Fibres céramiques à base de carbure de silicium et à faible taux d'oxygène

Georges Chollon

▶ **To cite this version:**

Georges Chollon. Fibres céramiques à base de carbure de silicium et à faible taux d'oxygène. Matériaux. Université Bordeaux 1, 1995. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-03605469⟩

HAL Id: tel-03605469

https://hal.science/tel-03605469v1

Submitted on 11 Mar 2022

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.

HAL Authorization

N° d'ordre : 1280

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par M . Georges CHOLLON
Ingénieur de l'ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

Titre : FIBRES CERAMIQUES A BASE DE CARBURE DE SILICIUM ET A FAIBLE TAUX D'OXYGENE

Soutenue le : ...2 février 1995.....

Après avis de : MM	R. TRESSLER	Rapporteurs
	Y. LAURENT	

Devant la Commission d'examen formée de :

MM	J. ETOURNEAU	Président
	H.P. BALDUS	Examinateurs
	P. OLRY	
	R. NASLAIN	
	R. PAILLER	

-- 1995 --

N° d'ordre : 1280

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par M . Georges CHOLLON
Ingénieur de l'ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

Titre : FIBRES CERAMIQUES A BASE DE CARBURE DE SILICIUM ET A FAIBLE TAUX D'OXYGENE

Soutenue le : ...2 février 1995.....

Après avis de : MM	R. TRESSLER	Rapporteurs
	Y. LAURENT	

Devant la Commission d'examen formée de :

MM	J. ETOURNEAU	Président
	H.P. BALDUS	Examinateurs
	P. OLRY	
	R. NASLAIN	
	R. PAILLER	

-- 1995 --

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR 47 CNRS-SEP-Université de Bordeaux I) que dirige le Professeur R. NASLAIN. Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail.

Monsieur le Professeur R.E. TRESSLER, Directeur du Département Matériaux de l'Université de Pensylvanie m'a fait l'honneur de juger ce travail. Je lui adresse mes sincères remerciements.

Monsieur le Professeur Y. LAURENT, du Laboratoire Verres et Céramiques de l'Université de Rennes I a bien voulu juger mon travail. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance.

Monsieur H.P. BALDUS de la Société Bayer a aimablement accepté d'examiner ce mémoire et de participer à mon jury. Je le remercie vivement.

Je suis sensible à la présence dans mon jury de Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide de l'Université de Bordeaux I et le remercie d'avoir prêté attention à cette étude.

Monsieur P. OLRY, Expert Conseil à la Société Européenne de Propulsion, a suivi ces recherches avec un grand intérêt. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Monsieur R. PAILLER, Ingénieur de Recherche au CNRS, a dirigé le présent travail. Ces compétences scientifiques mais aussi sa grande gentillesse et sa disponibilité, m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance et de ma sincère amitié.

Madame S. LOISON, Ingénieur à la Société Européenne de Propulsion, a également suivi le déroulement de cette étude et m'a apporté son aide pour la réalisation d'essais thermomécaniques

Mes remerciements s'adressent aussi à R. BODET, F. LAMOUROUX et C. LABRUGERE du Laboratoire des Composites Thermostructuraux, pour leur aide et leurs précieux conseils. Je remercie aussi sincèrement tous les membres du Laboratoire des Composites Thermostructuraux, qui m'ont apporté leur soutien et qui par leur sympathie et leur bonne humeur ont créé une ambiance de travail agréable.

J'adresse mes remerciements à tous ceux avec qui j'ai eu le privilège de collaborer pour la réalisation de ce travail et qui m'ont fait bénéficier de leurs grandes compétences scientifiques, dans des domaines très variés:

Messieurs J.P. PILLOT, Ingénieur et M. BIROT, Chargé de Recherche, du Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique de l'Université de Bordeaux I, qui ont collaboré aux analyses thermogravimétriques, chromatographiques et par specroscopie infrarouge.

Mme F. LAANANI, Monsieur M. MONTHIOUX, Directeur du Laboratoire Marcel Mathieu à Pau et Monsieur X. BOURRAT, Chargé de Recherches au CNRS, du Laboratoire des Composites Thermostructuraux, pour avoir réalisé les observations par microscopie électronique en transmission,

Monsieur le Professeur A.P. LEGRAND du Laboratoire de Physique Quantique à Paris pour les analyses par résonance magnétique nucléaire,

Monsieur le Professeur A. MARCHAND et Monsieur J. AMIELL, Ingénieur, du Centre de Recherche Paul Pascal du CNRS à Pessac, pour les analyses par résonance paramagnétique électronique et les conseils qu'ils m'ont prodigués,

Messieurs R. CANET, Ingénieur, et P. DELHAES, Directeur de Recherche, du Centre de Recherche Paul Pascal, pour leur importante contribution pour l'analyse des propriétés électriques,

Messieurs M. COUZI, Directeur de Recherche et R. CAVAGNAT, Ingénieur, du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de l'Université de Bordeaux I pour avoir effectué les analyses par spectroscopie Raman,

Monsieur J. DIXMIER, Directeur de Recherches au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay qui a réalisé les analyses par diffraction des neutrons,

Monsieur H. GUEGAN de l'Atelier Régional de Caractérisation par Analyse Nucléaire Elémentaire au Centre D'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan, pour les analyses nucléaires,

Monsieur M. LAHAYE, Ingénieur du département microanalyse du CUMENSE de l'Université de Bordeaux I, pour ses conseils dans le domaine des analyses par spectrométrie Auger et par microsonde de Castaing et

Monsieur A. GUETTE, Maître de conférence à l'Université de Bordeaux I, pour son aide pour les analyses par diffraction des rayons X.

A tous, j'exprime ma sincère amitié et ma profonde reconnaissance.

Je remercie M. ALRIVIE pour l'aide qu'elle m'a accordée pour la préparation des échantillons pour la microscopie électronique et B. HUMEZ pour son aide et ses précieux conseils techniques.

De même, je tiens à remercier Mesdames J. FORGET et F. DUCASSE, ainsi que Mademoiselle C. DUPOUY qui ont contribué avec beaucoup de patience et de gentillesse à la réalisation de ce mémoire et

Monsieur M. COIGNARD pour l'aide qu'il m'a apportée au plan administratif pendant mon séjour au Laboratoire.

Je tiens enfin à remercier la Société Européenne de Propulsion et le CNRS qui grâce à la bourse de recherche qu'ils m'ont accordée, m'ont permis de conduire cette étude dans les meilleures conditions, ainsi que la Société Nippon Carbon (Yokohama) et Ube Industries (Ube) pour la fourniture d'échantillons de fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE DE SYNTHESE

CHAPITRE I

Elaboration de filaments Si-C à faible taux d'oxygène

1 - Le filage des filaments de PCS **13**

1.1 - Elaboration *13*

1.2 - Caractérisation *14*

2 - La réticulation des filaments par bombardement électronique **17**

2.1 - Mise en oeuvre *17*

2.2 - Caractérisation des filaments irradiés *17*

3- Pyrolyse des filaments de PCS "crus" et irradiés **18**

3.1 - Mise en oeuvre de la pyrolyse *18*

3.2 - Caractérisation du processus de pyrolyse *19*

3.2.1 Analyses par IR *19*

3.2.2 - Analyses thermogravimétriques *20*

3.2.3 Analyses des gaz de pyrolyse *21*

3.2.4 - Analyses chimiques des résidus et des fibres après pyrolyse *22*

4 - DISCUSSION **23**

CHAPITRE II

Caractérisation chimique et structurale de diverses fibres à faible taux d'oxygène

1- Description des fibres 31

1.1 - La fibre Hi-Nicalon 31

1.2 - La fibre Tyranno Lox E 31

2 - Résultats 32

2.1 - Analyses chimiques des fibres 32

2.2- Analyses structurales 36

2.2.1- Analyses par microscopie électronique en transmission 36

2.2.2- Analyses par diffraction des rayons X 38

2.2.3- Analyses par spectroscopie Raman 39

2.2.4- Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide du ^{29}Si et du ^{13}C 40

2.2.5- Résonance Paramagnétique électronique (RPE) 41

2.2.6- Diffraction des neutrons aux petits angles 42

2.2.7- Mesures de densité 43

3- Discussion 44

CHAPITRE III

Thermostabilité des fibres Si-C sous atmosphère inerte

1 - Traitements thermiques des fibres sous atmosphère inerte 49

2 - Analyses chimiques 49

2.1 - Analyse des fibres à coeur 49

2.2 - Analyse de la surface des fibres 51

3 - Analyses morphologiques et structurales 52

3.1 - Analyses morphologiques par MEB 52

3.2 - Evolution structurale 52

3.2.1- Analyses par microscopie électronique en transmission 52

3.2.2- Analyses par diffraction des rayons X 55

3.2.3- Analyses par spectrescopie Raman 56

3.2.4- Analyses par RMN du solide 56

3.2.5- Analyses par RPE 57

3.2.6 - Mesures de densité 58

3.2.7 - Analyses thermogravimétriques sous argon 58

4 - Discussion 59

CHAPITRE IV

Propriétés électriques des fibres réticulées par BE

1 - Mesure de la conductivité électrique des fibres 67

2 - Résultats 68

2.1 - La fibre GC 69

2.2 - Les fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox E 70

3 - Discussion 71

CHAPITRE V

Propriétés thermomécaniques des fibres réticulées par BE

1 - Résultats 75

1.1 - Propriétés mécaniques à température ambiante de fibres pyrolysées ou vieillies pendant tp à Tp 75

1.1.1 - Influence des conditions de pyrolyse sur les propriétés mécaniques des fibres GC 76

1.1.2 - Influence des conditions de vieillissement sur les propriétés mécaniques des fibres Hi-Nicalon 77

1.1.3 - Influence des conditions de vieillissement sur les propriétés mécaniques des fibres Tyranno Lox-E 77

1.2 - Propriétés mécaniques à haute température 77

1.2.1 - Tests de relaxation en flexion 77

1.2.2 - Tests de fluage sous argon 78

1.2.3 - Tests de traction à haute température 83

2 - Discussion 87

CHAPITRE VI

Résistance à l'oxydation des fibres Si-C à faible taux d'oxygène

1 - Résultats 96

2 - Discussion 100

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE

Calculs des proportions des différentes phases dans les fibres 118

PROJETS D'ARTICLES

A MODEL SiC-BASED FIBER WITH A LOW OXYGEN CONTENT PREPARED FROM A POLYCARBOSILANE PRECURSOR

I. - INTRODUCTION 124

II. - FILAMENT PROCESSING 125

III. - CHARACTERIZATION OF THE FILAMENT 126

IV. - RESULTS 129

IV.1. - Uncured precursor analysis 129

IV.2. - Electron-beam cured PCS analysis 131

IV.3. - Pyrolysis of the uncured and EB-cured precursor 131

IV.3. 1. - FTIR analysis *131*

IV.3. 2. - Thermogravimetric analysis *133*

IV.3. 3 - Gas analysis *133*

IV.3. 4. - Elemental analysis of the pyrolysed precursor and the ceramic fibers *134*

IV.3. 4. 1. - Bulk analysis *134*

IV.3. 4. 2. - Chemical analysis of the fiber surface *135*

IV.3. 5. - Structure and microstructure of

the E.B. cured fibers 136

IV.3. 5. 1. - XRD Analysis 136

IV.3. 5. 2. - TEM analysis 136

IV.4. - Mechanical characteristics of the fibers 137

IV.4. 1. - Mechanical behaviour at room temperature 137

IV.4. 1. 1. - Fibers pyrolysed under argon 137

IV.4. 1. 2. - Fibers pyrolysed under nitrogen 137

IV.4. 2. - High temperature tests in air 138

IV.4. 3. - Creep tests at high temperature in argon 138

IV.5. - Electrical conductivity of the pyrolysed fibers 139

IV.6. - Oxidation behaviour of the EB-cured fibers 139

IV.6. 1. - Oxidation kinetics 139

IV.6. 2. - Morphology of the oxidized filaments 141

V. DISCUSSION 142

V.1. - Preparation of the green fibers 142

V.2. - Curing of the green fibers 143

V.3. - The organic-inorganic conversion 145

V.4. - Thermal stability of the fibers 147

V.4.1. - Thermal behaviour of the fibers under inert atmosphere 147

V.4.1.1. - Chemical changes 147

V.4.1.2. - Microstructural changes 148

V.5 - Mechanical behavior 149

V.5. 1. - At room temperature 149

V.5. 2 - At high temperature 150

V.5. 2. 1 - Creep tests 150

V.5. 2. 2 - Tensile tests 151

V.6. - Electrical conductivity 151

V.7. - Oxidation in dry oxygen 152

VI. CONCLUSION 155

THERMAL STABILITY OF A PCS-DERIVED SiC FIBER WITH A LOW OXYGEN CONTENT (HI-NICALON)

I - INTRODUCTION 162

II - EXPERIMENTAL PROCEDURE 164

II.1 - Materials 164

II. 2 - Characterization techniques 165

III - RESULTS 167

III.1 - As-received fibers 167

III.1.1 - Chemical analysis 167

III.1.2 - Morphology 169

III.1.3 - Structural analyses 169

III.1.4 - Density 171

III.1.5 - Thermogravimetric analyses under inert atmosphere 172

III.1.6 - Electron Spin Resonance 172

III.1.7 - Electrical conductivity 173

III.1.8 - Mechanical properties at ambient 173

III.1.9 - Oxidation resistance under dry oxygen 173

III.2 - Heat-treated fibers properties at ambient 175

III.2.1 - Chemical analysis 175

III.2.2- Morphology 176

III.2.3 - Microstructure 176

III.2.4 - Density 178

II.2.5 - TGA analysis under inert atmosphere 178

III.2.6 - Electron Spin Resonance 178

III.2.7 - Electrical conductivity 179

III.2.8 - Mechanical properties at ambient 179

IV - DISCUSSION 179

IV.1 - Thermal behaviour under inert atmosphere 179

IV.1.1 - Chemical change 179

IV.1.2 - Structural and textural changes 181

IV.1.3 - Electrical properties changes 187

IV.1.4 - Mechanical changes 188

IV.2 - Thermal behaviour under oxidizing atmosphere 189

V - CONCLUSION 191

APPENDIX: Calculation of the silica layer thickness of oxidized filaments from TGA data 199

CORRELATION BETWEEN MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL BEHAVIOR AT HIGH TEMPERATURES OF A SiC FIBER WITH A LOW OXYGEN CONTENT (HI-NICALON)

I - INTRODUCTION 202

II - EXPERIMENTAL 203

II.1 - Annealing treatments 203

II.2 - Physical, chemical and structural analysis 203

II.3 - Mechanical tests at high temperatures 205

II.3.1 - Bend Stress Relaxation tests (BSR) 205

II.3.2 - Creep tests at high temperature under argon 205

II.3.3 - Tensile tests at high temperature 206

III - RESULTS AND DISCUSSION 207

III.1 - Chemical and structural properties of the as-received and heat-treated fibers 207

III.2 - Mechanical behaviour at high temperature of the as-received and heat-treated fibers 209

III.2.1 - Bend stress relaxation tests 209

III.2.2 - Creep tests 210

III.2.3 - High temperature tensile tests 213

IV - GENERAL DISCUSSION 215

V - CONCLUSION 219

APPENDIX I - Calculation of steady state creep strains and activation energy from experimental elongation measurements. 225

APPENDIX II - Calculation of the Young's modulus of ceramic fibers at high temperature from tensile tests with cold grips. 229

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie aéronautique et spatiale est très exigeante dans le choix des matériaux qui sont destinés à être soumis aux températures maximales atteintes dans les moteurs, les turbines à gaz... Pour ce type d'applications, les matériaux céramiques sont les seuls envisageables. Ils présentent en effet de nombreux avantages qui sont essentiellement leur réfractairité, leur rigidité et leur dureté élevées, et pour certains d'entre eux, leur faible densité, leur bonne résistance à l'oxydation (idéale dans le cas des oxydes ou indirectement liée à la formation d'un film de silice protecteur pour les céramiques à base de combinaisons du silicium), leur résistance élevée au fluage et leur faible coefficient de dilatation thermique [1-3].

Malgré ces nombreuses qualités, les céramiques monolithiques possèdent un défaut majeur qui pourrait sembler insurmontable pour des applications structurales : c'est leur fragilité. Une alternative est l'utilisation de matériaux composites à matrice céramique (CMC) associant deux matériaux fragiles (fibre et matrice) mais qui possèdent un caractère élastique endommageable et globalement tenace. Un tel comportement est rendu possible par l'interposition d'un matériau d'interphase en général anisotrope à faible résistance en cisaillement (e.g., une fine couche d'un matériau lamellaire ou poreux). Les mécanismes d'endommagement des CMC à température ambiante sont identifiés comme étant : la multifissuration de la matrice, la décohésion des interfaces fibre/matrice grâce à l'interphase, le glissement ou le frottement susceptibles d'apparaître au niveau des fibres déliées, les ruptures successives des fibres et leur déchaussement. Ainsi, la céramique renforcée supporte une contrainte élevée après que la matrice ait commencé à s'endommager et atteint un allongement à rupture très supérieur à celui d'une céramique monolithique [4-5].

Toute la difficulté dans la mise au point des CMC est de faire en sorte que leurs propriétés mécaniques soient le moins affectées possible par une utilisation à haute température et sous atmosphère oxydante. Il est alors nécessaire de limiter ces sources d'endommagements supplémentaires qui sont essentiellement liées, par ordre d'importance :

(i) à l'oxydation de l'interphase facilitée par l'apparition des fissures matricielles qui sont des chemins privilégiés de la diffusion de l'oxygène. Ce phénomène est d'autant plus catastrophique que l'interphase est principalement à

l'origine des propriétés mécaniques originales des CMC et que d'autre part, les matériaux les plus efficaces pour cette application sont oxydables (pyrocarbone, BN...) [6].

(ii) aux fibres qui supportent l'essentiel de la sollicitation mécanique du composite et dont les propriétés sont susceptibles d'être dégradées par un effet purement thermique (évolutions chimique ou structurale défavorables) [7] ou par l'oxydation [6]. Elles sont aussi généralement sujettes au fluage à haute température [8].

Les renforts fibreux qui entrent dans la composition des CMC jouent un rôle déterminant. Ils conditionnent en particulier leurs propriétés thermomécaniques telles que la contrainte à rupture, la rigidité et la résistance au fluage à haute température. Le maintien de ces caractéristiques pendant des durées importantes requiert en outre l'utilisation de fibres céramiques qui soient à la fois thermiquement stables au point de vue chimique et structural, ainsi que vis à vis d'une atmosphère oxydante.

Les fibres de carbone sont caractérisées par des résistances à rupture et des modules d'Young élevés y compris à de très hautes températures [9-10]. Leur stabilité structurale sous atmosphère inerte tout au moins pour des températures inférieures à leur température maximale d'élaboration qui peut être extrêmement élevée (THT $\leq$ 3000°C), leur confère d'autre part une excellente résistance au fluage. En contre partie, leur défaut rédhibitoire est leur extrême sensibilité à l'oxygène dès 450°C [10-11].

Les fibres à base d'oxydes réfractaires (alumine ou zircone) sont par définition stables en atmosphère oxydante mais elles cristallisent à des températures moyennes (1000-1200°C) et voient par conséquent leur résistance diminuer. Elles sont en outre pénalisées par une faible résistance au fluage à hautes températures [12-14].

Les fibres à base de carbure de silicium apparaissent, à l'heure actuelle, être parmi les meilleurs candidats pour renforcer les CMC. En effet, du fait de son caractère covalent, SiC possède une rigidité et une résistance au fluage élevées jusqu'à environ 1500°C. L'utilisation de fibres de carbure de silicium de petit diamètre devrait ainsi conduire à un matériau ayant d'excellentes propriétés mécaniques spécifiques (σ^R/ρ et E/ρ). SiC présente de plus une bonne tenue à

l'oxydation sous une pression partielle d'oxygène élevée du fait de la formation d'une couche d'oxyde protectrice.

