers in composites », *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 1473-1482
- [JACQ01] S. Jacques, H. Vincent, C. Vincent, A. Lopez-Marure, J. Bouix, « Multilayered BN coatings processed by a continuous LPCVD treatment onto Hi-Nicalon fibers », *J. Solid State Chem.*, **162**, (2001), 358-363.
- [JACQ97] S. Jacques, A. Guette, F. Langlais, R. Naslain, « C(B) materials as interphases in SiC/SiC model microcomposites », *J. Mater. Sci.*, **32**, (1997), 983-988.
- [JACQ97b] S. Jacques, A. Guette, F. Langlais, X. Bourrat, « Characterization of SiC/C(B)/SiC microcomposites by transmission electron microscopy », *J. Mater. Sci.*, **32**, (1997), 2969-2975.

- [JAGO95] S. Jagota, M.A. Harmer, M.F. Lemon, A. Jagota, E.M. McCarron « Pillared smectite clay coatings for ceramic-matrix composites », *J. Amer. Ceram. Soc.*, **78**(8) (1995) 2243
- [JOSI96a] A. Josiek, F. Langlais, « Residence-time dependent kinetics of CVD growth of SiC in the MTS/H₂ system », *J. Cryst. Growth*, **160**, (1996), 253-260.
- [JOSI96b] A. Josiek, « Nonstoichiometry and nanocrystallization of silicon-rich silicon carbide deposited by chemical vapor deposition », *J. Cryst. Growth*, **160**, (1996), 261-267.
- [KENN93] C.R. Kennedy, B. Sonupazrlak, A.S. Fareed, J.E. Garnier, G.H. Schiroky, Brevet n°WO 93/20018, 1993.
- [KERA89] R.J. Kerans, R.S. Hay, N.J. Pagano, T.A. Parthasarathy, « The role of the fiber-matrix interface in ceramic matrix composites », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(2), (1989), 429-442.
- [KLEI90] M. Klein, B. Gallois, « Early growth in the chemical vapor deposition of TiN and TiC and monitoring by laser scattering », *Chemical vapour deposition of refractory metals and ceramics, Materials research society symposium proceedings*, 29 Nov-1 Dec 1989, Ed. T.M. Besmann, M. Gallois, MRS, 1990.
- [KOOI99] B.J. Kooi, J.Th. M. De Hosson, C. Olivier, J.B.Veyret, « Structure-property relations for silicon nitride matrix composites reinforced with pyrolytic carbon pre-coated Hi-Nicalon fibers », *J. Mater. Sci.*, **34** (1999) 4737-4749
- [LAMI86] P.J. Lamicq, G.A. Bernhart, M.M. Dauchier, J.G. Mace, « SiC/SiC composite ceramics », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(2), (1986), 336-338.
- [LAMO95] J. Lamon, F. Rebillat, A.G. Evans, « Microcomposite test procedure for evaluating the interface properties of ceramic matrix composites », *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(2), (1995), 401-405.
- [LAMO99a] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, M. Cataldi, « Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix-composites », *Comp. Sci. Tech.*, **59**, (1999), 1073-1085.
- [LAMO99b] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, « A multilayer ceramic matrix for oxidation resistant carbon fibers-reinforced CMCs », *Key Eng. Mat.*, **164-165**, (1999) 365-368.
- [LANG91] R. Langlois, « Estimation of Weibull parameters », *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, (1991), 1049-1051.
- [LARA94] E. Lara-Curzio, M.K. Ferber, R.A. Lowden, « The effect of fiber coating thickness on the interfacial properties of a continuous fiber ceramic matrix composite », *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15**(5), (1994), 989.