Les filaments de SiC élaborés par CVD sur un substrat filamentaire ont d'excellentes propriétés mécaniques à température ambiante mais leur élaboration est lente, délicate et onéreuse. Leur diamètre élevé interdit la réalisation d'architectures fibreuses tissées. Ils sont relativement sensibles au fluage pour un matériau essentiellement composé de SiC polycristallin [15]. Ce comportement serait en fait dû à la présence de silicium libre facilitant les glissements aux joints de grains [15-16]. En outre, des traitements thermiques à haute température (T > 1400°C), provoquent une croissance des grains de SiC se traduisant par une chute importante de leur contrainte à rupture [17-18].

Les whiskers de SiC se distinguent par des caractéristiques mécaniques exceptionnelles [19]. Toutefois leur utilisation dans les CMC se heurte à la difficulté de la mise en oeuvre de textures fibreuses orientées et denses et pour certains d'entre eux (i.e., ceux de petit diamètre) à leur toxicité.

Dans les années 1970, des fibres à base de SiC nanocristallisé et de faible diamètre ont été mises au point par Yajima et ses collaborateurs selon un principe présentant beaucoup de similitudes avec celui de l'élaboration des fibres de carbone [20-21]. Ce procédé comprend trois étapes : (i) le filage d'un précurseur organosilicié -le polycarbosilane- à l'état fondu, (ii) la réticulation des filaments par l'oxygène afin de les rendre infusibles et (iii) leur pyrolyse conduisant à la fibre finale.

Deux types de fibres commerciales à base de SiC élaborées selon ce principe sont disponibles : la fibre Nicalon(*) et la fibre Tyranno(**) [22].

La fibre Nicalon a été étudiée par de très nombreux chercheurs. Elle comporte, outre SiC, du carbone libre (≈ 9 % en masse) et de l'oxygène en quantité importante (≈ 10 % en masse), introduit lors de l'étape de réticulation. Sa structure peut être décrite comme un ensemble de nanocristaux de SiCβ d'environ 2 nm et d'unités structurales de base (USB) de carbone (empilements turbostratiques de 2 à 3 couches d'une dizaine de cycles aromatiques) isolées au sein d'oxycarbure de silicium amorphe $SiO_{2x}C_{1-x}$ [23-25].

Un tel édifice est thermodynamiquement instable et à partir de 1100-1200°C, l'oxycarbure se décompose avec un dégagement de monoxydes de carbone et de

---

(*) de Nippon Carbon, Yokohama, Japon.
(**) de Ube, Ube, Japon.

silicium ($CO_{(g)}$ et $SiO_{(g)}$) et une croissance exagérée des grains de SiC [26-29]. Cette dégradation chimique et structurale induit une chute importante de la contrainte à rupture des fibres [30-32].

Afin d'accroître la stabilité thermique des fibres issues de précurseurs organosiliciés, diverses voies ont été explorées. La première consiste à introduire des hétéroatomes (Ti, N, B...) dans la céramique grâce à l'emploi de précurseurs appropriés afin de retarder la cristallisation du SiC et ainsi de repousser la décomposition des fibres vers des températures plus élevées [33-41]. Bien que cette voie augmente dans certaines conditions la température maximale d'utilisation des fibres, elles n'en demeurent pas moins thermodynamiquement instables du fait de la présence d'oxygène indispensable à la réticulation, voire même des hétéroatomes introduits (azote). Des études récentes ont montré que la voie la plus prometteuse pour obtenir des fibres stables à haute température consistait à réduire la teneur en oxygène de la céramique [42-47]. En effet, de telles fibres, appartenant au binaire Si-C (avec en général, C/Si $\geq$ 1) auraient une stabilité thermique égale à celle du SiC pur (Td $\approx$ 2500°C). Parmi les diverses voies qui ont été explorées avec succès pour obtenir des fibres issues de précurseurs organosiliciés à base de SiC et à faible taux d'oxygène, on peut citer les approches suivantes :

- Des fibres à base de SiC et à faible taux d'oxygène (< 2% mass.) ont été préparées par filage d'un PCS de forte masse moléculaire (5000-10000) en solution dans un solvant, séchage et pyrolyse [42]. Les fibres obtenues font preuve d'une meilleure stabilité thermique que les fibres Nicalon avec une moindre perte de masse sous argon et une contrainte à rupture plus élevée après vieillissement sous atmosphère inerte.

- Des fibres Si-C ont également été élaborées en utilisant une réticulation chimique d'un PCS par un hydrocarbure insaturé gazeux [43]. Après pyrolyse, les fibres présentent une perte de masse plus faible sous argon, une meilleure rétention de leur contrainte à rupture ainsi qu'une croissance des grains de SiC plus faible après traitement thermique que les fibres réticulées à l'oxygène. En contre partie, elles présentent un taux de carbone libre relativement important.

- Un procédé faisant appel au filage d'un mélange de poudre de SiC submicronique et de polymère fondu, à la pyrolyse puis au frittage (T$\approx$1800°C) en continu permet d'obtenir des fibres de SiC d'un diamètre minimum de 30 µm ayant une contrainte à rupture moyenne de 1 GPa [44]. Leur très faible teneur en oxygène

leur confère une stabilité thermique remarquable (σ^R est pratiquement inchangée après 4h à 1550°C sous air). Elles sont d'autre part plus résistantes au fluage que d'autres fibres à base de SiC (Nicalon, fibres SiC-CVD). Ces fibres sont actuellement en développement, l'optimisation du procédé devant conduire à l'obtention de filaments continus de plus faible diamètre (i.e. ≈ 20 μm) et ayant une contrainte à rupture plus élevée.

- L'une des voies les plus novatrices et peut être les plus prometteuses est sans doute celle qui a été récemment développée par Lipowitz et al. [45-48]. Le PCS est filé à l'état fondu, les fibres obtenues sont alors réticulées par oxydation ménagée (dans un mélange de NO_2 et BCl_3 gazeux) puis les fibres sont pyrolysées sous argon à haute température (T > 1600°C). En dépit de la croissance importante des grains de SiC et du dégagement important de CO consécutifs à la décomposition de l'oxycarbure à haute température, des fibres d'une composition et une d'une densité proches de celles du SiC pur ont été obtenues. Le bore introduit dans la fibre (quelques %) contribuerait au frittage des cristaux de SiC suivant un principe analogue à celui du frittage de céramiques monolithiques massives de SiC. Les filaments obtenus ont une résistance élevée (σ^R = 2,6 GPa), un module d'Young et une densité proches de ceux de SiC pur et sont formés de grains de SiCβ d'environ 30-40 nm. Ils peuvent supporter un traitement de 12 h à 1800°C sans changement notable de leurs propriétés mécaniques ni de leurs structures.

- Enfin, des fibres à très faible taux d'oxygène ont été préparées en substituant au procédé de réticulation par l'oxygène une réticulation par irradiation sous un faisceau électronique en atmosphère neutre [49-53]. La pyrolyse des fibres conduit à une céramique contenant seulement 0,5 % en masse d'oxygène. Elles conservent d'excellentes propriétés mécaniques après des traitements à hautes températures et sont beaucoup plus stables au point de vue chimique et structural que leurs homologues Si-C-O [51-52]. Ces fibres semblent à l'heure actuelle les plus achevées et constituent un réel progrès par rapport aux fibres Si-C-O. En outre, des fibres présentant des compositions proches de la stoechiométrie (C/Si ≈ 1) ont été récemment préparées par réticulation par bombardement électronique [54].

L'objectif de la présente étude était de démontrer l'intérêt que présentent les fibre Si-C issues de précurseurs organosiliciés contenant peu d'oxygène.

La première partie est consacrée à l'élaboration de fibres Si-C à faible taux d'oxygène en utilisant une technique de réticulation par bombardement électronique.

La deuxième partie concerne la caractérisation des fibres élaborées au laboratoire mais aussi de fibres expérimentales préparées suivant le même principe et qui ont été fournies par divers fabricants. Les fibres ont été caractérisées au point de vue chimique, structural, thermomécanique après vieillissement sous atmosphères contrôlées.

Le but final était d'établir une meilleure compréhension des propriétés de ces fibres de nouvelle génération, comme cela a été fait antérieurement pour la fibre Si-C-O (Nicalon), puisqu'elles devraient logiquement être appelées à la remplacer dans un avenir proche.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. L. CHERMANT, "Les Céramiques Thermomécaniques", Presses du CNRS,1989.

[2] M. H. LEWIS, "Ceramics : Applications and Limitations" in "Materials at their Limits", The Institute of Metals London, **392** (1986) 1-20.

[3] N.BIRKS and F.S. PETTIT, "Environmental Effects During Application of Materials At High Temperatures above 1200°C", Mat. Sci. and Eng., A143 (1991) 187-196.

[4] S. PROUHET, G. CAMUS, C. LABRUGERE, A. GUETTE and T. MACKE, "Mechanical Characterization of Si-C(O) Fiber/ SiC (CVI) Matrix Composites With a BN-Interphase", J. Am. Ceram. Soc., **77** [3] (1994) 649-656.

[5] L. GUILLAUMAT, "Microfissuration des CMC : Relation avec la Microstructure et le Comportement Mecanique", Thèse de doctorat n°1056, Université de Bordeaux I, 1994.

[6] L. FILIPUZZI, "Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique", Thèse de doctorat n°583, Université de Bordeaux I, 1991.

[7] W. LIN and J.M. YANG, "Thermal Stability of Ceramic Fibre in a CVI-Processed SiC Matrix Composite", J. Mater. Sci. **26** (1991) 4116-4122.

[8] F. ABBE, "Fluage en flexion d'un composite SiC-SiC 2D", Thèse de doctorat, Université de Caen, 1990.

[9] D. J. JOHNSON, "Carbon fibres : manufacture, properties, structure and applications", Introduction to carbon science H. Marsh ed., 197-228, Butterworths & Co, London, (1989) 197-228.

[10] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, K. SUGIHARA, I. L. SPAIN and H. A. GOLBERG, "High temperature properties" in "Graphite Fibers and Filaments", M. Cardona ed., Springer Verlag, London,(1988) 230-243.

[11] F. LAMOUROUX, X. BOURRAT, R. NASLAIN and J. SEVELY, "Structure/Oxidation Behaviour Relationship in the Carbonasceous Constituents of 2D-C/PyC/SiC Composites", Carbon, **31** [8] (1993) 1273-1288.

[12] D. J. PYSHER and R. E. TRESSLER, "Creep Rupture Studies of Two Alumina-Based Ceramic Fibers", J. Mater. Sci., **27** (1992) 423-428.

[13] D. M. WILSON, D.C. LUENBURG and S.L. LIEDER, "High Temperature Properties of Nextel 610 and Alumina-Based Nanocomposites Fibers", Ceram. Eng. Sci. Proc. **14** [7-8] (1993) 609-621.

[14] G.N. MORSHER, K.C. CHEN and K.S. MAZDIYASNI, "Creep Resistance of Developmental Polycristalline Yttrium-Aluminum Garnet Fibers", Ceram. Eng. Sci. Proc. .

[15] J.A. DICARLO, "Creep of Chemically Vapour Deposited SiC fibres", J. Mater. Sci. **24** (1986) 217-224.

[16] E. LARA-CURZIO, S.S. STERBSTEIN, C.R. HUBBARD, B. CAVIN and W. PORTER, "High Temperature Strustural Stability of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide Filaments", Mater. Sci. Eng. A172 (1993) 167-171.

[17] X.J. NING, P. PIROUZ and R.T. BHATT, "Effect of High Temperature Annealing on the Microstructure of SCS-6 SiC Fibers", Mat. Res. Symp. Proc., Vol. 250 (1992) 187-192.

[18] R.T. BHATT "Microstructural and Strength Stability of CVD SiC Fibers in Argon Environments", Ceram. Eng. Sci. Proc. 12 [9-10] (1991) 1832-1844.

[19] K. NIWANO, "Properties and Application of SiC Whiskers" in "Silicon Carbide Ceramics-2 Gaz Phase Reactions, Fibers and Whiskers, Joining", S. SOMIYA and Y. INOMATA ed.,Ceram. Res. Dev. in Japan Series (1991) 99-116.

[20] S. YAJIMA, J. HAYASHI and M. OMORI, "Continuous Silicon Carbide Fibers of High Tensile Strength", Chem. Letters, (1975) 931-934.

[21] S. YAJIMA, K. OKAMURA and J. HAYASHI, "Structural Analysis in Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength", Chem. Letters, (1975) 1209-1212.
[22] T. YAMAMURA, T. ISHIRKAWA, M. SHIBUYA et al., J. Mater. Sci., **23** (1988) 2589.
[23] C. LAFFON, A. M. FLANCK, P. LAGARDE, M. LARIDJANI, R. HAGEGE, P. OLRY, J. COTTERET, J. DIXMIER, J. L. MIQUEL, H. HAMMEL, A. P. LEGRAND, "Study of Nicalon-based Ceramic Fibres and Powders by EXAFS Spectrometry, X-ray Diffractometry and some Additional Methods", J. Mater. Sci., **24** (1989) 1503-1512.
[24] L. PORTE and A. SARTRE, "Evidence for a Silicon Oxycarbide Phase in the Nicalon Silicon Carbide Fibre", J. Mat. Sci. **24** (1989) 271-75.
[25] P. LE COUSTUMER, M. MONTHIOUX and A. OBERLIN, "Understanding Nicalon Fiber", J. Eur. Ceram. Soc., **11** (1993) 95-103
[26] T. MAH, N. LECHT, D.E. Mc CULLUM, J.R. HOENIGMAN, H.M. KIM, A.P. KATZ and H.A. LIPSITT, "Thermal Stability of SiC Fibers (Nicalon)"J. Mater. Sci., **19** (1984) 1191-1201.
[27] T.J. CLARK, R.M. ARONS, I.B. STAMATOFF and J. RABE, "Thermal Degradation of Nicalon SiC Fibers", Ceram. Eng. Sci. Proc., **6** [7-8] (1985) 576-587.
[28] S. M. JOHNSON, R. D. BRITTAIN, R. H. LAMOREAUX and D. J. ROWCLIFFE, "Degradation Mechanisms of Silicon Carbide Fibers", J. Am. Ceram. Soc., 71 [3] (1988) C132-C135.
[29] T. SHIMOO, H. CHEN and K. OKAMURA, "Pyrolysis of Si-C-O Fibres (Nicalon) at Temperature from 1473 K to 1673 K", J. Ceram. Soc. of Japan, int. Ed., **100** (1991) 48-52.
[30] T.J. CLARK, M. JAFFE, J.R. and N.R. LANGLEY, "Thermal Stability Characterization of SiC Ceramic Fibers : I, Mechanical Property and Chemical Structure Effects", Ceram. Eng. and. Sci. Proc., **7** [7-8] (1986) 901-913.
[31] M.H. JASKOWIAK and J.A. DI CARLO, "Pressure Effects on the Thermal Stability of Silicon Carbide Fibers", J. Am. Ceram. Soc., **72** [2] (1989) 192-197.
[32] B.A. BENDER, J.S. WALLACE and D.J. SCHRODT, "Effects of Thermochemical Treatments on the Strength and Microstructure of SiC Fibers", J. Mater. Sci. **26** (1991) 970-971.

[33] D.B. FISBACH, P.M. LEMOINE and G.V. YEN, "Mechanical Properties and Structure of a new Commercial SiC-Type Fibre (Tyranno)", J. Mat. Sci., **23** (1988) 9987-9993.

[34] R. CHAIM, A.H. HEUER and R.T. CHEN, "Microstructural and Microchemical Characterization of Silicon Carbide and Silicon Carbonitride Ceramic Fibers Produced from Polymer Precursors" J. Am. Ceram. Soc., **71** [11] (1988) 960-969.

[35] R. BODET, N. JIA and R.E. TRESSLER, "Effects of Microstructural Instability on the Rupture Strength of Si-C-O (Nicalon) and Si-N-C-O (HPZ) Fibers", submitted to J. Am. Ceram. Soc.,

[36] D. MOCAER, R. PAILLER, R. NASLAIN, C. RICHARD, J.P. PILLOT and J. DUNOGUES, "Si-C-N Ceramics with a High Microstructural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors, Part II : Effect of Oxygen-Curing on Properties of ex-PCSZ Monofilaments", J. Mat. Sci. **28** (1993) 2632-2638.

[37] D. MOCAER, R. PAILLER, R. NASLAIN, C. RICHARD, J.P. PILLOT, J. DUNOGUES, O. DELVERDIER and M. MONTHIOUX, "Si-C-N Ceramics with a High Microstructural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors, Part III : Effect of Pyrolysis Conditions on the Nature and Properties of oxygen-cured derived Monofilaments", J. Mat. Sci. **28** (1993) 2639-2653.

[38] J. ECONOMY and R.V. ANDERSON, "Boron Nitride Fibers", J. Polym. Sci., 19 (1967) 283-297.

[39] S.R. RICCITIELLO, M.S. HSU and T.S. CHEN, "Ceramic Fibers from Si-B-C Polymer Precursors", Sampe Quarterly (1993) 9-14.

[40] H. MATSUO, O. FUNAYAMA, T. KATO, H. KAYA and T. ISODA, "Crystallization Behaviour of High Purity Amorphous Silicon Nitride Fiber", J. Ceram. Soc. Japan, 102 [5] (1994) 409-413.

[41] O. FUNAYAMA, H. NAKAHARA, A. TEZUKA, T. ISHII and T. ISODA, "Development of Si-B-O-N Fibres from Polyborosilazane", J. Mater. Sci. 29 (1994) 2238-2244.

[42] W. TOREKI, C.D. BATICH, M.D. SACKS, M. SALEEM, G.J. CHOI and A.A. MORONNE, "Polymer-Derived Silicon Carbide Fibers with Low-Oxygen Content and Improved Thermomechanical Stability", Comp. Sci. Tech. **51** (1994) 145-159.

[43] Y. HASEGAWA, "New Curing Method for Polycarbosilane with Unsaturated Hydrocarbons and Application to Thermally Stable SiC Fiber", Comp. Sci. Tech. **51** (1994) 161-166

[44] F. FRECHETTE, B. DOVER, V. VENKATESWARAN and J. KIM, "High Temperature Continuous Sintered SiC Fiber for Composite Applications", Ceram. Eng. Sci. Proc. 12 [7-8] (1991) 992-1006.

[45] D.C. DELEEUW and J. LIPOWITZ, "Preparation of Substantially Crystalline Silicon Carbide Fibers from Polycarbosilane", Eur. Pat. No. 0 438 117 A1, Jan. 15 1991.

[46] J. LIPOWITZ, J.A. RABE and G.A. ZANK, "Polycrystalline SiC Fibers from Organosilicon Polymers", Ceram. Eng. Sci. Proc. **12** [9-10] (1991) 1819-1831.

[47] J. LIPOWITZ, T. BARNARD, D. BUJALSKI, J.A. RABE, G.A. ZANK, A. ZANGVIL and Y. XU, "Fine-Diameter Polycrystalline SiC Fibers", Comp. Sci. Tech. **51** (1994) 167-171.

[48] Y. XU, A. ZANGVIL, J. LIPOWITZ, J.A. RABE and G.A. ZANK, "Microstructure and Microchemistry of Polymer-Derived Crystalline SiC Fibers", J. Am. Ceram. Soc. **76** [12] (1993) 3034-3040.

[49] K. OKAMURA, M. SATO, T. SEGUSHI and S. KAWANISHI, "Preparation of High-Temperature strength SiC Fiber" in "Controlled Interphases in Composite Materials" (H. Ishida, ed.) (1990) 209-218, Elsevier.

[50] M. TAKEDA, Y. IMAI, H. ICHIKAWA T. ICHIKAWA, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Propreties of Low Oxygen Content SiC Fibers on High Temperature Heat Treatments", Ceram. Eng. Sci. Proc., **12** (7-8) (1991) 1007-1018.

[51] M. TAKEDA, Y. IMAI, H. ICHIKAWA, T. ICHIKAWA, N. KASAI, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Thermal Stability of the Low Oxygen Silicon Carbide Fibers Derived from Polycarbosilane", Ceram. Eng. Sci. Proc., **13**[7-8] (1992) 209-217.

[52] M. TAKEDA, Y. IMAI, H. ICHIKAWA, T. ICHIKAWA, N. KASAI, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Thermomechanical Analysis of the Low Oxygen Silicon Carbide Fibers Derived from Polycarbosilane", Ceram. Eng. Sci. Proc., **14**[7-8] (1993) 540-547.

[53] T. ICHIKAWA, "Recent Developments of the SiC fiber Nicalon and its Composites, Including Properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for Ultra-High Temperature", Comp. Sci. Tech. **51** (1994) 135-144.

[54] M. TAKEDA, J. SAKAMOTO, Y. IMAI, H. ICHIKAWA, T. ICHIKAWA, "Properties of Stoichiometric Silicon Carbide Fiber Derived from Polycarbosilane", Ceram. Eng. Sci. Proc., **15**[4] (1994) 133-141.

CHAPITRE DE SYNTHESE

CHAPITRE I

Elaboration de filaments Si-C à faible taux d'oxygène

CHAPITRE I

Élaboration de filaments Si-C à faible taux d'oxygène

Le chapitre I porte sur l'élaboration de fibres issues d'un précurseur organosilicié et réticulées par bombardement électronique dans le but d'obtenir des filaments relevant du système binaire Si-C à faible taux d'oxygène.

Cette étude décrit la mise en oeuvre du procédé d'élaboration et la caractérisation du matériau à chaque étape de sa préparation :

- le filage des filaments

- leur réticulation par bombardement électronique (BE)

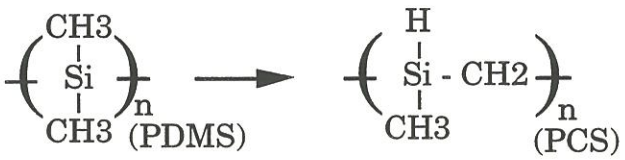
- la pyrolyse sous atmosphère inerte

1 - Le filage des filaments de PCS

1.1 - Élaboration

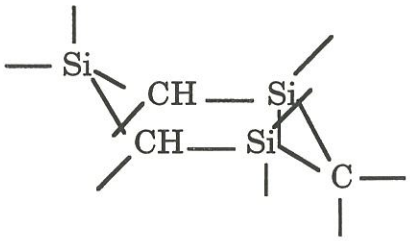
Le précurseur utilisé pour réaliser les fibres Si-C à faible taux d'oxygène est un polycarbosilane (PCS)(*). C'est vraisemblablement le précurseur des fibres Nicalon actuellement commercialisées (Nicalon NL 202).

Le PCS peut être obtenu par thermolyse du polydimethylsilane (PDMS) en autoclave vers 470°C qui conduit à la formation d'enchaînements Si-C.



(1)

Il subit en outre une réorganisation par réactions radicalaires lors de la thermolyse de sorte qu'il ne présente pas de structure linéaire. Il possède en réalité un certain nombre de branchements au niveau des atomes de silicium (SiC_3H ; SiC_4) et de cycles à six atomes



préfigurant la structure de SiC. Sa composition serait proche de $SiC_{1,8}O_{0,03}H_4$ et fait clairement apparaître un excès de carbone par rapport à SiC.

Le PCS brut s'est avéré inapte au filage du fait de sa température de ramollissement trop élevée (Tr ≈ 280°C) et de la présence de molécules de faible masse molaire, volatiles à la température du filage. Un resserrement de la répartition des masses molaires du PCS a donc été nécessaire afin de permettre

(*) de Shin Etsu, Japon.

l'opération de filage. La méthode employée(*) est la suivante : 100 g de PCS ont été partiellement dissous dans 0,6 l d'acétate d'éthyle à 35°C, puis rapidement filtré. La solution obtenue a ensuite été évaporée puis séchée. Le PCS dont les fortes masses ont été séparées a enfin été dévolatilisé une heure à 300°C sous vide pour éliminer les traces de solvant ainsi que les espèces de faibles masses molaires.

Le précurseur ainsi obtenu (PCS_r) a été réduit à l'état de filaments à l'aide d'un dispositif de laboratoire. Le PCS_r fondu (la température de filage était de T_f = 290°C) a été extrudé à l'aide d'un piston (P = 20 bars) à travers une filière (diamètre d'environ 300 µm). Le filament en sortie de filière est étiré sous courant d'azote par l'intermédiaire d'un bobinoir tournant à grande vitesse (400 $m.min^{-1}$). Son diamètre atteint alors une valeur voisine de 15-20 µm. L'écheveau enroulé autour du bobinoir (qui est en fait formé d'un filament continu pouvant atteindre plusieurs kilomètres de long) est découpé en une mèche de 400 mm de long comportant plusieurs milliers de filaments. Les fibres "crues" (non réticulées) sont alors introduites dans une boîte sèche afin d'éviter leur oxydation.

1.2 - Caractérisation

Les températures de ramollissement (mesurées au banc Kofler) du polycarbosilane brut (PCS) et resserré (PCS_r) sont reportées au tableau I.

	PCS	PCS_r
Température de ramollissement (°C)	>250	220
Masse molaire en nombre (M_n)	1530	1160
Indice de polymolécularité (I_p)	2,74	1,86
Taux de résidu à 950°C (%)	67,4	55,9

Tableau I : Caractéristiques des précurseurs PCS et PCS_r

(*) Effectuée à l'URA-35.

La température de ramollissement du PCS est nettement supérieure à celle du PCS_r. En outre, la fusion du PCS s'accompagne de la formation de bulles consécutives à la distillation d'espèces volatiles.

La distribution des masses molaires des précurseurs a été évaluée par chromatographie par perméation de gel (CGP) utilisant le tétrahydrofurane (THF) comme éluant, la calibration des masses molaires étant faite à l'aide d'échantillons standards de polystyrène.

Les courbes d'élution (fig. 1) font nettement apparaître une diminution de la masse moléculaire en nombre (Mn) ainsi que de la polymolécularité (Ip) après resserrement des masses qui confirme bien l'élimination des plus grosses molécules de PCS. Cette opération se traduit bien, comme il était escompté, par une modification des propriétés rhéologiques du précurseur. La température de ramollissement du PCSr est en effet plus basse que celle du PCS, ce qui a permis d'extruder des filaments de faible diamètre et de grande longueur.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) en transmission a été conduite à l'aide d'un spectromètre(*), dans la gamme 400-4000 cm^{-1}, avec une résolution de 4 cm^{-1}. Les échantillons ont été finement broyés et dispersés dans du KBr anhydre (1% en masse.), puis le tout a été comprimé pour former une pastille.

Le spectre IR du PCS_r est présenté à la figure 2a. Les principales bandes d'adsorption observées ont été indexées et reportées dans le tableau II.

(*) FT20 SXC GC, Nicolet.

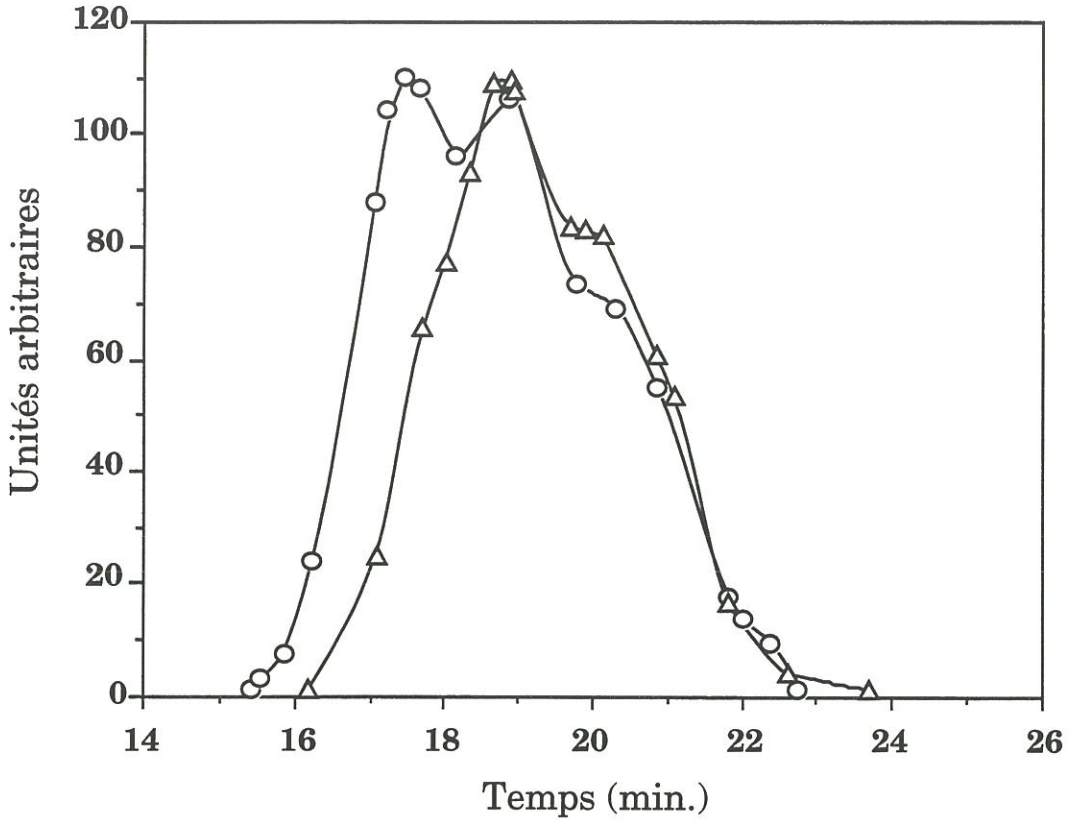


Fig. 1: Analyses par GPC du PCS brut (○) et "resserré" (△.

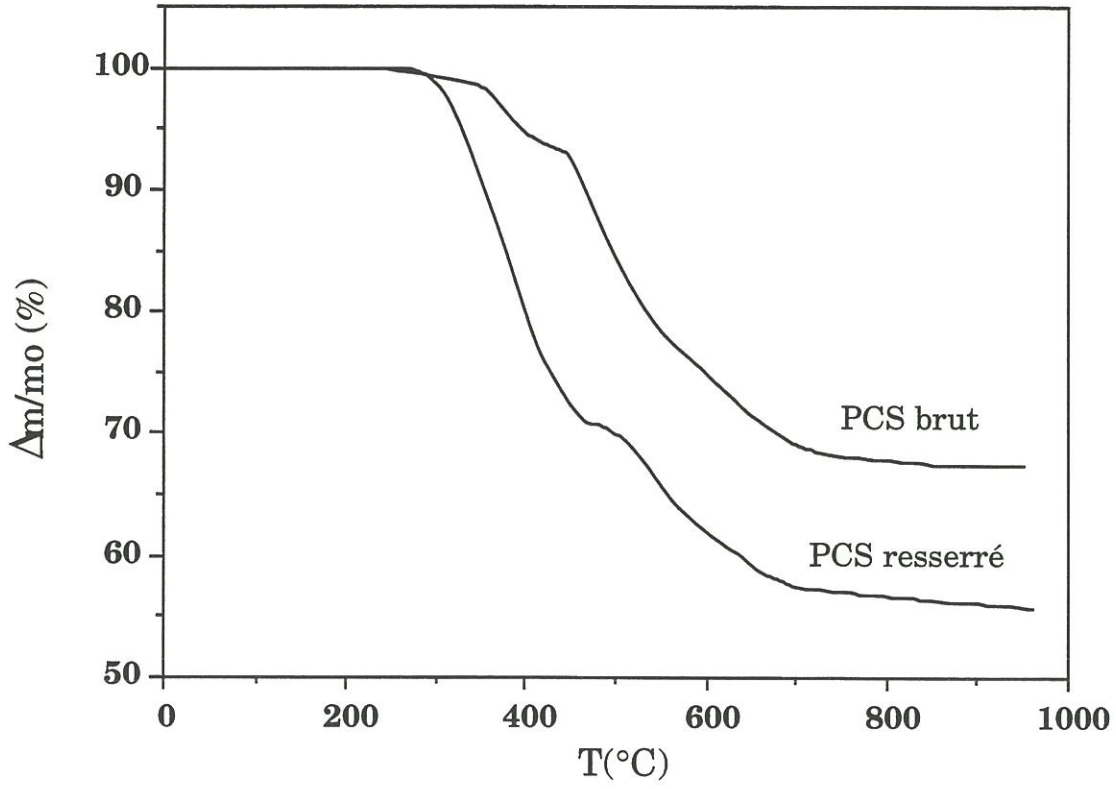


Fig. 3: ATG sous balayage d'argon de PCS brut et "resserré" (5°C/min, P=100kPa).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité	Indexation	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité	Indexation
2950	m	$\nu_a(CH_3)$	1350	f	$\delta(CH_2)_{(Si_2C)}$
2920	m	$\nu_a(CH_2)$	1250	F	$\delta_s(Si\text{-}CH_3)$
2900	m	$\nu_s(CH_3)$	1020	F	$\omega(CH_2)_{(Si_2C)}$
2850	m	$\nu_s(CH_2)$	800-985	F	$\delta(Si\text{-}H)$
2100	TF	$\nu(Si\text{-}H)$	760-860	F	$\rho(CH_3\text{-}Si)$
1450	m	$\delta(C\text{-}H)$	450	f	$\nu(Si\text{-}Si)$
1410	f	$\delta_a(Si\text{-}CH_3)$			

Tableau II : Intensité des raies principales d'absorption IR du PCS (f : faible, m : moyenne, F : forte, TF : très forte)

Elles sont en accord avec celles qui ont déjà été observées par d'autres auteurs [1-4] et sont caractéristiques des liaisons chimiques suivantes : les enchaînements du polycarbosilane sont mis en évidence par les bandes d'absorption des groupes Si-CH_2-Si à 1350 et 1020 cm^{-1}. Les groupements silanes sont également caractérisés par la bande à 1206 cm^{-1} pour $\delta(Si\text{-}CH_3)$, à 830 cm^{-1} pour $\rho(CH_3\text{-}Si)$ de même qu'à 2130 cm^{-1} pour la raie intense $\nu(Si\text{-}H)$. Des vibrations relatives aux groupements aliphatiques $\nu(C\text{-}H)$ sont observées dans le domaine 2800-3000 cm^{-1}. Le spectre ne montre pas la présence de liaisons Si-Si ou C-C dans le PCSr qui seraient visibles respectivement à 400 cm^{-1} ($\nu(Si\text{-}Si)$) et 1450 cm^{-1} ($\delta(C\text{-}H)$).

Les analyses thermogravimétriques des précurseurs (PCS et PCSr) ont été effectuées(*) jusqu'à 950°C. Les échantillons (10-50 mg) ont été placés dans un creuset en platine puis pyrolysés sous courant d'argon de haute pureté(**) avec un débit de 40 $ml.min^{-1}$ et une vitesse de montée en température de 5°C.min^{-1}.

Les variations de masse relative $\Delta m/mo$ en fonction de la température sont reportées à la figure 3 pour le PCS et le PCSr. Dans les deux cas, l'évolution lors de

(*) TG52, Perkin-Elmer.
(**) Argon N56, Alphagaz.

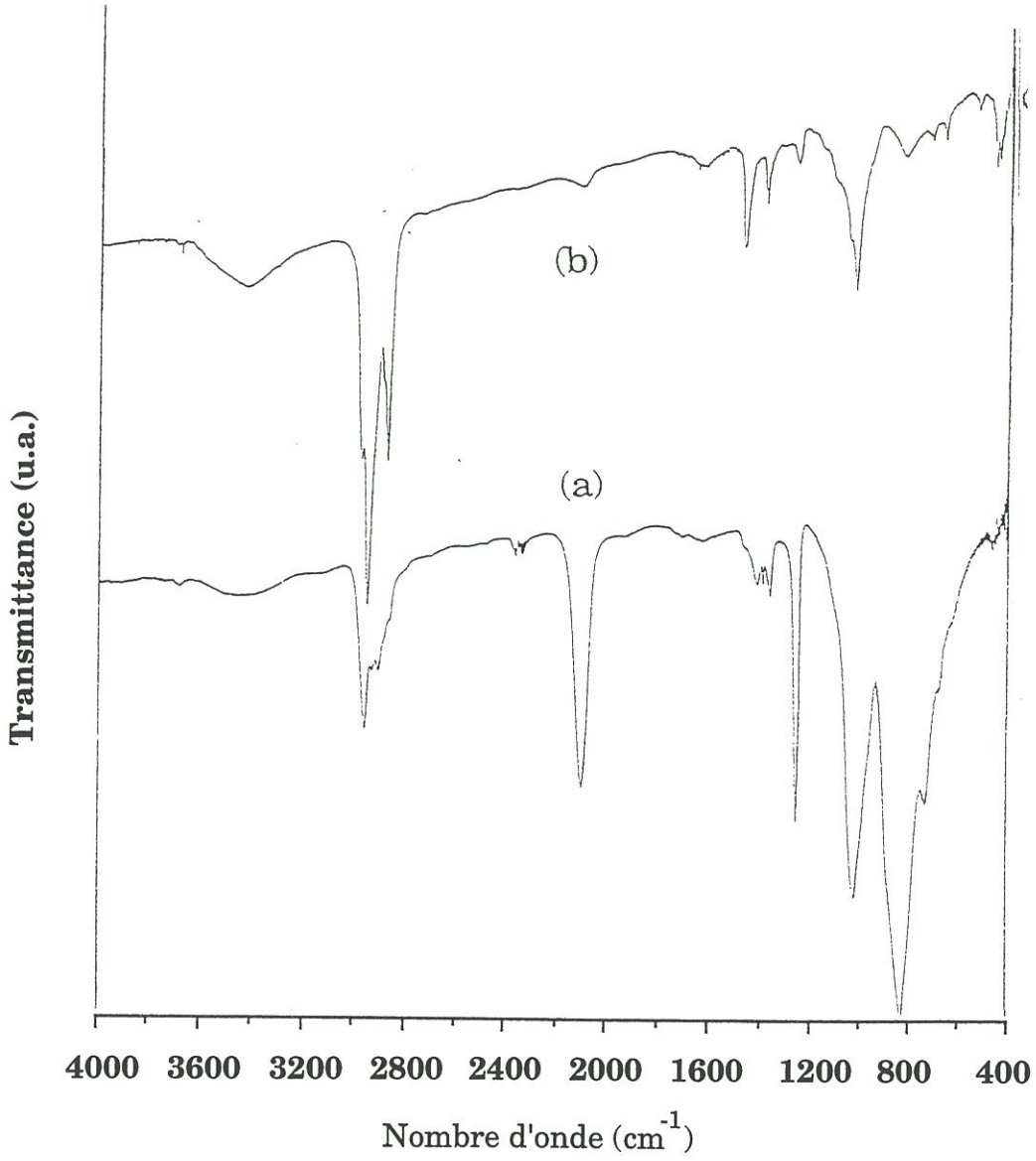


Fig. 2: Spectres IR du PCS non réticulé (a) et réticulé (b).

la pyrolyse comporte deux étapes. La première intervient dans le domaine 280-450°C. A 450°C, la perte de masse de PCSr est beaucoup plus importante que celle du PCS (30 % contre seulement 7 % pour le PCS). La deuxième étape correspond au domaine de température (450-700°C). Dans ce cas l'évolution de $\Delta m/mo$ avec T est pratiquement similaire pour les deux précurseurs. La perte de masse totale à 950°C sous argon du PCS et du PCSr sont respectivement 32,6 et 44,1 %.