- [LARA97] E. Lara-Curzio, « Stress-rupture of Nicalon/SiC continuous fiber ceramic matrix composites in air at 950°C », *J. Am. Ceram. Soc.*, **8** (1997)3268-3272
- [LEBR96] G.A. Lebrun, « Comportement thermomécanique et durée de vie de composites à matrice céramique : théorie et expérience », Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°1606, 1996.
- [LESP95a] D. Lespiaux, F. Langlais, « Chemisorption on β -SiC and amorphous SiO₂ during CVD of silicon carbide from the Si-C-H-Cl system. Correlations with the nucleation process », *Thin Solid Films*, **265**, (1995), 40-51.
- [LESP95b] D. Lespiaux, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, J. Sevely, « Chlorine and oxygen inhibition effects in the deposition of SiC-based ceramics from the Si-C-H-Cl system », *J. Eur. Ceram., Soc.*, **15**, (1995), 81-88.
- [LIEB74] M.L. Liebman, H.O. Pierson, *Carbon*, **12**, (1974), 233-241.
- [LIPO87] J. Lipowitz, « Composition and structure of ceramic fibers prepared from polymer precursors », *Adv. Cer. Mat.*, **2**(2), (1987), 121.
- [LOLL75] P. Loll, P. Delhaes, A. Pacault, A. Pierre, *Carbon*, **15**, (1975), 383-390.
- [LOLL76] P. Loll, « Préparation et propriétés physiques de composites carbone-carbone, déposés en phase vapeur », Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°240, 1976.
- [LOPE99] A. Lopez-Marure « La réalisation et le comportement d'interphases BN à gradient de propriétés. Application à des composites céramiques » Thèse Lyon, 1999
- [LOUM95a] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, « Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH₃SiCl₃/H₂ gas precursor », *J. Cryst. Growth*, **155**, (1995), 198-204.
- [LOUM95b] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, « Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH₃SiCl₃/H₂ gas precursor », *J. Cryst. Growth*, **155**, (1995), 205-213.
- [LOUM95c] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, D. Dorignac, J. Sévely, « Physicochemical properties of SiC-based ceramics deposited by low pressure chemical vapor deposition from CH₃SiCl₃-H₂ », *Thin Solid Films*, **254**, (1995), 75-82.
- [LUDF77] G.S.S. Ludford, *Journal de Mécanique*, **16**(4), (1977), 531-551.
- [MAH84] T. Mah, N. Lecht, D.E. Mc Cullum, J.R. Hoenigman, H.M. Kim, A.P. Katz, H.A Lipsitt, « Thermal stability of SiC fibers (Nicalon) », *J. Mat. Sci.*, **19**, (1984), 1191-1201.

- [MANI89] Y. Maniette, A. Oberlin, « TEM characterization of some crude or air heat treated SiC Nicalon fibres », *J. Mat. Sci.*, **24**, (1989), 3361.
- [MARS97] D.B. Marshall, J.B. Davis, P.E.D. Morgan, J.R. Porter, « Interface materials for damage-tolerant oxide composites », *Key Engin. Mater.*, **127-131** (1997) 27
- [MARTI00] J. Martinez-Fernandez, G.N. Morscher, « Room and elevated temperature tensile properties of single tow Hi-Nicalon, carbon interphase CVI SiC matrix minicomposites », *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** (2000) 2627-2636
- [MAUG26] C. Mauguin, *Bull. Soc. Franc. Min.*, **49**, (1924), 32.
- [MORG95] P.E.D. Morgan, D.B. Marshall, « Ceramic composites of monazite and alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(6) (1995) 1553
- [NASL01] R. Naslain, R. Paillet, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel, F. Lamouroux, « Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI », *Solid State Ionics*, **141-142**, (2001), 541-548.
- [NASL93] R. Naslain, « Fiber-matrix interphases and interfaces in ceramic matrix composites processed by CVI », *Composites Interfaces*, **1**(3), (1993), 253.
- [NASL96] R. Naslain, « SiC/SiC composites: thermostructural materials for applications in severe environments », *Proc. Int. Conf. On Advanced Materials*, August 12-15, 1996, Beijing, China, Ed. W. Tzuchiang and T.W. Chou, Published by Peking University Press, (1996), 37-52.
- [NASL98] R. Naslain, « The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites », *Composites Part A*, **29A**, (1998), 1145-1155.
- [NELS45] J.B. Nelson, D.P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, **57**, (1945), 477.
- [NEMA81] R.J. Nemanich, S.A. Solin, A.M. Martin, « Light scattering study of boron nitride microcrystal », *Physical Review B*, **23**(12), (1981), 6348-6356.
- [OBER02] A. Oberlin, « Pyrocarbons », *Carbon*, **40**, (2002), 7-24.
- [OBER84] A. Oberlin, J. Goma, J.N. Rouzaud, « Techniques d'étude des structures et textures (microtextures) des matériaux carbone », *J. Chimie Physique*, **81**(11-12), (1984), 701-710.
- [OHZA97] Y. Ohzawa, M Takahashi, K. Sugiyama, « Pressure-pulsed chemical vapour infiltration of SiC into two-dimensional-Tyranno/SiC particulate preforms from SiCl₄-CH₄-H₂ », *J. Mat. Sci.*, **32**, (1997), 4289-4294.
- [OLIV98a] C. Olivier, P. Reynaud, D. Rouby, J.B. Veyret, G. Fantozzi, « Mechanical behaviour of SiC (Hi-Nicalon) fibre-reinforced Si₃N₄ matrix composites under monotonic and fatigue tensile loading », *Sil. Ind.*, **63**(9-10), (1998), 137-142.