2 - La réticulation des filaments par bombardement électronique

2.1 - Mise en oeuvre

Les filaments de polycarbosilane ont été réticulés par bombardement électronique selon la procédure suivante : les mèches de filaments ont été introduites à l'intérieur d'étuis étanches en aluminium qui ont ensuite été hermétiquement scellés. Cette opération a été effectuée à l'intérieur d'une boîte à gants, sous une atmosphère d'argon sec et purifié afin d'éviter la contamination des filaments par l'oxygène, en particulier lors de l'irradiation. Ils sont en effet d'autant plus réactifs vis à vis de l'oxygène qu'ils contiennent une quantité importante de radicaux libres, créés au cours de l'irradiation et qui diminue progressivement après le traitement. Les étuis ont ensuite été soumis à un faisceau d'électron de haute énergie(*).

Les étuis, refroidis par un courant d'eau afin d'éviter l'échauffement et la fusion des filaments, ont été disposés sous un faisceau d'électrons en mode balayage. La densité d'irradiation était d'environ 300 $Mrad.h^{-1}$ et la dose finale a été choisie égale à 1000 Mrad.

2.2 - Caractérisation des filaments irradiés

Afin d'analyser les gaz résultant du processus de réticulation, les étuis ont été ouverts à l'intérieur d'un tube de silice dans lequel était établi un balayage d'argon et connecté à un spectromètre de masse. la présence d'hydrogène a ainsi pu être mise en évidence.

(*) CARIC Orsay.

Tout comme les filaments "crus", les fibres de PCS réticulées ont été analysées par IR. Les spectres correspondants sont reportés à la figure 2. Des changements importants dans les intensités relatives des diverses bandes d'absorption sont observés après la réticulation. Les raies relatives aux liaisons Si-H (vibration de valence (ν) à 2100 cm^{-1} et de déformation (δ) à 850-940cm^{-1}) et $Si-CH_3$ (déformations du groupement methyl, antisymétrique (δa) à 1410 cm^{-1} et symétrique (δs) à 1250 cm^{-1}) ont une intensité considérablement réduite. La bande ν(Si-H) très intense pour le PCS "cru" a pratiquement disparu pour les fibres de PCS réticulées. D'autre part, vis à vis de la bande $\delta s(Si-CH_3)$, les bandes caractéristiques des enchaînements $Si-CH_2-Si$ ($\omega(CH_2)$ à 1020 cm^{-1} et $\delta(CH_2)$ à 1350 cm^{-1}) voient leur intensité augmenter après la réticulation. Les spectres IR traduisent de profondes modifications de la structure du PCS après traitement par BE, y compris dans les enchaînements polycarbosilanes du précurseur. En effet, par rapport au massif relatif aux vibrations de valence ν(C-H) à 2850-3000 cm^{-1}, l'intensité de la bande $\omega(Si-CH_2-Si)$ décroît nettement. En outre, apparaissent des raies invisibles dans le PCS "cru", l'une relative aux enchaînements C-C (δ(CH2) à 1450 cm^{-1}) et l'autre, très faible à 450 cm^{-1} qui pourrait être attribuable à la bande ν(Si-Si).

Les filaments réticulés par BE ont été soumis à des ATG sous argon jusqu'à T = 950°C. Le spectre correspondant ainsi que celui du PCS non réticulé et de fibres de PCS réticulées par l'oxygène [5] sont reportés à la fig. 4 et seront discutés plus en détail au paragraphe 3.2. Le taux de résidu des fibres réticulées par BE est considérablement plus élevé que celui du PCS cru (84% contre 56%).

3- Pyrolyse des filaments de PCS "crus" et irradiés

3.1 - Mise en oeuvre de la pyrolyse

Les filaments irradiés stockés en boîte à gants ont été rapidement pyrolysés afin de limiter le risque de contamination par d'éventuelles traces d'oxygène. Les mèches de filaments ont donc été introduites dans des tubes de silice de faible diamètre (pour les maintenir rectiligne pendant la pyrolyse) qui ont eux-mêmes été transférés directement de la boîte à gants dans le four de pyrolyse monté en série. La transformation des filaments de PCS en céramique a été effectuée par pyrolyse

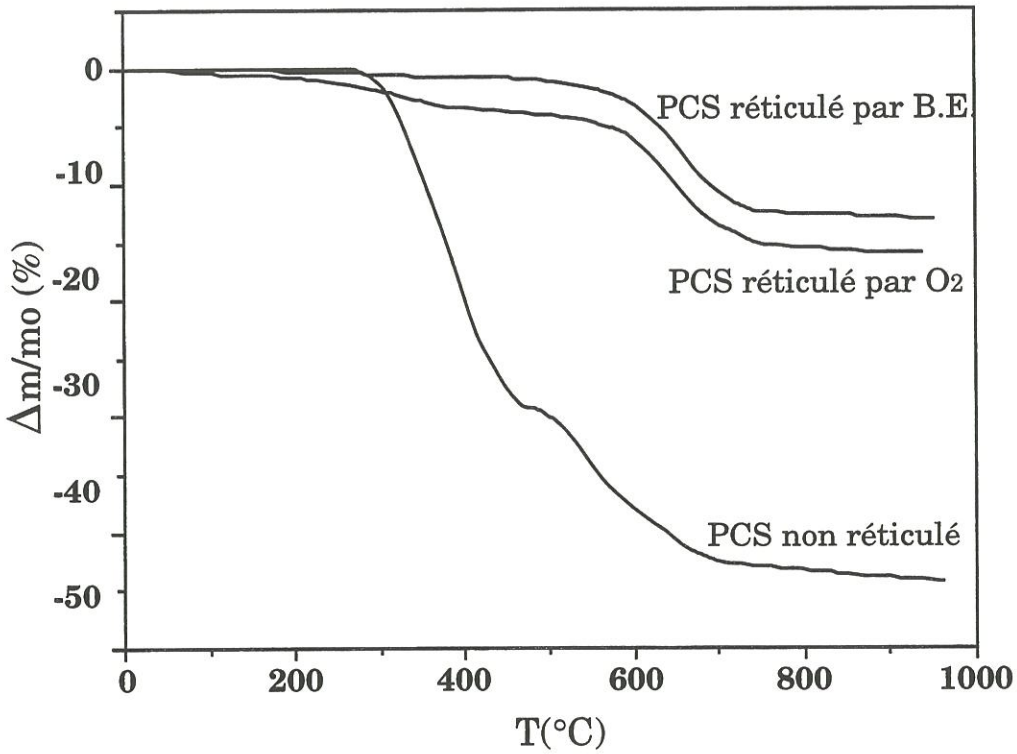


Fig. 4a: ATG sous balayage d'argon de fibres de PCS non réticulées, réticulées par l'oxygène [36] et par B.E. (5°C/min, P=100kPa).

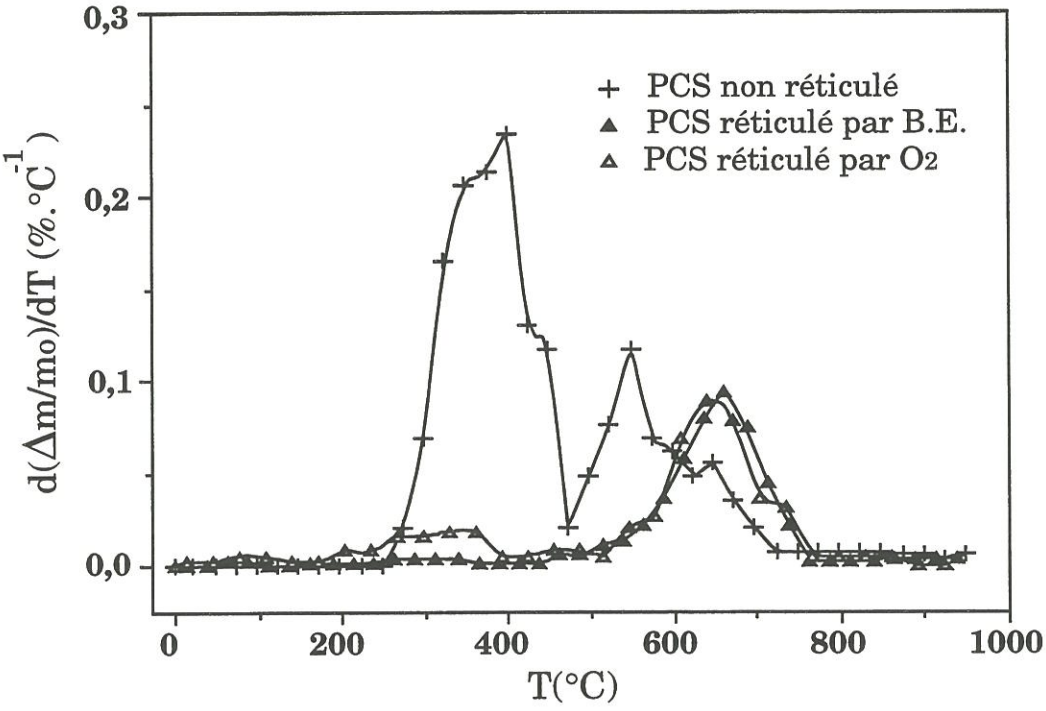


Fig. 4b: ATG différentielle sous balayage d'argon de fibres de PCS non réticulées, réticulées par O2 et par B.E. (5°C/min, P=100kPa).

sous courant d'argon, jusqu'à une température de 850°C, maintenue pendant une heure. La montée en température a été progressive ($50°C.h^{-1}$) afin de permettre l'élimination des gaz de la fibre résultant de la pyrolyse, et sa densification, sans provoquer la formation de défauts (porosités, fissures,...). Afin d'analyser les produits pyrolysés en fonction de la température, les gaz dilués dans l'argon en sortie du four ont été analysés par spectrométrie de masse.

Après cette première étape de pyrolyse à basse température (Tp = 850°C), les fibres ne sont plus sensibles à l'oxygène et peuvent être manipulées à l'air. Elles ne sont toutefois pas suffisamment stabilisées car elles contiennent encore une quantité importante d'hydrogène résiduelle et ne sont pas cristallisées. Une deuxième étape de pyrolyse à plus haute température s'est donc avérée nécessaire pour obtenir des fibres Si-C possédant des propriétés mécaniques intéressantes.

Elle a été effectuée à l'aide d'un dispositif constitué d'un creuset en graphite, chauffé par induction à l'aide d'un solénoïde alimenté par un générateur de courant à hautes fréquences, et d'une enveloppe étanche en acier inoxydable refroidie par une circulation d'eau. Les échantillons ont été rapidement portés à la température de pyrolyse finale ($60°C.min^{-1}$) T_p ($1000 \leq T_p \leq 1750°C$) sous une atmosphère d'argon ou d'azote de haute pureté (100 kPa) pendant une durée tp ($1/4 < T_p < 1h$) . Ce dispositif constitue également un moyen pour soumettre les fibres à des tests de vieillissement thermique et sera considéré comme tel au chapitre III.

3.2 Caractérisation du processus de pyrolyse

3.2.1 Analyses par IR

Les spectres IR des résidus de la pyrolyse du PCS sont présentés à la figure 5.

$\underline{T_p = 600°C}$

Toutes les bandes d'absorption caractéristiques du PCS sont toujours présentes sur le spectre des résidus pour T_p = 600°C. Des changements dans les intensités relatives des bandes sont toutefois observés. Les bandes d'absorption relatives aux liaisons Si-H (ν(Si-H) à 2100 cm^{-1}, δ(Si-H) à 800-985 cm^{-1}) et $Si-CH_3$ ($\delta_s(Si-CH_3)$ à 1250 cm^{-1} et $\delta_a(Si-CH_3)$ à 1410 cm^{-1}) voient leur intensité diminuer pour Tp = 600°C. Par contre, l'intensité des bandes relatives aux enchaînements Si-

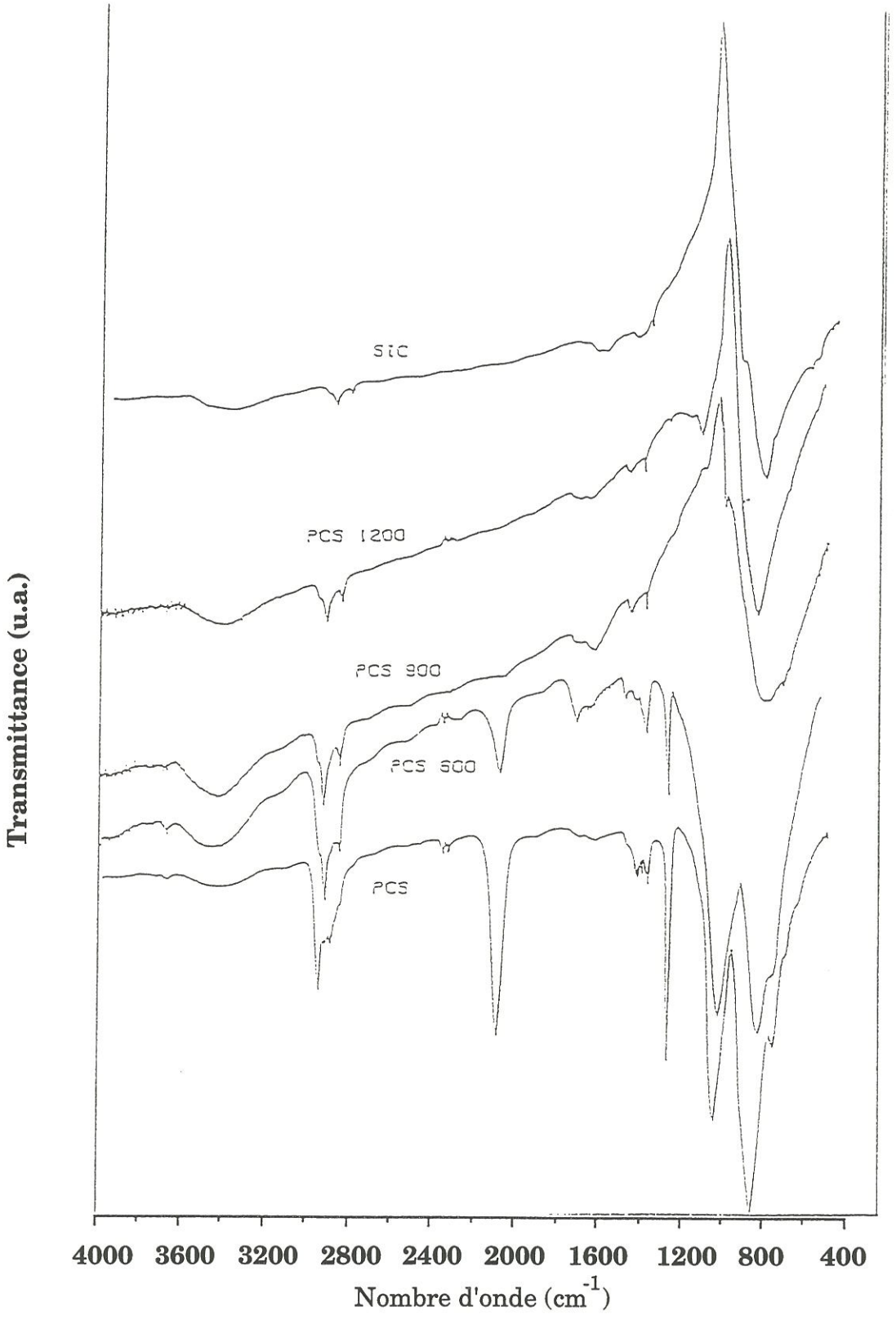


Fig. 5: Spectres IR du PCS et de ses résidus de pyrolyse sous argon à des températures croissantes.

CH_2-Si ($\delta(CH_2)$ à 1355 cm^{-1} et $\omega(CH_2)$ à 1040 cm^{-1}) augmente de la température ambiante à 600°C.

$\underline{T_p = 900°C}$

Une diminution importante du massif à 2850-3000 cm^{-1} relatif aux vibrations des (C-H) aliphatiques, des bandes ν(Si-H), $\delta(CH_2)$ et $\omega(CH_2)$ des enchaînements Si-CH_2-Si et de la bande δ_s(Si-CH_3) est observée de T_p = 600°C à T_p = 900°C. Le rapport des intensités entre la bande $\nu(CH_2)$ à 2915 cm^{-1} et $\nu_a(CH_3)$ à 2990 cm^{-1} (ou $\nu_s(CH_3)$ à 2897 cm^{-1}) continue toutefois à augmenter entre T_p = 600 et T_p = 900°C.

$\underline{T_p = 1200°C}$

D'une manière générale les intensités des bandes mentionnées plus haut continuent de décroître. Le massif ν(C-H) est toujours visible à 2900 cm^{-1}. Il faut toutefois signaler que ces mêmes bandes sont également observées sur le spectre relatif au SiC pur et seraient dans ce cas imputables à une contamination des résidus de PCS lors du broyage. La bande large à 815 cm^{-1} s'affine pour T_p = 1200°C, avec une position et une forme comparables à celles de la bande obtenue pour SiC pur.

3.2.2 - Analyses thermogravimétriques

Les courbes d'ATG pour les PCS "cru" et réticulés par le bombardement électronique et par l'oxygène [5] sont reportées à la figure 4.

La perte de masse du PCS réticulé par BE intervient en une seule étape de 500 à 750°C avec un taux de résidu à 950°C élevé (84 %). L'importante perte de masse (30 %) qui était observée dans le cas du PCS "cru", à basse température (300 < T < 500°C), n'a donc plus lieu après la réticulation par BE et conduit ainsi à un meilleur rendement en céramique à 950°C.

Comme dans le cas du PCS "cru", la perte de masse des fibres réticulées à l'oxygène se déroule en deux étapes. La première a lieu à basse température (200 < T < 500°C) mais est très inférieure à celle enregistrée pour le PCS "cru" (4% contre 30 %). La deuxième intervient dans la même gamme de température que dans le cas

des fibres réticulées par BE (500 < T < 750°C), avec un taux de résidu à 950°C voisin (83 %).

3.2.3 Analyses des gaz de pyrolyse

Les gaz produits lors de la pyrolyse du PCS "cru" ou des filaments réticulés par BE ont été analysés au cours de la montée progressive de la température.

Le spectromètre de masse utilisé(*) est connecté à la sortie du four de pyrolyse afin d'analyser les gaz de pyrolyse dilués dans l'argon à la pression atmosphérique, avec un débit de 1 l .h^{-1}.

Les espèces détectées ont été essentiellement l'hydrogène et le méthane, visibles respectivement sur le spectre aux masses moléculaires 2 et 15. Afin de visualiser leur concentration dans le gaz vecteur pendant la pyrolyse, l'intensité des pics relatifs aux masses moléculaires 2 et 15 en fonction de la température a été enregistrée (fig. 6). La masse 15 ($CH_3^{\bullet}$) a été préférée à la 16 ($CH_4^{\bullet}$) afin de s'affranchir de la présence de l'espèce $O^{\bullet}$ du spectre résiduel perturbant l'analyse.

Les dégagements de méthane et d'hydrogène sont similaires dans le cas du PCS "cru" et des fibres réticulées BE. Les domaines de température et les intensités relatives des deux espèces sont approximativement les mêmes. Par contre, les intensités (et par conséquent les volumes de gaz) normalisées à la masse de PCS pyrolysé sont plus importantes dans le cas des fibres réticulées par BE.

Il faut toutefois signaler que lors de la pyrolyse du PCS non réticulé, des oligomères volatils se condensent dans les parties froides par distillation. Les quantités de gaz émises ne proviennent ainsi que d'une fraction du PCS de départ comportant les plus fortes masses molaires. La volatilisation d'oligomères n'a pas été observée dans le cas des fibres réticulées par BE et le dégagement gazeux enregistré correspond bien dans ce cas aux produits de la pyrolyse de la totalité de l'échantillon de fibres analysé.

Le dégagement du méthane est observé dans les deux cas à partir de 450-500°C, avec un maximum d'émission à 630-650°C. L'hydrogène se dégage à plus haute température (500-550°C) avec un maximum d'émission à 700°C. A 850°C, de

(*) Anagaz 200, Delsi Nermag.

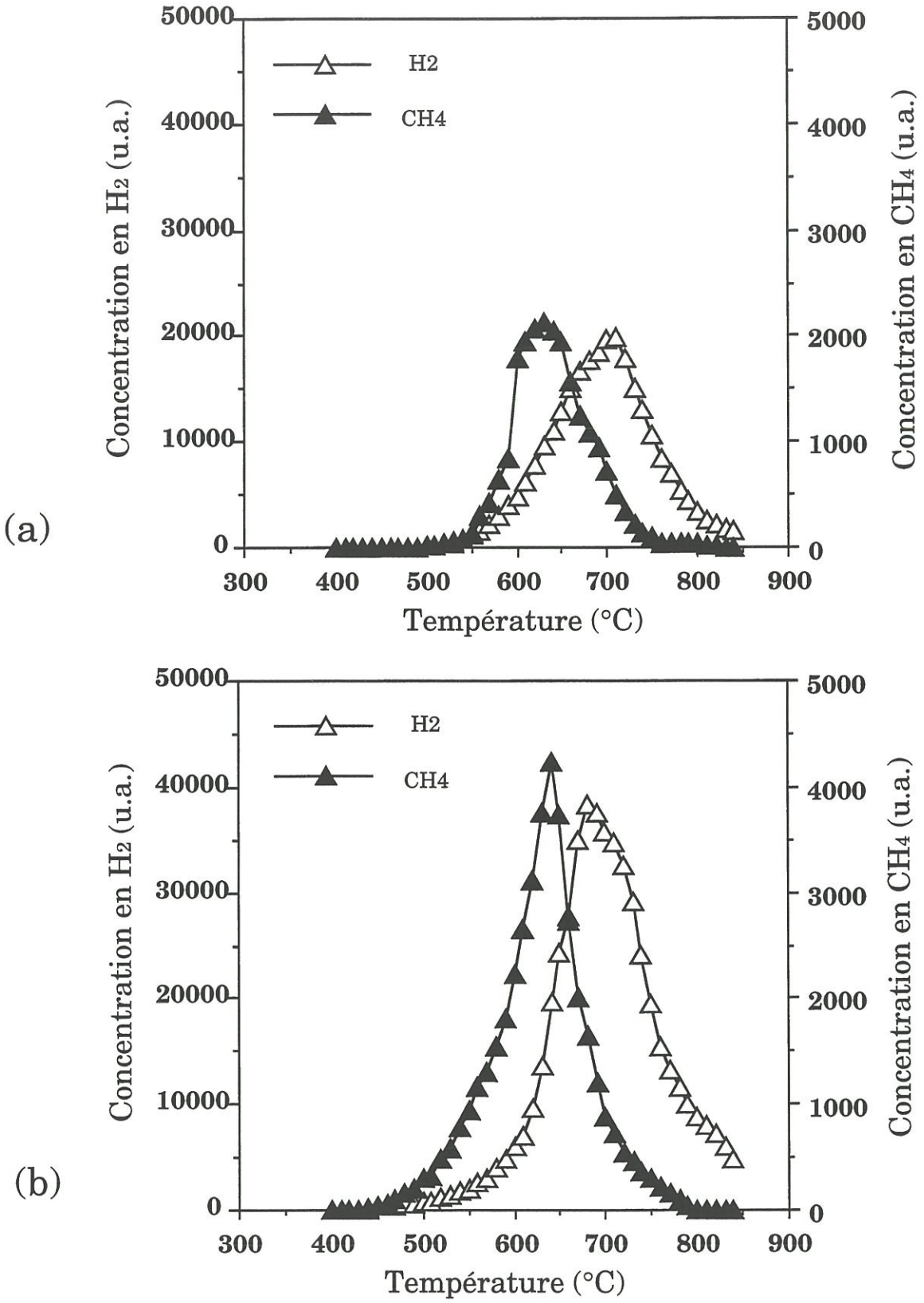


Fig. 6: Evolution de la concentration d'hydrogène et de méthane (mesurées par spectrométrie de masse) en fonction de la température (50°C/h), au cours de la pyrolyse sous balayage d'argon (P=100kPa, Q=1l/h) des fibres de PCS non réticulées (a) et réticulées par B.E. (b).

l'hydrogène continue à se dégager et sa concentration décroît progressivement au cours du palier de 1 h. Le méthane n'est par contre plus détecté à partir de 750°C pour le PCS "cru" et 800°C pour les fibres réticulées par BE.

3.2.4 - Analyses chimiques des résidus et des fibres après pyrolyse

Des analyses chimiques des résidus de pyrolyse et des fibres céramiques ont été réalisées à la microsonde électronique à spectrométrie de rayons X (EPMA)(*) , tout au long des étapes de la fabrication des fibres (tableau III et IV). Elles ont ainsi permis de contrôler à posteriori que le PCS, les fibres crues et réticulées n'avaient pas été contaminés par de l'oxygène.

Les échantillons (résidus de pyrolyse ou fibres) ont été enrobés dans une résine puis polis. Ils ont été analysés en mode de dispersion de longueur d'onde (WDS). Les éléments C et O ont été systématiquement analysés à l'aide d'un cristal artificiel multicouche PC2 pour les raies C-Kα et O-Kα, alors que l'élément Si (Si-Kα) a été analysé à l'aide d'un cristal de PET. L'analyse quantitative a été effectuée grâce à un étalonnage à l'aide de témoins de composition connue, de SiC pur polycristallin et de silice pure amorphe.

	PCS "cru"	PCS_r "cru"	PCS_r "cru" filé	PCS_r filé réticulé BE
Silicium (%at.)	39	39	38	39,5
Carbone (%at.)	59	59	59,9	57,5
Oxygène(% at.)	2	2	2,5	3

Tableau III Analyse élémentaire de divers résidus de pyrolyse de PCS traités 15 min. à 900°C

(*) Camebax 75, Cameca.

Tp (°C)	900 / Ar	1000 / Ar	1200 / Ar	1400 / Ar	1600 / Ar	1600 / N2
Silicium (%at.)	39,5	40	40	39	40	39
Carbone (%at.)	57,5	57	57	58	57	58
Oxygène (%at.)	3	3	3	3	3	3

Tableau IV Analyse élémentaire des fibres ex-PCS réticulées par BE et pyrolysées 15min. à la température Tp

Cette technique d'analyse ne permet pas d'accéder à la concentration en hydrogène des produits. Les échantillons n'ayant été pyrolysés qu'à T_p = 850-900°C, ils sont supposés contenir une quantité significative d'hydrogène résiduel [6-7]. Les résultats mentionnés au tableau IV ne sont à ce titre que relatifs.

Il apparaît que la composition chimique n'évolue pas après l'étape de resserrement des masses molaires du PCS brut. Une légère augmentation de la concentration en oxygène est observée après les étapes de filage et de réticulation.

4 - DISCUSSION

Le précurseur commercial "tel que reçu" présente deux défauts majeurs compte tenu des objectifs de la présente étude. Le premier est sa teneur relativement élevée en oxygène, puisque sa pyrolyse en atmosphère inerte conduit à une céramique contenant environ 2% at. d'oxygène. Le second, est son inaptitude au filage du fait de sa température de ramollissement excessivement élevée.

Le premier défaut est de loin le plus préjudiciable car il est irrémédiable. En effet, il est bien établi que l'oxygène est présent dans le précurseur sous la forme de liaisons siloxane qui résultent de l'oxydation des fonctions silane Si-H très oxydables :

$$2 \quad \geqslant Si\text{-}H + O_2 \longrightarrow \geqslant Si\text{-}O\text{-}Si \leqslant + H_2O \qquad (2)$$

Cette réaction est irréversible et la liaison siloxane, extrêmement stable, ne peut être rompue à basse température. Ainsi, la totalité de l'oxygène des enchaînements siloxane est convertie au cours de la pyrolyse en oxycarbure de silicium $SiO_{2x}C_{1-x}$. En conclusion, il faut signaler que la teneur en oxygène des filaments obtenus à partir de ce précurseur ne peut être inférieure à 2 % at., quel que soit le procédé de mise en oeuvre, à moins de décomposer l'oxycarbure de silicium à haute température. Le plus grand soin a donc été pris afin d'éviter l'introduction d'oxygène supplémentaire au cours des étapes successives de l'élaboration.

Les conséquences de la trop large distribution des masses molaires des molécules du PCS brut sont d'une part, une viscosité et une température de ramollissement élevées (Tr = 270-280°C) du fait des masses élevées et d'autre part, l'ébullition des espèces de faibles masses à la température conduisant à une viscosité appropriée au filage (Tf=300-310°C). L'ajustement des masses molaires du PCS s'est donc avéré indispensable pour permettre le filage.

Cette opération, grâce à l'élimination des fortes masses (environ 50 % du PCS en poids) et des faibles masses (quelques %) a conduit à un précurseur PCS_r) filable. Néanmoins, l'élimination des plus fortes masses se traduit par une diminution importante du taux de résidu à 950°C (τ_R = 55,3% pour le PCS_r contre τ_R = 67,4 % pour le PCS).

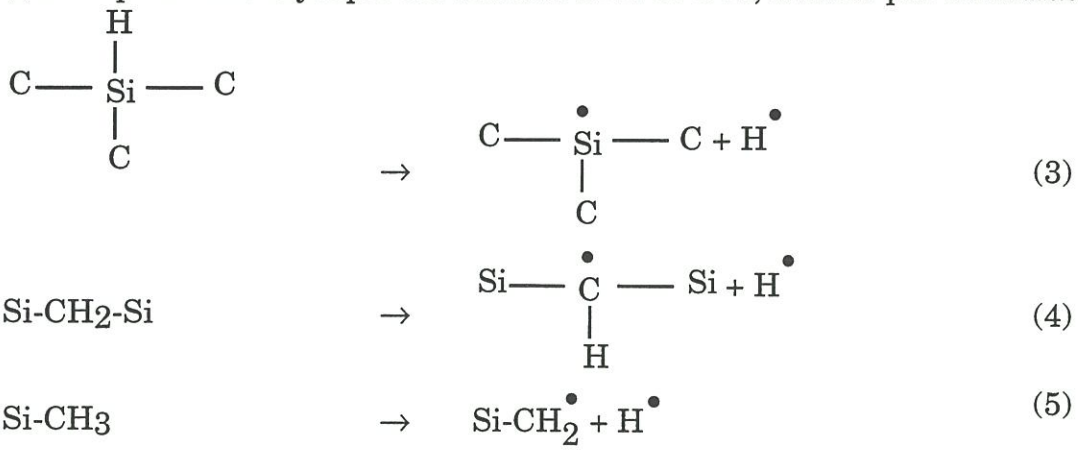
Le taux d'oxygène est approximativement le même dans le PCS et le PCSr puisque les résidus de pyrolyse ont une composition voisine. Ceci signifie que, d'une part, l'opération de resserrement des masses n'introduit pas d'oxygène de façon sensible dans le précurseur et que, d'autre part, le rapport C/Si est sensiblement le même quelle que soit la taille des molécules de PCS. La température de ramollissement du PCSr est inférieure à celle du PCS et ses propriétés rhéologiques améliorées ont permis le filage à 285°C du précurseur. Des filaments continus de PCSr d'un diamètre faible et régulier (d ≈ 15 µm) ont ainsi été obtenus. Les analyses chimiques des résidus de pyrolyse des filaments (fusibles) n'ont pas montré d'augmentation significative de la concentration en oxygène.

L'objectif du traitement d'irradiation par bombardement électronique qui était de réticuler les filaments est atteint, puisque la pyrolyse a pu être conduite tout en conservant leur morphologie filamentaire. La réticulation se traduit également par

une augmentation sensible du taux de résidu à 950°C. Comme, cela avait déjà été montré dans des études antérieures, le mécanisme de la réticulation des précurseurs polymériques de type PCS consiste en la formation de liaisons entre chaînes, conduisant finalement à un réseau tridimensionnel [1-5]. Dans le cas de la réticulation du PCS par l'oxygène les pontages entre chaînes résultent de l'oxydation de deux fonctions silane (équation-2).

Par contre, dans le cas de la réticulation physique (e.g., par B.E.), le mécanisme mis en cause provient de la condensation des molécules de PCS sans l'intervention d'hétéroatomes. Il a été montré que l'irradiation du PCS par BE se traduit par la formation de radicaux libres et d'espèces gazeuses telles que l'hydrogène et le méthane [8, 9]. Dans la présente étude, l'hydrogène a effectivement été détecté, comme produit de réticulation, dans les étuis irradiés. La réticulation comprendrait deux phases la première étant la création de radicaux libres sous l'effet de l'irradiation, la seconde étant la recombinaison des radicaux entre eux sous la forme de branchements entre chaîne de PCS ou de gaz (H2, CH4), au cours ou après l'irradiation. Le mécanisme détaillé de la réticulation par BE n'est pas parfaitement décrit, compte tenu de la complexité même du PCS. L'étude des spectres IR du PCS réticulé suggère toutefois les réactions suivantes :

(i) la rupture homolytique des liaisons Si-H et C-H, induite par l'irradiation :

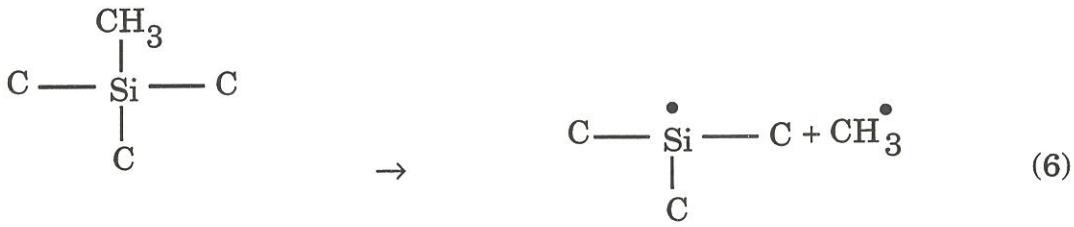


(3)

$$Si\text{-}CH_2\text{-}Si \rightarrow Si\text{-}\overset{\bullet}{C}H\text{-}Si + H^{\bullet} \quad (4)$$

$$Si\text{-}CH_3 \rightarrow Si\text{-}\overset{\bullet}{C}H_2 + H^{\bullet} \quad (5)$$

mais aussi celle de liaisons $Si\text{-}CH_3$ peut intervenir comme semblent le montrer les spectres IR :



(6)

(ii) la recombinaison des radicaux libres entre eux, conduisant principalement à la création d'enchaînements Si-CH_2-Si supplémentaires entre les chaînes de PCS et l'hydrogène et en moindre quantité de méthane.

Si la plupart des noeuds de réticulation proviennent de réaction :

(7)

la recombinaison des radicaux peut également donner lieu à des liaisons plus inhabituelles dans le PCS telles que des liaisons C-C, voire même Si-Si.

Okamura et ses collaborateurs ont montré par RPE qu'une concentration importante de radicaux subsiste dans le PCS irradié, qui décroît progressivement au cours du temps [8]. La quantité de radicaux peut d'autre part être considérablement réduite par un traitement thermique à 120-240°C, facilitant leur recombinaison. Un tel traitement peut s'avérer utile afin d'éviter la contamination des filaments par l'oxygène. En effet, les filaments sont d'autant plus sensibles à l'oxydation qu'ils contiennent une quantité importante de radicaux libres [8, 10] et en particulier d'espèces $\geq Si^{\bullet}$, éminemment oxydables. La bande d'absorption à 3500 cm^{-1}, relative aux fonctions siloxanes (Si-O-Si) est effectivement plus intense dans le cas des fibres réticulées que dans celui des fibres crues. Il faut toutefois noter que les échantillons analysés par IR ont été conservés en boîte à gants une durée plus importante que ne l'ont été les fibres étudiées par la suite. Ces dernières ayant été pyrolysées sous atmosphère neutre aussitôt après leur irradiation, elles n'ont pas été sujettes à l'oxydation comme l'a montré l'analyse chimique des fibres après pyrolyse. En outre, une partie importante de l'oxygène présent dans les fibres réticulées et analysées par IR a vraisemblablement été introduite lors de la préparation des pastilles pour l'analyse.

Le spectre IR des fibres réticulées présente des différences importantes avec ceux qui sont proposés dans la bibliographie [10-11]. L'intensité de la bande d'absorption relative à $\omega(CH_2)$ dans Si-CH_2-Si est en effet considérablement réduite, par rapport au massif relatif aux déformations ν(C-H) dans les groupes aliphatiques. Ce phénomène suggère que la structure du PCS et en particulier des enchaînements ~~(~~Si-C~~)~~ est affectée par l'irradiation. Si tel est le cas, il est probable que cette structure se reconstitue sous l'effet de la température, lors d'un recuit destiné à faire décroître le taux de radicaux libres ou lors de la pyrolyse. Cette hypothèse est accréditée par le fait que le mécanisme de pyrolyse des PCS "cru" et réticulé est voisin, comme cela sera discuté par la suite, mais aussi par le taux de résidu à 950°C particulièrement élevé des filaments réticulés, traduisant la stabilité thermique du réseau tridimensionnel préfigurant la céramique.

Les analyses par IR, ATG et spectrométrie de masse suggèrent un mécanisme de transformation du PCS "cru" et réticulé en céramique à base de SiC en deux étapes.

• De 300 à 450°C, la perte de masse conséquente (30%) enregistrée dans le cas du PCS cru est attribuée à la distillation d'oligomères qui se recondensent dans les parties froides du four de pyrolyse. L'analyse par spectrométrie de masse ne détecte pas de dégagement d'espèces gazeuses légères (H2 ou CH4) dans ce domaine de température. Cela tend à prouver que très peu de réactions chimiques ont lieu au sein du PCS par thermolyse. Contrairement au PCS "cru", aucun changement de masse ne se produit avant 450°C, lors de la pyrolyse des fibres réticulées par BE, montrant dans ce cas l'absence de dégagement d'oligomères. Une faible évolution de la masse des fibres réticulées par l'oxygène est également observée à 450°C ($\Delta m/mo$=-4%) [12]. Ces résultats sont cohérents avec le fait que le traitement d'irradiation (ou d'oxydation ménagée dans le cas des fibres Si-C-O) conduit effectivement à la réticulation du PCS.

En effet lors de la réticulation, la plupart des molécules de PCS y compris les oligomères réagissent entre elles pour former un réseau tridimensionnel continu. L'élimination des molécules de faible masse est donc défavorisée par la réticulation, en particulier dans le cas du PCS réticulé par BE. La quasi-disparition des liaisons Si-H démontre effectivement dans ce cas un degré de réticulation important).

La faible perte de masse mentionnée dans le cas des fibres traitées par l'oxygène peut être due à une réticulation moins poussée et donc à faible

dégagement d'oligomères. Elle pourrait être également due à l'oxydation de liaisons Si-H résiduelles par de l'oxygène piégé dans le PCS, n'ayant pas réagi lors du traitement de réticulation (équation 2).

• De 450 à 800°C, une deuxième perte de masse est enregistrée dans le cas du PCS "cru" (de l'ordre de 15% à 950°C). Elle correspond à la transformation organométallique-minéral proprement dite et a été décrite par de nombreux auteurs [1-2, 4, 12]. La perte de masse a lieu à plus haute température dans le cas du PCS réticulé par BE (de 550, à 800°C). Le domaine de température correspondant à la pyrolyse du PCS "cru" peut en fait se décomposer en deux étapes caractéristiques de deux mécanismes successifs ou partiellement simultanés. Le premier (T ≈ 450-600°C) correspond à la réticulation thermique du précurseur. Ce mécanisme est mis en évidence par le spectre IR du PCS traité à 600°C qui montre la diminution de l'intensité relative des raies caractéristiques des liaisons Si-H et Si-CH_3 et l'augmentation de celles relatives aux enchaînements Si-CH_2-Si. Ainsi de la même façon que par la réticulation par BE, la réaction principale mise en jeu par la réticulation thermique est celle que traduit l'équation (7).