- [OLIV98b] C. Olivier, « Elaboration et étude du comportement mécanique de composites unidirectionnels C/Si₃N₄ et SiC/Si₃N₄ », Thèse de doctorat, INSA Lyon, n°9 ISAL, 1998.
- [OUTW69] J.D. Outwater, M.C. Murphy, « On the fracture energy of unidirectional laminates », Proc. 24th Annual Technical Conf. of Composites, The Society of Plastics Industry Inc., New York, section IIc, (1969), 17-20.
- [PATA91] S.N. Patankar, « Weibull distribution as applied to ceramic fibres », J. Mater. Sci. Lett., **10**, (1991), 1176-1181.
- [PEIL95] N. Peillon, « Réactivité chimique à haute température entre le carbone, le carbure de silicium et les aluminures de titane », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, n°274-95, 1995.
- [PIGG80] M.R. Piggott, « Load bearing fibre composite », Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, (1980), 274.
- [POKO94] J. Pokorny, A. Pokorny, « Métallographie », Techniques de l'ingénieur, article M90, **MB**, (1994), M90-13.
- [PONT87] J.L. Ponthenier, « Dépôt de carbure de silicium sur substrats de carbone par CVD réactive. Application aux fibres de carbones », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, n°51-87, 1987.
- [PORT89] L. Porte, A. Sartre, « Evidence of a silicon oxycarbide phase in the Nicalon silicon carbide fiber », J. Mat. Sci., **24**, (1989), 271.
- [REBI00] F. Rebillat, J. Lamon, A. Guette, « The concept of a strong interface applied to SiC/SiC composites with a BN interphase », Acta Mater., **48**, (2000), 4609-4618.
- [REBI96] F. Rebillat, « Caractérisation des interfaces et des matériaux d'interphases dans les CMCs », Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°1397, 1996.
- [REBI98] F. Rebillat, A. Guette, L. Espitalier, C. Debieuvre, R. Naslain, « Oxidation resistance of SiC/SiC micro and minicomposites with a highly crystallised BN interphase », J. Eur. Ceram. Soc., **18**, (1998), 1809-1819.
- [REIG95] P. Reig, G. Demazeau, R. Naslain, « A new class of bidimensional oxides : the phylloxides », Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32 (1995) 439
- [REYN68] W.N. Reynolds, Physical properties of graphite, Elsevier Publishing Co Ltd Amsterdam London, New-York, (1968).
- [REYN92] P. Reynaud, « Etude du comportement en fatigue des matériaux composites à matrice céramique suivi par émission acoustique », Thèse de doctorat, INSA Lyon, n°92 ISAL 0043, 1992.