Le fait que ce premier mécanisme n'intervienne pas dans le cas du PCS réticulé par BE (puisque aucune perte de masse n'est détectée avant 500°C), est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle la réticulation du précurseur irradié est pratiquement achevée. En effet, les liaisons Si-H ayant quasiment disparu (la bande à 2100cm^{-1} est à peine visible), le nombre de noeuds de réticulation ne peut augmenter davantage sous l'effet de la température. La deuxième étape de la pyrolyse du PCS intervient à une température plus élevée (500-800°C). La perte de masse enregistrée correspond dans ce cas à l'altération des chaînes polymériques. Elle comprend, d'une part, la rupture des liaisons Si-H subsistantes et celle des groupements pendants de la chaîne (principalement -CH3), avec dégagement d'hydrogène et de méthane. D'autre part, l'élimination de l'hydrogène des chaînes polymériques (i.e. dans les enchaînements Si-CH2-Si) se poursuit à une température plus élevée, comme le montre l'analyse par spectrométrie de masse (fig. 6). A 850°C, une quantité significative d'hydrogène continue à s'éliminer des résidus de pyrolyse, alors que le méthane cesse apparemment de se dégager à 750-800°C.

Cette déshydrogénation des chaînes polymériques, qui intervient dans le cas du PCS "cru" après la réticulation thermique, est aussi mise en jeu lors de la pyrolyse du PCS réticulé par BE. Les dégagements de gaz se produisent en effet

dans les mêmes domaines de température. Toutefois, la quantité de gaz émis est plus importante dans le cas du PCS réticulé que dans celui du PCS "cru", pour une masse initiale identique, du fait de l'élimination des oligomères et donc du faible rendement en céramique de ce dernier.

• A 900°C, le caractère organique du PCS pyrolysé a pratiquement disparu, comme le montre le spectre IR. La présence de liaisons Si-C (dans SiC) est mise en évidence par l'apparition de la bande à 815 cm^{-1}, mais sous la forme d'un matériau amorphe, puisque l'analyse par diffraction des rayons X ne montre aucune phase cristallisée. La composition chimique des résidus de PCS "cru" ou des fibres céramiques est voisine (la teneur en hydrogène n'étant pas prise en compte). Ceci traduit, d'une part, le fait que les étapes sensibles de l'élaboration des fibres se sont déroulées à l'abri de l'oxygène et, d'autre part, que l'irradiation par BE n'a apparemment pas d'incidence sur la composition de la céramique. Comme les résidus de PCS, les fibres présentent un excès de carbone libre (≈ 19%at.), malgré l'élimination de méthane du fait de la composition du PCS où le rapport atomique C/Si est voisin de 2. En outre, à 1200°C, la céramique contient vraisemblablement une quantité non négligeable d'hydrogène, lié au carbone libre turbostratique [6-7].

CHAPITRE DE SYNTHESE

CHAPITRE II

Caractérisation chimique et structurale de diverses fibres à faible taux d'oxygène

CHAPITRE II

Caractérisation chimique et structurale de diverses fibres à faible taux d'oxygène

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les fibres Si-C à faible taux d'oxygène fibre (référencée GC) dont l'élaboration a été décrite au chapitre I mais aussi d'autres fibres expérimentales de mêmes types mais d'origine commerciale(*) (fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E). En outre, à titre de comparaison, une fibre commerciale réticulée par l'oxygène(**) (fibre Nicalon NL 202) a été analysée.

(*) Fibres Hi-Nicalon, (Nippon Carbon) et Tyranno Lox-E (UBE).
(**) Fibres NL 200 (Nippon Carbon).

1- Description des fibres

A la différence des deux autres fibres (d'origine commerciale), la fibre GC a été élaborée au Laboratoire dans le cadre de ce travail suivant des conditions expérimentales connues. En particulier, la température maximale d'élaboration (Tp) et la durée de maintien à cette température (tp) sont des paramètres particulièrement importants car ils conditionnent les propriétés des fibres. A titre d'exemple, la fibre GC décrite dans le présent chapitre a été obtenue pour les conditions Tp = 1400°C ; tp = 15 min, elle est référencée GC1400.

Dans le cas des fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E, les analyses développées dans ce chapitre concernent les échantillons tels que reçus.

1.1 - La fibre Hi-Nicalon

La fibre Hi-Nicalon est, de par ce qui est connu de ses conditions d'élaboration, sans doute assez voisine de la fibre GC. Elle est en effet préparée à partir d'un précurseur de type PCS (élaboré par Shin Etsu) et réticulée par bombardement électronique [13-17]. Le précurseur utilisé a pour formule brute $SiC_{1,93}H_{4,71}O_{0,01}$ et sa masse molaire en nombre moyenne est de Mn = 2000. Il est filé à 310°C et les fibres obtenues sont irradiées sous balayage d'hélium par un faisceau d'électron de 2 MeV, d'une puissance de 0,2-1,5 $Mrad.s^{-1}$ pour une dose finale d'environ 1000 Mrad. Les fibres réticulées sont enfin pyrolysées sous atmosphère neutre à une température de 1000-1300°C.

1.2 - La fibre Tyranno Lox-E

Les fibres Tyranno Lox-E sont vraisemblablement préparées à partir du même précurseur que la fibre commerciale Tyranno Lox-M [18-20] réticulée par l'oxygène. Le polymère utilisé est du type polytitano-carbosilane (PTCS). Il est préparé à partir du mélange de polydiméthylsilane (PDMS), de polyborophénylsiloxane et de tétralkoxyde de titane ($Ti-(OR)_4$). Tout comme la fibre Hi-Nicalon, la fibre Tyranno Lox-E est élaborée en remplaçant le procédé usuel de réticulation par l'oxygène par une réticulation par bombardement électronique [21].

2 - Résultats

2.1 - Analyses chimiques des fibres

Composition à coeur

La composition à coeur des fibres a été évaluée à l'aide d'analyses à la microsonde de Castaing (EPMA) réalisées sur des échantillons enrobés dans la résine puis polis. Les conditions expérimentales utilisées sont celles développées au chapitre I. Dans le cas de la fibre Tyranno Lox-E, le titane a également été dosé en utilisant comme témoin un échantillon de titane pur et comme cristal analyseur le PET. Aux résultats d'analyse par microsonde (tableau VIII) ont été ajoutés, ceux fournis par les fabricants (tableau VII) et ceux déterminés par analyses chimiques élémentaires(*) (Tableaux V et VI).

Hi-Nicalon	Si	C	O	H
% mass.	61,8	37,2	0,6	<0,3
% at.	41,3 / 39,1	58,0 / 54,9	0,7	0 / 5,3

Tableau V Analyse élémentaire de la fibre Hi-Nicalon(*)

Tyranno Lox-E	Si	C	O	Ti	H
% mass.	54,5	38,6	4,7	2,3	<0,3
% at.	35,3 / 33,5	58,4 / 55,4	5,3 / 5,1	0,9 / 0,8	0 / 5,3

Tableau VI Analyse élémentaire de la fibre Tyranno Lox-E(*)

(*) Service Central d'Analyse du CNRS, Vernaison.

(*) Service Central d'Analyse du CNRS, Vernaison.

Tyranno Lox-E	Si	C	O	Ti
% mass.	55,0	38,0	5,0	2,0
% at.	35,8	57,8	5,7	0,8

Tableau VII Analyses élémentaires des fibres (fournisseur)

	Si (% at.)	C (% at.)	O (% at.)	Ti (% at.)	C/Si (at.)	C libre (% at.)
NL 202	39,5	48,5	12,0	-	1,23	14,9
GC1400	40,0	57,0	3,0	-	1,43	18,5
Hi-Nicalon	41,0	58,0	1,0	-	1,41	17,1
Tyranno Lox-E	36,0	57,0	6,0	0,9	1,58	23,2

Tableau VIII Analyse chimique des fibres réalisée à la microsonde de Castaing (l'hydrogène n'est pas dosé par cette technique)

Il y a de manière générale un bon accord entre les différentes sources des résultats d'analyse. Il apparaît comme on pouvait l'attendre que les fibres réticulées par bombardement électronique ont une teneur en oxygène inférieure à celle des fibres réticulées par l'oxygène (Si-C-O). D'autre part toutes les fibres analysées présentent une quantité importante de carbone libre (entre 14 et 24 % at.). La composition de la fibre Hi-Nicalon est relativement proche de celle de la fibre GC1400. En particulier, la quantité de carbone libre est comparable dans ces deux fibres (17-19 % at.) et est légèrement supérieure à celle de la fibre Si-C-O NL 202 (15 % at.). La concentration en oxygène de la fibre Hi-Nicalon est la plus faible (≤1% at.) des quatre fibres analysées. La fibre Tyranno Lox-E se distingue des deux autres fibres à faible taux d'oxygène par la présence de titane en faible quantité (<1% at.), par une teneur en oxygène relativement importante (inhérente à la nature du

précurseur employé) et enfin, par une quantité de carbone libre plus importante (23% at.).

L'analyse chimique élémentaire des fibres n'a pu mettre en évidence la présence d'hydrogène résiduel, sa concentration massique étant inférieure à 0,3 %. Elle ne peut toutefois pas être négligée puisque 0,3 % massique correspond à une concentration atomique de 5 %. En effet, une étude par RMN du solide de la pyrolyse de PCS a permis de quantifier de façon relativement précise la teneur en hydrogène de la céramique en fonction de la température [6-7]. Elle atteint 0,27 % massique (4,9 % at.) à Tp = 1200°C et 0,03 % massique (0,9 % at.) à Tp = 1400°C, dans les résidus de pyrolyse de PCS.

Une tentative d'évaluation de la concentration en hydrogène résiduel dans la céramique a néanmoins été faite en utilisant une technique nucléaire(*). La méthode ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) consiste à envoyer des particules de haute énergie sur un échantillon et à analyser le spectre des ions de recul produits aux différentes profondeurs lors des collisions élastiques entre particules incidentes et les atomes de la cible. Le faisceau incident est constitué d'ions He^+ accélérés par une tension d'environ 2,3 MV et les ions analysés sont des protons éjectés de l'échantillon.

Le profil de concentration atomique d'hydrogène a pu ainsi être établi jusqu'à une profondeur de 400 nm. Hormis une surconcentration proche de la surface de la fibre, cette technique a permis de mettre en évidence une concentration d'hydrogène constante et non nulle dans la fibre, à une profondeur allant de 200 à 400 nm. Bien que la valeur mesurée soit proche de la limite de détection, une valeur moyenne de $C_H = 0,062 \pm 0,014$ % at. a pu être déterminée pour la fibre Hi-Nicalon brute.

Cette expérimentation a en outre permis l'analyse des atomes plus lourds de la fibre par RBS (Rutherford Back-Scattering) en utilisant un capteur approprié. Les concentrations atomiques en silicium et en carbone ainsi trouvées sont $C_{Si} = 41,5$ % at. et $C_C = 58,5$ % at. qui sont en bon accord avec celles fournies par les autres techniques d'analyse.

(*) En collaboration avec H. Gueguan,Atelier Régional de Caractérisation par Analyse Nucléaire Elémentaire, Centre D'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan.

Analyses chimiques de surface

L'analyse de la surface des fibres a été effectuée à l'aide d'une microsonde électronique à spectrométrie d'électrons Auger(*)(**) équipée d'un dispositif de décapage par de l'argon ionisé. Les variations des intensités des pics d'électron Auger (Si-LVV, C-KLL et O-KLL) ont été enregistrées en fonction du temps de décapage et ont permis de tracer les profils de concentration semi-quantitatifs à partir de la surface de la fibre (fig. 7). La vitesse de décapage a été étalonnée avec un film de Ta_2O_5.

Avant l'analyse de leur surface, toutes les fibres ont été désensimées à l'exception de la fibre GC1400 qui est dépourvue d'ensimage. La fibre Tyranno Lox-E revêtue d'oxyde de polyéthylène a été désensimée dans un mélange d'éthanol et d'eau. Par contre, les fibres Nicalon NL 202 et Hi-Nicalon revêtues d'alcool polyvinylique ont été désensimées (i) dans un mélange d'acétone et d'éthanol chaud (qui s'est avéré médiocrement efficace) ou (ii) par une oxydation d'une durée de 3 minutes à l'air à 600°C.

La fibre Nicalon NL 202 présente en surface, une couche enrichie en carbone et en oxygène par rapport aux concentrations à coeur, d'une épaisseur d'environ 30 nm. Au-delà de 50 nm, la composition est constante et voisine de celle mesurée par la microsonde de Castaing.

La fibre GC1400 présente en surface une couche très riche en carbone et dont la teneur en silicium s'enrichit progressivement en profondeur. Au delà de 60nm, la composition chimique est stable avec un excès de carbone par rapport au SiC stoechiométrique et une concentration en oxygène largement réduite par rapport à la fibre Nicalon NL 202.

La composition de la surface de la fibre Tyranno Lox-E n'est pas très différente de celle du coeur, exceptée une couche fine ($\approx$ 10 nm) enrichie en carbone et en oxygène. La présence de titane a été montrée à partir des spectres d'électron Auger (transition Ti-LVV) mais la concentration est évaluée avec une précision moyenne, compte tenu de la faible quantité contenue dans les fibres.

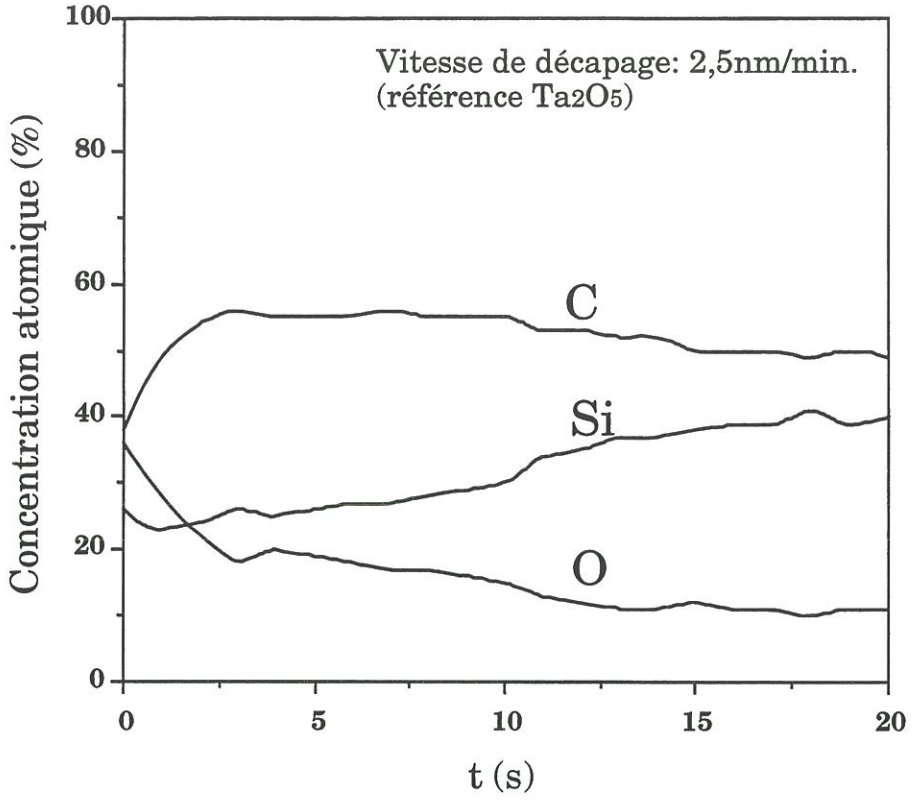
La fibre Hi-Nicalon présente une très fine couche enrichie en oxygène et appauvrie en carbone ($\approx$ 15 mm) qui pourrait provenir d'une oxydation partielle due

---

(*) PHI 5905 AM, Physical Electronics

(**) En collaboration avec M. Lahaye, CUMEMSE, Université de Bordeaux.

(a)



(b)

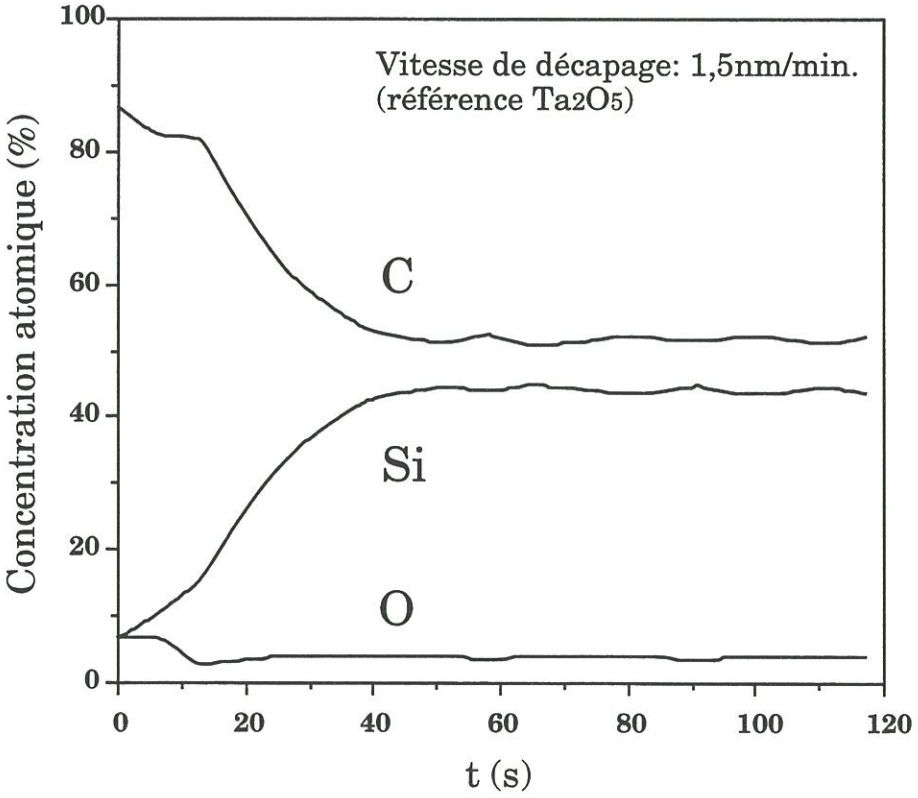


Fig. 7a: Analyse par SEA du profil de concentration en profondeur à partir de la surface de fibres céramiques. (a) fibre Nicalon NL202, (b) fibre GC1400 (Tp=1400°C, tp=1/4h).

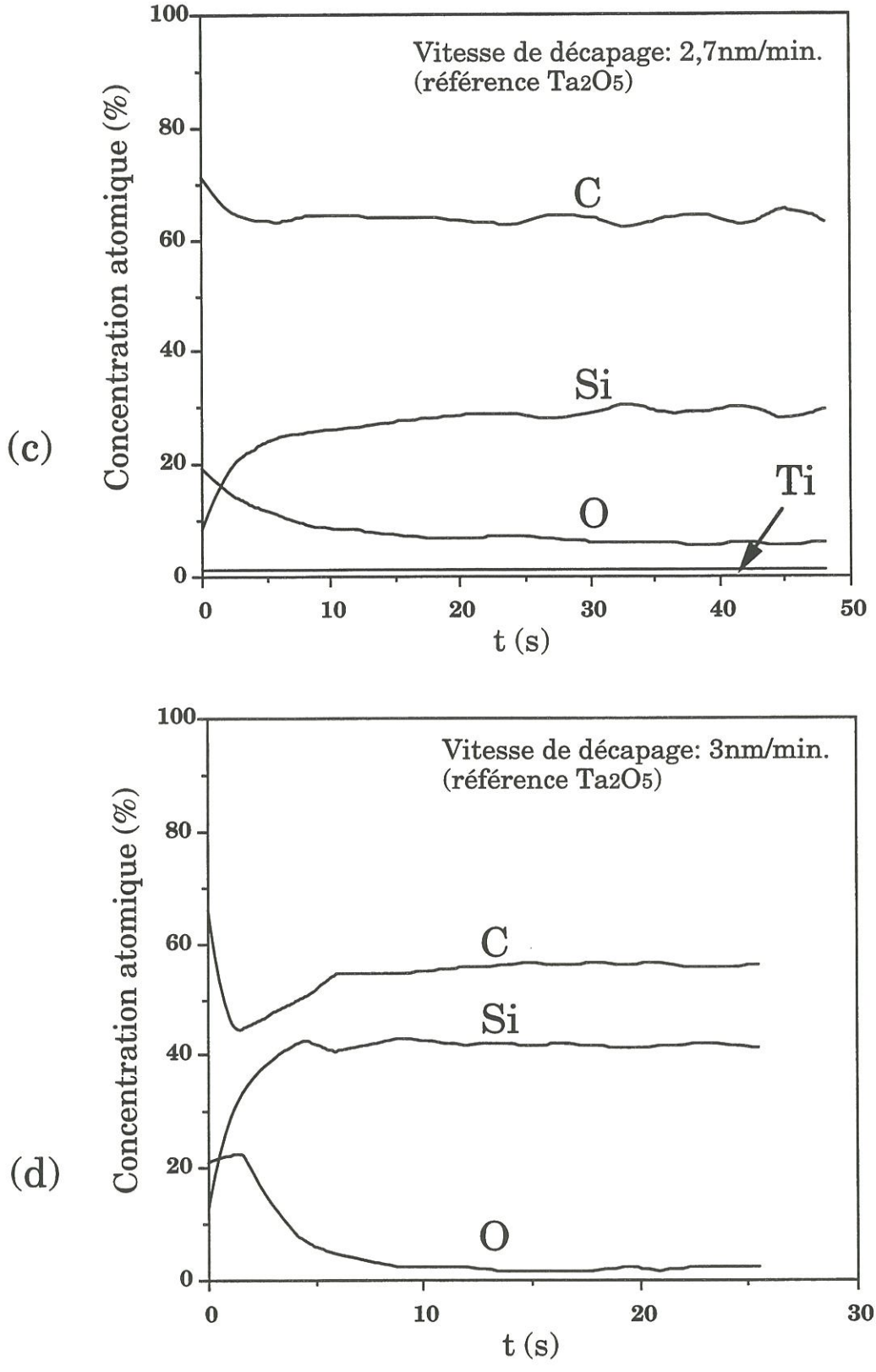


Fig. 7b: Analyse par SEA du profil de concentration en profondeur à partir de la surface de fibres céramiques. (c) fibre Tyranno Lox-E, (d) Hi-Nicalon.

au désensimage. En dessous de cette couche, la composition évolue rapidement vers la valeur établie à la microsonde de Castaing.

2.2- Analyses structurales

2.2.1- Analyses par microscopie électronique en transmission

La structure des fibres a été étudiée à l'aide de la Microscopie Électronique en Transmission.

Les fibres GC ont été (i) collées à l'aide de laque d'argent sur une grille de cuivre et (ii) amincies par bombardement d'ions Ar^+(*). Les zones analysées sont dans ce cas situées au coeur des fibres. Elles ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) fonctionnant sous une tension de 300 kV(*)(**).

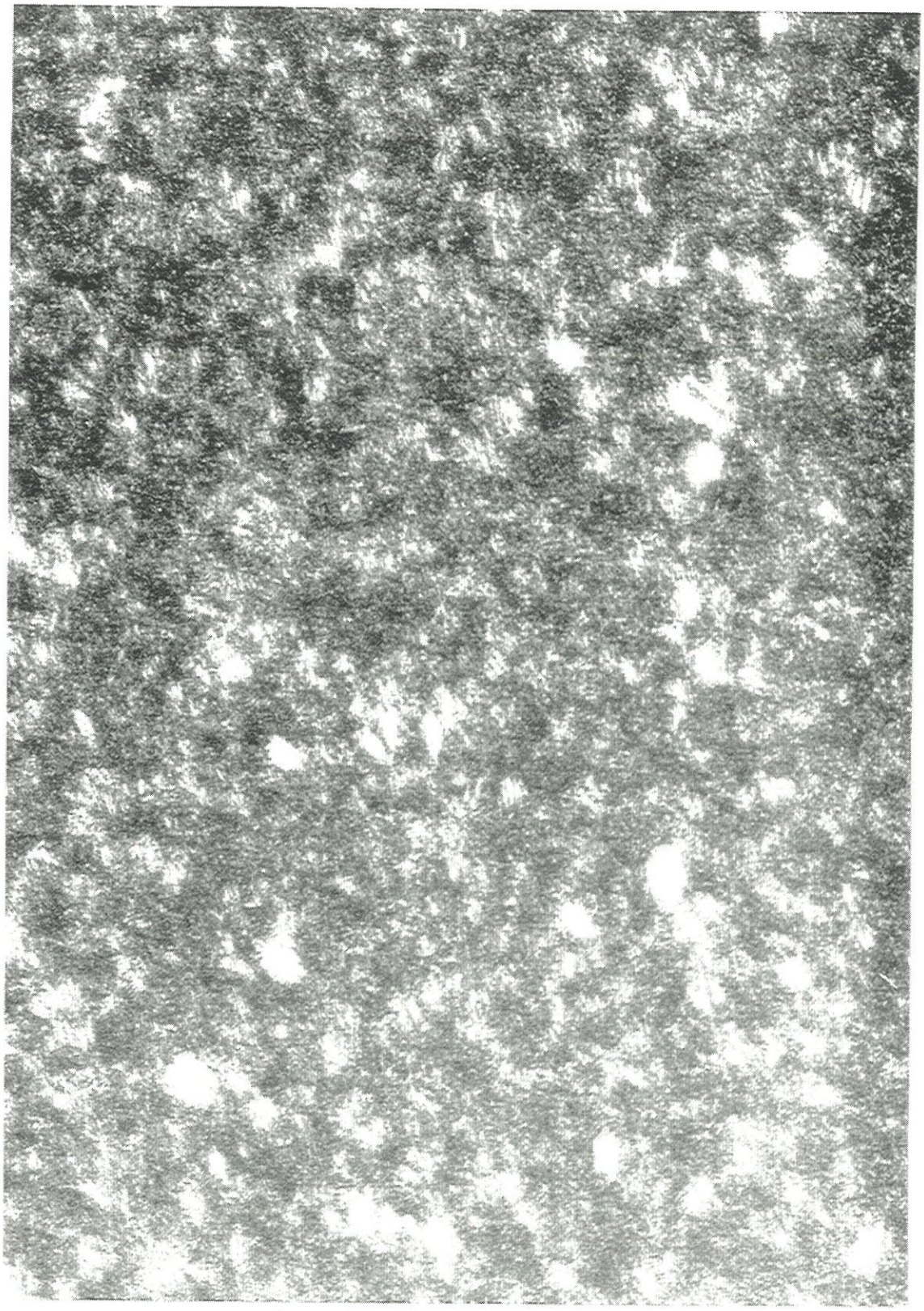
Les fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E ont été enrobées dans la résine et découpées par microtomie. Les lames minces obtenues ont ensuite été collées sur une grille de cuivre. Cette technique a permis l'observation de la surface et du coeur des fibres. Les MET utilisés dans ce cas fonctionnaient sous une tension de 120kV(***)(****).

Les analyses ont été effectuées dans les modes fond clair, fonds noirs (SiC_{111} et C_{002}), franges de réseau et diffraction électronique à aire sélectionnée.

La fibre GC 1400

La fibre GC1400 est composée de cristallites de SiC d'une taille moyenne d'environ 4 nm et de carbone libre organisé sous la forme d'empilements turbostratiques courbes de 5 à 6 plans aromatiques et d'une longueur apparente (La) de 3 - 5 nm, qui sont disposés entre les grains de SiC (fig. 8-9). Aucune des deux phases ne présente d'orientation préférentielle par rapport à l'axe de la fibre. La

(*) Amincisseur ionique Gatan 600.
(*) CM 30, Philips.
(**) En collaboration avec X. Bourrat, LCTS.
(***) EM 400 et CM 12, Philips.
(****) Encollaboration avec F. Laanani et M. Monthioux, Laboratoire Marcel Mathieu UMR 124, Pau.



10 nm

Fig. 8: Image MET en fond noir du SiC-111 de la fibre GC1400.

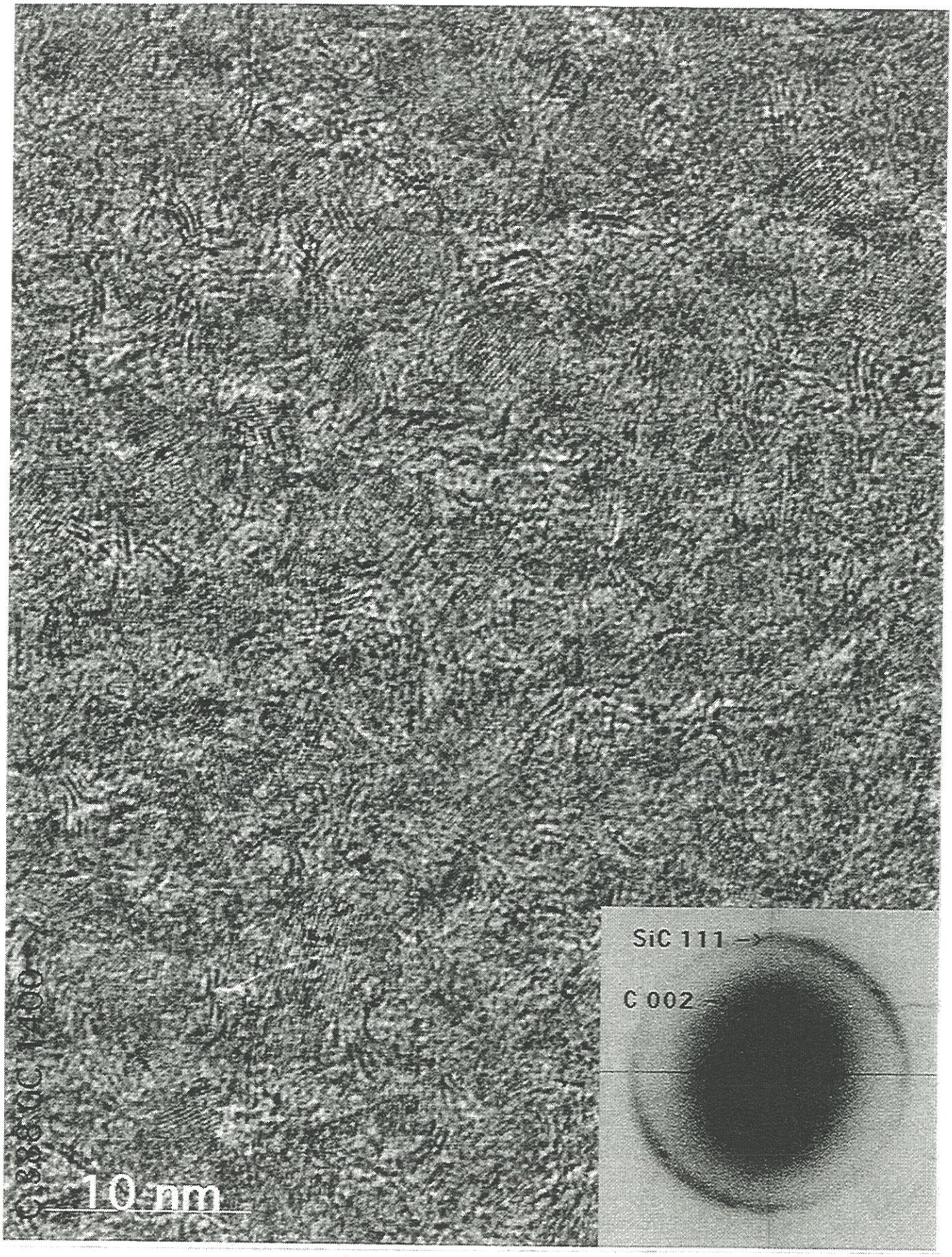


Fig. 9: Image MET en franges de réseau du SiC-111 et du C-002 de la fibre GC1400. insert: cliché SAD calculé à partir de l'image.

phase majoritaire est donc composée de SiC_β nanocristallisé entouré d'un matériau intergranulaire principalement formé de carbone faiblement organisé mais aussi probablement d'une faible quantité d'oxycarbure de silicium amorphe (tétraèdres $SiC_nO_{(4-n)}$ avec $0 \leq n \leq 4$) invisible en MET.

La fibre Hi-Nicalon

La nanostructure de la fibre Hi-Nicalon est relativement voisine de celle de la fibre GC 1400 (fig. 10-11). Les grains de SiC ont une taille allant de 2 à 17 nm avec une valeur moyenne proche de 5 nm (fig. 10c). La fibre ne présente apparemment pas de gradient de taille des cristaux de SiC le long de son rayon. Le carbone libre de la fibre est également visible sous la forme d'empilements de 5 à 8 couches aromatiques au maximum, et de longueur La = 2 - 3 nm en moyenne (fig. 11). Comme pour la fibre GC 1400, et comme cela a été déjà mentionné lors de l'étude des résidus de la pyrolyse de PCS, ces couches sont souvent disposées à plat sur la surface des grains de SiC, formant ainsi des coques entourant partiellement les nanocristaux de SiC. Des observations de la surface des fibres montrent la présence d'une fine couche de carbone (5-10 nm) orientée le long de l'axe de la fibre (fig. 10b).

La fibre Tyranno Lox-E

Comme pour les deux fibres précédentes, les deux seules phases organisées observables en MET sont le SiC_β et le carbone libre. Par contre, leur état d'organisation est nettement plus faible que précédemment. Les grains ont une taille maximale située entre 3 et 4 nm (fig. 12) et les empilements turbostratiques de carbone aromatique moins épais (N = 4 - 5 au maximum) et surtout moins étendus (La = 1 - 3 nm) (fig. 13). Comme précédemment, aucun gradient ni aucune orientation privilégiée n'ont pu être mis en évidence dans la texture du carbone libre.

La nanotexture des fibres à faible taux d'oxygène est de manière générale très différente de celle des fibres Si-C-O, telles que la fibre Nicalon NL 202 [22-24]. La phase SiC_β est présente dans les fibres Si-C sous une forme plus cristallisée, puisque la taille moyenne des grains de SiC est située aux alentours de 2 nm dans

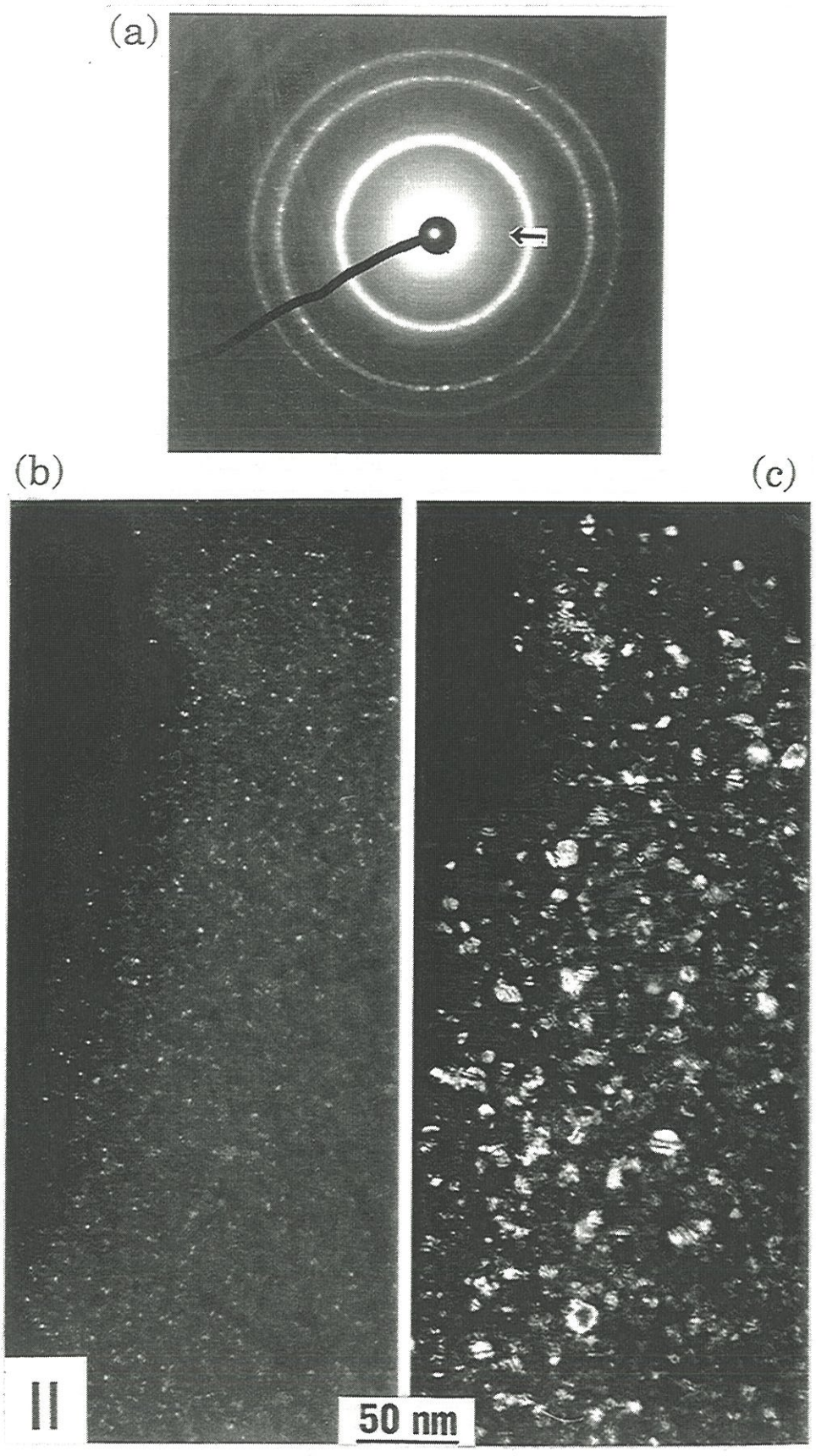
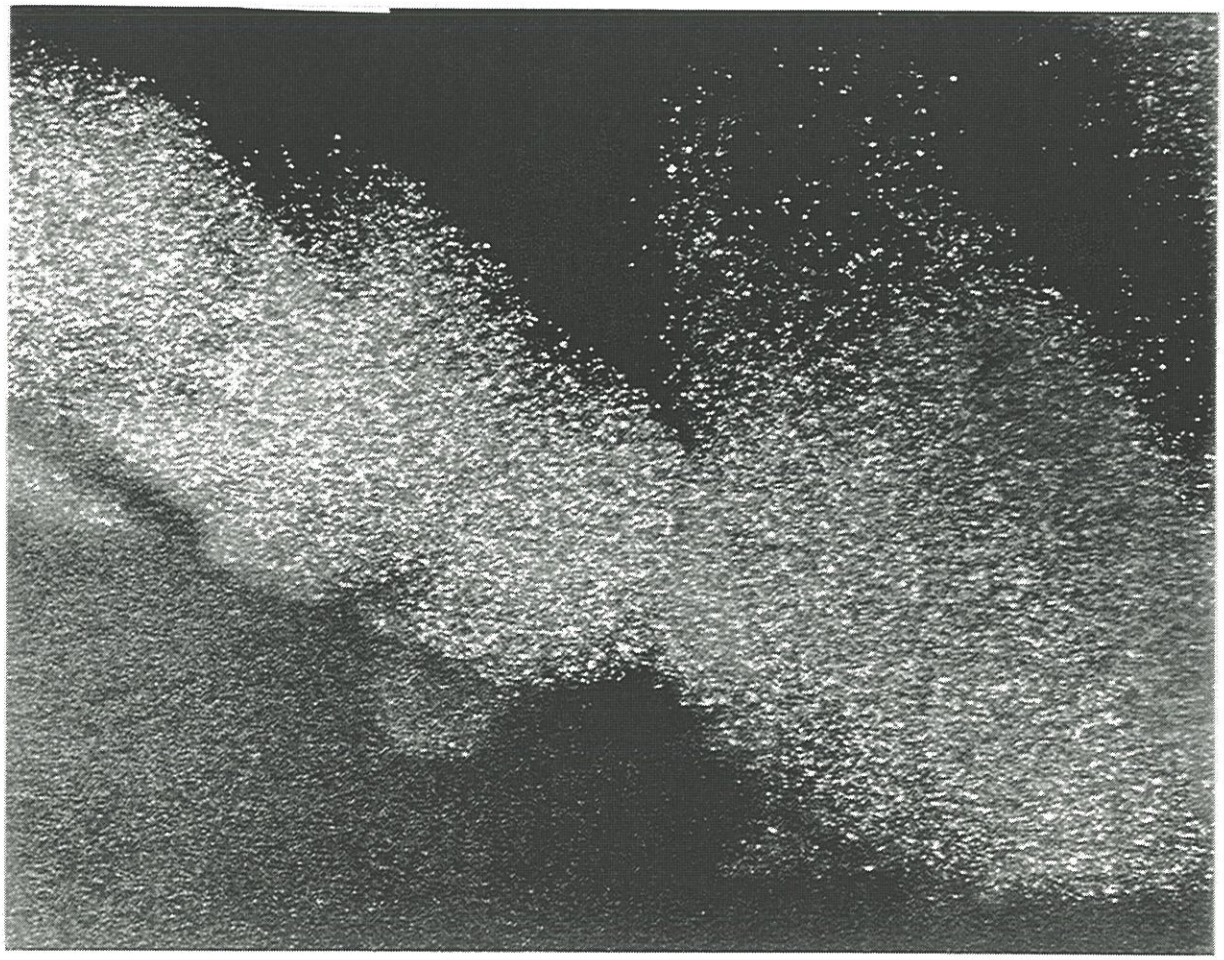


Fig. 10: Cliché SAD (a), images en fonds noirs du C-002 (b) et du SiC-111 (c) de la fibre Hi-Nicalon.