- [SARI68a] S. Sarian, « Diffusion of carbon in TiC », *J. Appl. Phys.*, **39**(7), (1968), 3305-3310.
- [SARI68b] S. Sarian, « Anomalous diffusion of ^{14}C in $\text{TiC}_{0,67}$ », *J. Appl. Phys.*, **39**(11), (1968), 5036-5041.
- [SARI69] S. Sarian, « Diffusion of ^{44}Ti in TiC_x », *J. Appl. Phys.*, **40**(9), (1969), 3515-3520.
- [SCHN98] B. Schneider, A. Guette, R. Naslain, M. Cataldi, A. Costecalde, « A theoretical and experimental approach to the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide : Experiments at high temperatures and low total pressures », *J. Mat. Sci.*, **33**, (1998), 535-547.
- [SHEL96] B.W. Sheldon, E.Y. Sun, S.R. Nutt, J.J. Brennan, « Oxidation of BN-coated SiC fibers in ceramic-matrix composites », *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996) 539-543
- [SHIM91] T. Shimoo, H. Chen, K. Okamura, « Pyrolysis of Si-C-O fibers (Nicalon) at temperature from 1473 K to 1673 K », *J. Ceram. Soc. Japan, Int. Ed.*, **100**, (1991), 48-52.
- [SIMO84] G. Simon, A.R. Bunsell, *J. Mater. Sci.*, **19** (1984) 3649-3657
- [SING94] J.P. Singh, D. Singh, R.A. Lowden, « Effect of the fiber coating thickness on mechanical properties of Nicalon fibers and Nicalon/SiC matrix composites », *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15**(4), (1994), 456.
- [STIN86] D.P. Stinton, A.S. Caputo, R.A. Lowden, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** (1986) 347
- [SUGI87] K. Sugiyama, E. Yamamoto, « Pulse CVI of SiC to porous carbon », *Proc. 10th Int. Conf. on CVD*, Ed. G.W. Cullen, The Electrochem. Soc., New Jersey, (1987), 1041-1049.
- [SUGI88] K. Sugiyama, Y. Ohzawa, « Consolidation of Si_3N_4 powder-preform by infiltration of BN using the pulse CVI process », *J. Mat. Sci. Let.*, **7**, (1988), 1221-1224.
- [SUGI89] K. Sugiyama, E. Yamamoto, « Reinforcement and antioxidizing of porous carbon by pulse CVI of SiC », *J. Mat. Sci.*, **24**(10), (1989), 3756-3762.
- [SUGI90] K. Sugiyama, Y. Ohzawa, « Pulse chemical vapour infiltration of SiC to porous carbon or SiC particulate preform using an rf heating system », *J. Mat. Sci.*, **25**(10), (1990), 4511-4517.
- [TAKA67] T. Takahashi, K. Sugiyama, K. Tomita, « The chemical vapor deposition of titanium carbide coatings on iron », *J. Electrochem. Soc.*, **114**(12), (1967), 1230-1235.

- [TAKA70] T. Takahashi, K. Sugiyama, H. Itoh, « Single crystal growth of titanium carbide by chemical vapor deposition », *J. Electrochem. Soc.*, **117(4)**, (1970), 541-548.
- [TAKE93] M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, T. Ishikawa, N. Kasai, T. Seguchi, K. Okamura, « Thermomechanical analysis of the low oxygen silicon carbide fibers derived from polycarbosilane », *Proc. 17th An. Conf. on Composites and Advanced Ceramic Materials*, in *Ceram. Eng. and Sci. Proc.*, Ed. D.C. Cranner, January 10-15, 1993, Cocoa Beach, Published by The Am. Ceram. Soc., (1993), 540-547.
- [TEYS81] F. Teyssandier, M. Nadal, M. Ducarroir, C. Bernard, G. Calvarin, « Dépôt en phase vapeur de carbure de titane non stoechiométrique : prédictions théoriques et expériences », *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract. Fr.*, **18**, (1981), 215-226.
- [THOU88] M.D. Thoules, A.G. Evans, « Effects of pull-out on the mechanical properties of ceramic matrix composites », *Acta Metall.*, **36**, (1988), 517-522.
- [TROU96] B. Trouvat, « Analyse et optimisation des interfaces dans les composites carbone/carbone à renfort fibreux », Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°1635, 1996.
- [TRUS97] K. Trustrum, A. DES. Jayatilaka, « On estimating the Weibull modulus for a brittle material », *J. Mater. Sci.*, **14**, (1979), 1080-1084.
- [TUIN70] F. Tuinstra, J.F. Koenig, « Raman spectrum of graphite », *J. Chem. Phys.*, **53**, (1970), 1176.
- [VAND01] M.J.H. Van Dal, A.M. Gusak, C. Cserhati, A.A. Kodentsov, F.J.J. Van Loo, « Instabilities of Kirkendall Planes », *Defect and Diffusion Forum*, **194-199**, (2001), 195-200.
- [VAND81] L. Vandenbulcke, « Thermodynamic approach to the deposition of nonstoichiometric solids from the gas phase : example of titanium carbide at high temperature », *J. Electrochem. Soc. : Solid-state Science & Technology*, **128(7)**, (1981), 1584-1587.
- [VANL89] F.J.J. Van Loo, G.F. Bastin, « On the diffusion of carbon in titanium carbide », *Metallurgical Transactions A*, **20(A)**, (1989), 403-411.
- [VEYR97] J.B. Veyret, P. Tambuyser, C. Olivier, E. Bullock, M.-H. Vidal-Sétif, « Hi-Nicalon reinforced silicon nitride matrix composites » *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 3457-3462
- [VIAL86] J.C. Viala, J. Bouix, H. Vincent, J.L. Ponthenier, J. Dazord, C. Vincent, « Procédé et dispositif de revêtement des fibres de carbone par un carbure et fibres de carbone ainsi revêtues », *Brevet Fr. n° 86 17157 (4/12/1986)*

- [VINC86] H. Vincent, M. Boubéhira, J. Bouix, « Caractéristiques mécaniques des fibres de bore revêtues de TiB_2 par CVD réactive. Morphologie du dépôt », *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract. Fr.*, (1986), 23, 37
- [VINC86b] H. Vincent, M. Boubéhira, J. Bouix, C. Bernard, A. Roche, « Traitement de surface des fibres de bore : CVD de TiB_2 à partir d'un mélange $TiCl_4-H_2$. Etude thermodynamique et expérimentale de la CVD réactive de TiB_2 sur substrat de bore », *J. Cryst. Growth*, **75**, (1986), 504.
- [VINC87] C. Vincent, « Dépôt de carbure de titane sur substrats de carbone par CVD réactive : application aux fibres de carbone », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, n°8723, 1987.
- [VINC89a] C. Vincent, J. Dazord, H. Vincent, J. Bouix, « Dépôt de TiC sur fibres de carbone par CVD réactive : influence des conditions expérimentales sur les caractéristiques des fibres obtenues », *J. Less Comm. Met.* **146**, (1989), 1-15.
- [VINC89b] C. Vincent, J. Dazord, H. Vincent, J. Bouix, « Etude thermodynamique et expérimentale de la stoechiométrie du carbure de titane déposé par réaction entre un substrat de graphite et un mélange gazeux de tétrachlorure de titane et d'hydrogène », *Thermochimica Acta*, **138**, (1989), 81-96.
- [VINC89c] C. Vincent, J. Dazord, H. Vincent, J. Bouix, « Effets des conditions expérimentales sur la CVD réactive de couches minces de TiC sur carbone », *J. Cryst. Growth*, **96**, (1989), 871-880.
- [VINC92] H. Vincent, J.P. Scharff, C. Vincent, J. Bouix, « Elaboration of thin $TiC-SiC$ layers on graphite substrate, by RCVD », *Mat. High Temperatures* **10** (1) (1992) 2-10
- [VINC95] C. Vincent, T. Piquero, M.P. Berthet, H. Vincent, J. Bouix, « Preparation of B_4C-SiC composites by Reactive Chemical Vapour Deposition from $BCl_3-SiCl_4-H_2$ phase », *Mat. High Temperatures* **13**(1) (1995) 17-28
- [WEIB51] W. Weibull, « A statistical distribution function of wide applicability », *J. Applied Mechanics*, (1951), 293-297.
- [YAJI75] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, « Continuous silicon carbide fibers of high tensile strength », *Chem. Letters*, **9**, (1975), 931-934.

RESUME

Des revêtements multicouches nanoséquencés pyrocarbone/TiC ont été réalisés sur fibres Hi-Nicalon en tant qu'interphases pour matériaux composites SiC/SiC. La méthode de P-RCVD utilisée pour élaborer ces interphases combine la CVD pulsée (P-CVD) et la CVD réactive (RCVD). Cette dernière technique implique la consommation de carbone pour le développement de la couche de carbure par des phénomènes de diffusion. L'évolution de la stoechiométrie du carbure à travers la couche a été montrée par microsonde électronique. L'architecture de l'interphase visée est un multicouche de carbure, sans carbone résiduel, où les sous-couches nanométriques de TiC sont faiblement liées. Cette étude, dans un premier temps menée sur microcomposites, a conduit à des comportements mécaniques non fragiles. Des observations par microscopie électronique à balayage ont montré une forte anisotropie structurale des interphases. L'estimation des contraintes de cisaillement a été effectuée par modélisation des boucles d'hystérésis lors de cycles de charge/décharge. L'évolution de ces contraintes est en relation étroite avec l'architecture de l'interphase. La microscopie électronique en transmission a permis de relier les propriétés mécaniques des microcomposites avec la microstructure de l'interphase, mais aussi de mieux comprendre les mécanismes de croissance. Ces résultats ont servi de base à l'infiltration d'interphases au sein de fils SiC pour l'élaboration de minicomposites. Les observations microscopiques ont montré une bonne homogénéité de l'infiltration. Les comportements mécaniques observés sont comparables à ceux rencontrés sur microcomposites. Des essais de vieillissement en température sous charge statique ont également été réalisés.

MOTS CLES

CVD – RCVD – CVD pulsée – interphase nanoséquencée – TiC – carbure de titane – pyrocarbone – multicouche – composite SiC/SiC – microcomposite – minicomposite – propriétés mécaniques – durée de vie – oxydation – microstructure

ABSTRACT

Pyrocarbon/TiC nanoscale-multilayered coatings have been processed onto Hi-Nicalon fibres as interphases for SiC/SiC composite materials. The P-RCVD method used in order to prepare these interphases combines pressure pulsed CVD (P-CVD) and reactive CVD (RCVD). The latter involves carbon consumption for the carbide coating growth through diffusion phenomena. The evolution of carbide stoichiometry profile through the layer has been shown by electron probe micro-analysis. The aimed structure of interphase is a carbide multilayer without residual carbon, where nanoscale sub-layers are weakly bonded together. In a first time, this study carried out on microcomposites has led to non-brittle mechanical behaviour. Scanning electron microscope observations have pointed out a high interphase structural anisotropy. Interfacial shear stress assessment was carried out from hysteresis loops obtained during tensile tests with unload-reload cycles. Transmission electron microscopy has allowed (i) showing that the evolution of these stresses is connected with the interphase structure and (ii) a better understanding of the growth mechanisms. Following these previous results, the infiltration of interphases within SiC fibre tows could be done for the processing of minicomposites. Microscopy observations have evidenced good infiltration homogeneity. Mechanical behaviours are similar to those of microcomposites. Thermal ageing tests in air under a static loading have been carried out.

KEYWORDS

CVD – RCVD – pressure pulsed CVD – nanoscale interphase – TiC – titanium carbide – pyrocarbon – multilayer – SiC/SiC composite – microcomposite – minicomposite – mechanical properties – lifetime – oxidation – microstructure

RESUME

Des revêtements multicouches nanoséquencés pyrocarbone/TiC ont été réalisés sur fibres Hi-Nicalon en tant qu'interphases pour matériaux composites SiC/SiC. La méthode de P-RCVD utilisée pour élaborer ces interphases combine la CVD pulsée (P-CVD) et la CVD réactive (RCVD). Cette dernière technique implique la consommation de carbone pour le développement de la couche de carbure par des phénomènes de diffusion. L'évolution de la stoechiométrie du carbure à travers la couche a été montrée par microsonde électronique. L'architecture de l'interphase visée est un multicouche de carbure, sans carbone résiduel, où les sous-couches nanométriques de TiC sont faiblement liées. Cette étude, dans un premier temps menée sur microcomposites, a conduit à des comportements mécaniques non fragiles. Des observations par microscopie électronique à balayage ont montré une forte anisotropie structurale des interphases. L'estimation des contraintes de cisaillement a été effectuée par modélisation des boucles d'hystérésis lors de cycles de charge/décharge. L'évolution de ces contraintes est en relation étroite avec l'architecture de l'interphase. La microscopie électronique en transmission a permis de relier les propriétés mécaniques des microcomposites avec la microstructure de l'interphase, mais aussi de mieux comprendre les mécanismes de croissance. Ces résultats ont servi de base à l'infiltration d'interphases au sein de fils SiC pour l'élaboration de minicomposites. Les observations microscopiques ont montré une bonne homogénéité de l'infiltration. Les comportements mécaniques observés sont comparables à ceux rencontrés sur microcomposites. Des essais de vieillissement en température sous charge statique ont également été réalisés.

MOTS CLES

CVD – RCVD – CVD pulsée – interphase nanoséquencée – TiC – carbure de titane – pyrocarbone – multicouche – composite SiC/SiC – microcomposite – minicomposite – propriétés mécaniques – durée de vie – oxydation – microstructure

ABSTRACT

Pyrocarbon/TiC nanoscale-multilayered coatings have been processed onto Hi-Nicalon fibres as interphases for SiC/SiC composite materials. The P-RCVD method used in order to prepare these interphases combines pressure pulsed CVD (P-CVD) and reactive CVD (RCVD). The latter involves carbon consumption for the carbide coating growth through diffusion phenomena. The evolution of carbide stoichiometry profile through the layer has been shown by electron probe micro-analysis. The aimed structure of interphase is a carbide multilayer without residual carbon, where nanoscale sub-layers are weakly bonded together. In a first time, this study carried out on microcomposites has led to non-brittle mechanical behaviour. Scanning electron microscope observations have pointed out a high interphase structural anisotropy. Interfacial shear stress assessment was carried out from hysteresis loops obtained during tensile tests with unload-reload cycles. Transmission electron microscopy has allowed (i) showing that the evolution of these stresses is connected with the interphase structure and (ii) a better understanding of the growth mechanisms. Following these previous results, the infiltration of interphases within SiC fibre tows could be done for the processing of minicomposites. Microscopy observations have evidenced good infiltration homogeneity. Mechanical behaviours are similar to those of microcomposites. Thermal ageing tests in air under a static loading have been carried out.

KEYWORDS

CVD – RCVD – pressure pulsed CVD – nanoscale interphase – TiC – titanium carbide – pyrocarbon – multilayer – SiC/SiC composite – microcomposite – minicomposite – mechanical properties – lifetime – oxidation – microstructure