Fig. 11: Image MET en franges de réseau de la fibre Hi-Nicalon. Insert: détail montrant un cristal de SiC entouré d'une "coque" de carbone.



100 nm

Fig. 12: Image MET en fond noir du SiC-111 de la fibre Tyranno Lox-E.

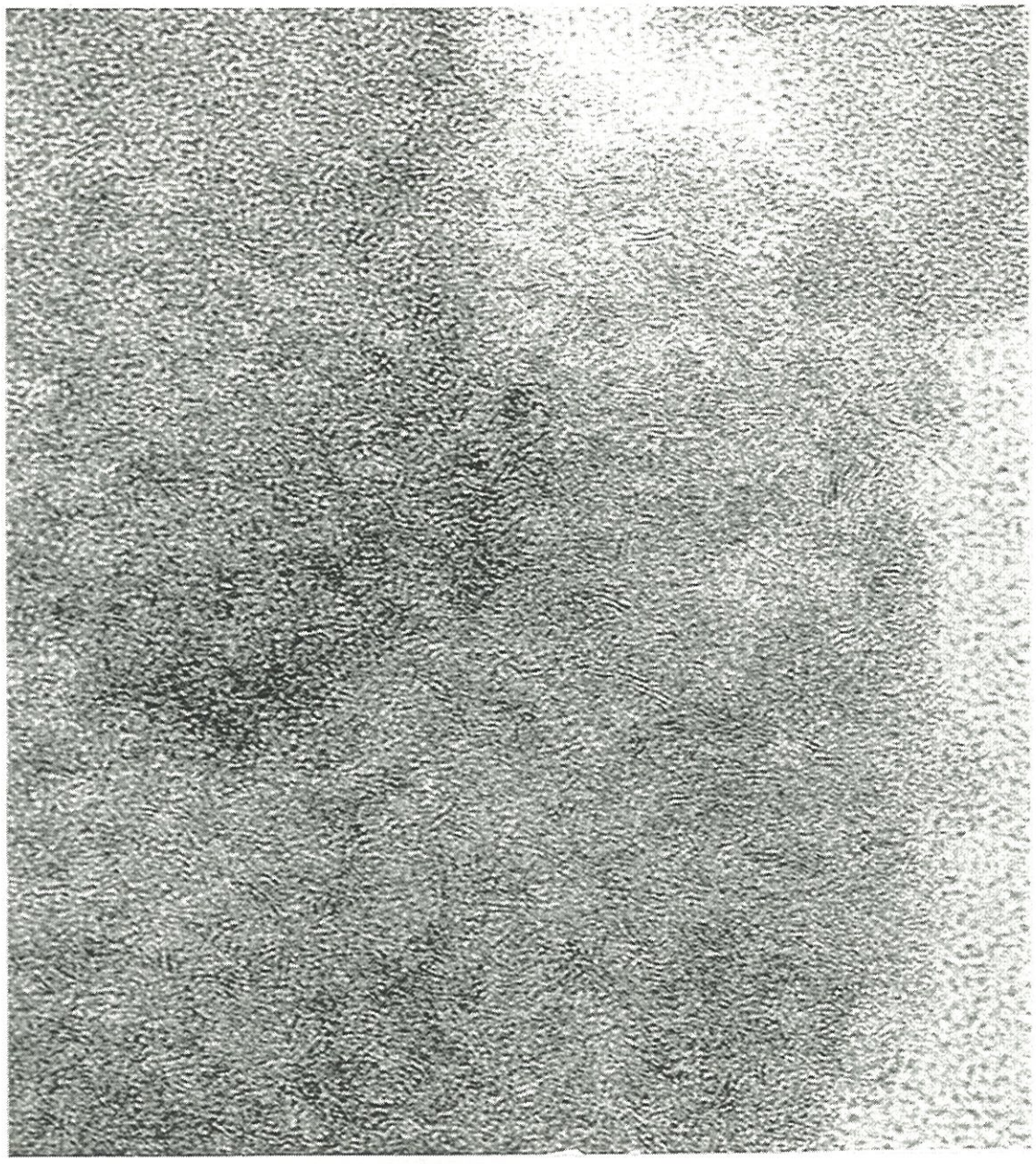


Fig. 13: Image MET en franges de réseau de la fibre Tyranno Lox-E.

la fibre Si-C-O. Le carbone y est aussi mieux organisé bien qu'en quantité équivalente (en masse). Les Unités Structurales de Base (USB c'est à dire, 2 à 3 couches turbostratiques d'atomes de carbone hybridés sp^2 d'une dizaine de cycles aromatiques) dans la fibre Si-C-O sont en moyenne caractérisées par N = 2 et La ≤ 2 nm). Les fibres Hi-Nicalon et GC 1400 sont relativement semblables au point de vue de leur nanostructure. Par contre, la fibre Tyranno Lox-E se distingue des deux premières par son organisation structurale plus faible qui la situe (tout comme sa teneur en oxygène) entre la fibre Nicalon NL 202 et les fibres GC 1400 ou Hi-Nicalon.

2.2.2- Analyses par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X ont été établis à l'aide d'un diffractomètre(*) utilisant une source Cu-Kα. Les échantillons ont été analysés sous forme de poudres ou de mèches de fibres disposées orthogonalement au plan formé par les faisceaux incidents et réfléchis. La taille moyenne apparente des grains de SiC présents dans la fibre a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie 111 du spectre, selon la formule de Scherrer :

$$L = \frac{K.\lambda}{D.\cos\theta} \qquad (8)$$

avec K une constante, arbitrairement choisie égale à 1, λ la longueur d'onde associée à la transition Cu-Kα (λ = 0,1541 nm) et θ l'angle de Bragg (θ = 17,8° pour la raie SiC-111).

Les spectres de diffraction des quatre fibres analysées font apparaître trois pics principaux attribuables aux réflexions des plans réticulaires (111), (220) et (311) du SiC_β, respectivement situés à 2θ = 35,75° (d = 0,251 nm), 2θ = 60,04° (d = 0,154 nm) et 2θ = 72,05° (d = 0,131 nm) (fig. 14). Dans le cas de la fibre Hi-Nicalon, deux autres pics de faible intensité sont également visibles, correspondant aux réflexions (200) (2θ = 41, 60 (d = 2,17 nm) et (222) (2θ = 75, 40° ; d = 1,26 nm) du

(*) D 5000, Siemens.

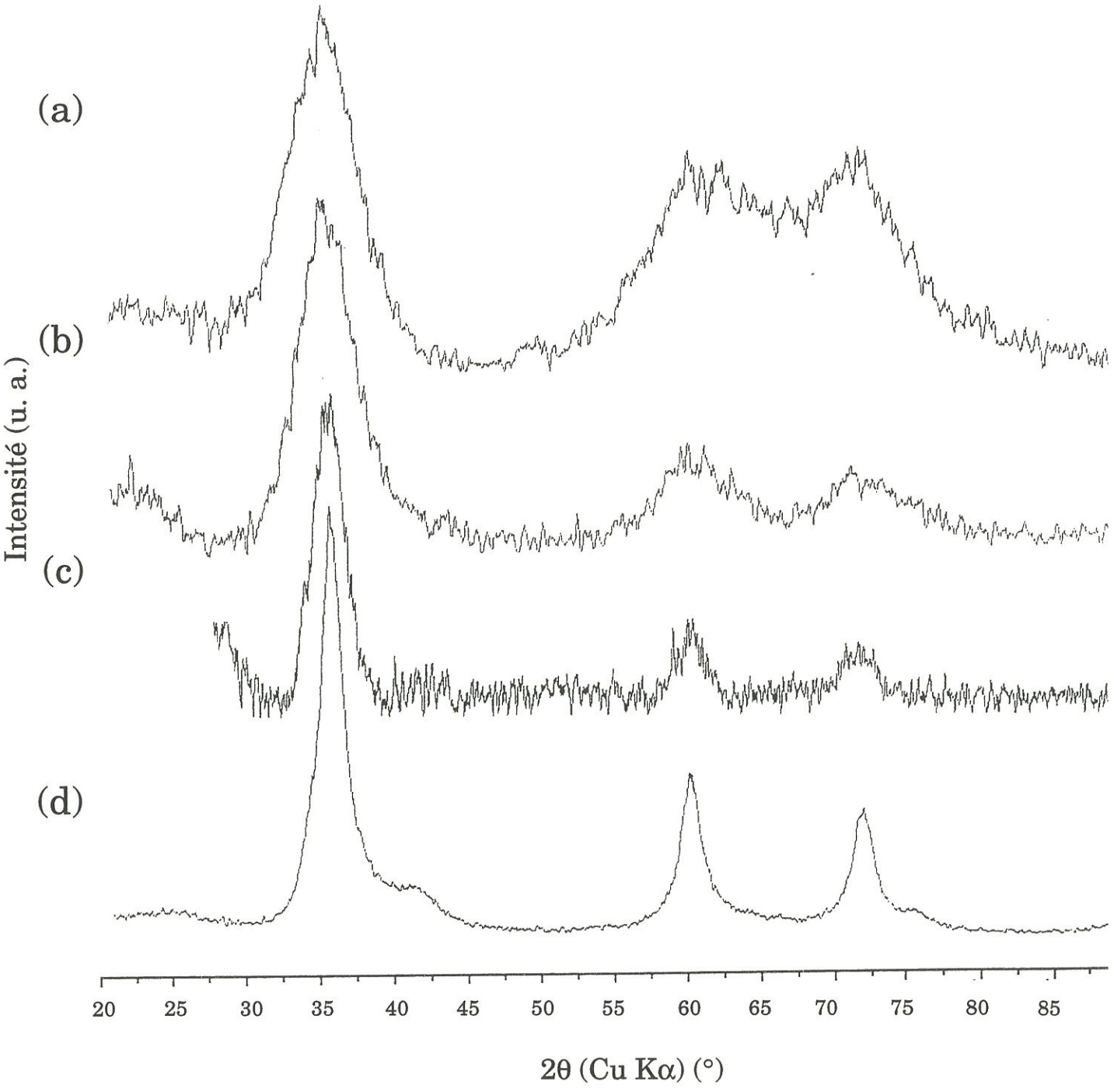


Fig.14: Spectres de DRX de diverses fibres céramiques. (a) Nicalon NL 202, (b) Tyranno Lox-E, (c) GC1400 et (d) Hi-Nicalon.

SiC_β. Les calculs des tailles moyennes des grains de SiC corroborent les résultats obtenus par MET avec les valeurs suivantes :

	Nicalon NL202	**Tyranno Lox-E**	**GC1400**	**Hi-Nicalon**
Taille des grains d(SiC_{111}) (nm)	1,7	2,2	3,7	5,4

Tableau IX Taille moyenne des grains de SiC_β dans les fibres, déterminées par DRX

Il apparaît que la hiérarchie des fibres en terme de taille des cristallites de SiC est la même que celle établie à partir de leur taux d'oxygène respectif. Les fibres à faible taux d'oxygène ont une taille de grains largement plus élevée que celle des fibres Si-C-O.

2.2.3- Analyses par spectroscopie Raman

La diffraction des RX s'étant avérée inefficace pour caractériser la structure de la phase carbonée, des analyses par micro-spectroscopie Raman ont été effectuées. En effet, cette technique est particulièrement adaptée à l'étude des matériaux faiblement organisés et en particulier des carbones [25-27]. Le domaine spectral de 600 à 1700 cm^{-1} a été exploré à l'aide d'un spectromètre multicanal(*)(**) équipé d'une source excitatrice constituée d'un laser à Ar^+ (λ = 514,3 nm, 100 mW) focalisée par un microscope (résolution latérale $\approx$ 1 μm). Les analyses ont été faites perpendiculairement à des sections de fibres rompues. Les spectres Raman montrent pour les deux fibres analysées (Hi-Nicalon et Nicalon NL 202) deux bandes situées à 1350 et 1600 cm^{-1} qui sont caractéristiques des matériaux carbonés. La première (1350 cm^{-1}) est généralement attribuée à un carbone dit

(*) OMARS 89, Dilor.

(**) En collaboration avec M. Couzi, Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et cristalline, Université de Bordeaux.

"désordonné" c'est à dire présentant des défauts cristallins par rapport au graphite, alors que la deuxième (1600 cm^{-1}) est due au mode de vibration E_{2g2} du graphite [25].

Le spectre relatif à la fibre Si-C-O (NL 202) est similaire à ceux établis par d'autres auteurs [28-29] (fig. 15a) et présente deux raies larges partiellement superposées. La fibre Si-C est par contre caractérisée par deux bandes distinctes et plus étroites (fig. 15b). Les rapports d'intensités des deux bandes diffèrent sensiblement entre les deux fibres. Il est proche de $I_{1350}/I_{1600} = 1,35$ dans le cas des fibres Si-C-O alors qu'il est égal à 2 pour la fibre Si-C. Une bande très large et très peu intense aux alentours de 700-1000 cm^{-1} est visible dans le cas de la fibre Si-C. Elle pourrait correspondre au SiC_β cristallisé qui présente une raie à 800 cm^{-1} [30-31].

2.2.4- Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide du ^{29}Si et du ^{13}C

Les fibres Nicalon NL 202, Tyranno Lox-E et Hi-Nicalon ont été analysées par RMN à l'état solide ou utilisant la technique de rotation à l'angle magique (MAS). Deux spectromètres Brucker ont été utilisés, l'un(*) opérant à 99,3 MHz pour le ^{29}Si et l'autre(**) opérant à 25,1 MHz pour le ^{13}C(***). Les fibres broyées ont été tassées dans un rotor cylindrique tournant à 4000 - 5000 tours par seconde et ne donnant pas lieu à un signal RMN parasite du ^{13}C. Un délai de relaxation de 50 s a été choisi pour les deux noyaux analysés. Les déplacements chimiques correspondant au ^{29}Si et au ^{13}C ont été étalonnés respectivement par le Q_8M_8 ($Si_8O_{12}(OSiMe_3)_8$) et la glycine ($H_2NCH_2CO_2H$).

RMN du ^{29}Si

Quatre raies larges à -16, - 35, - 75 et - 115 ppm sont observées sur le spectre ^{29}Si des fibres Nicalon NL 202 (fig. 16a). La raie centrée à - 16 ppm est attribuée

---

(*) ASX500, Brucker.
(**) ASX100, Brucker.
(***) Encollaboration avec le Pr. A.P. Legrand, Laboratoire de Physique Quantique URA 1428, Paris.

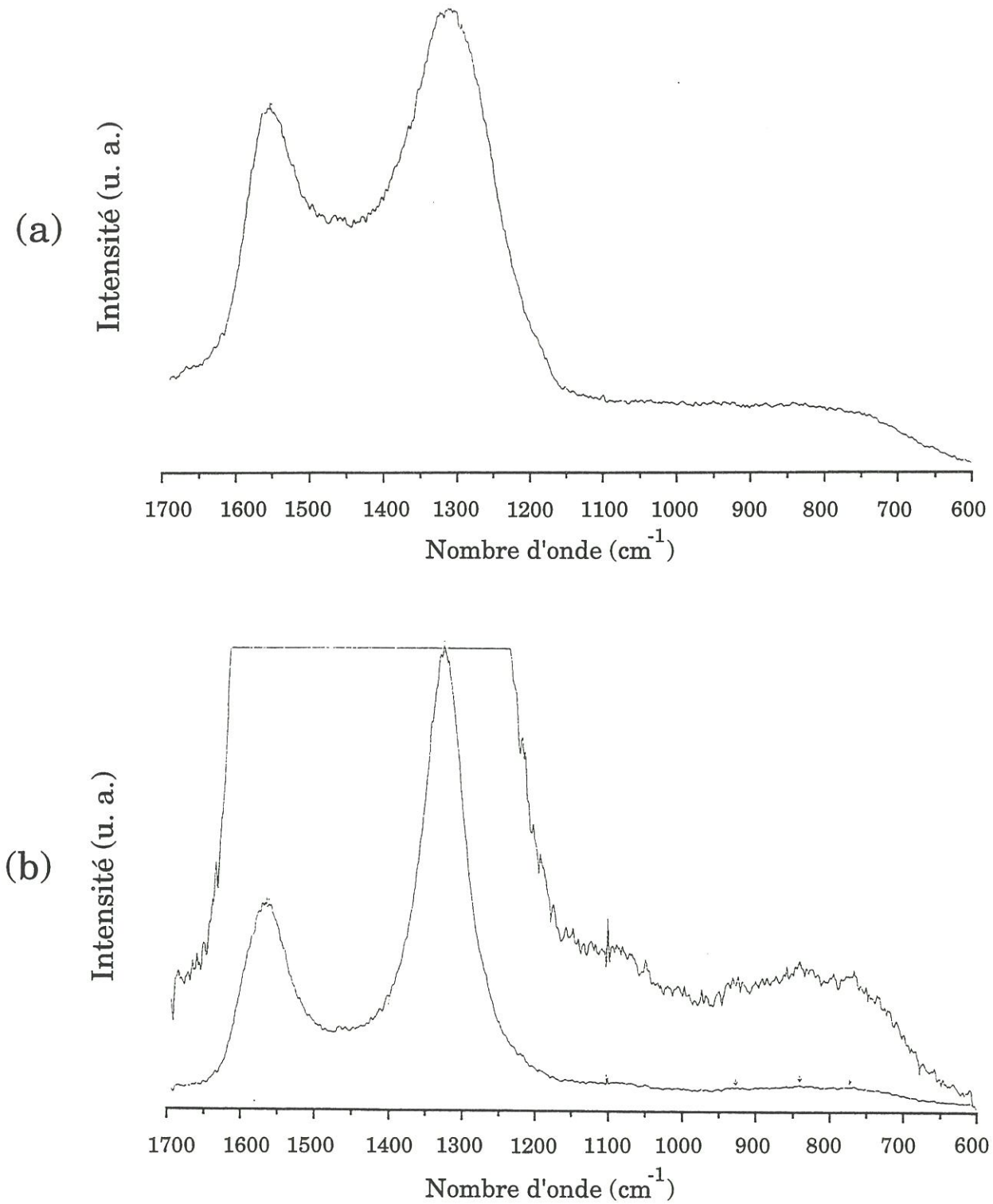


Fig.15: Spectres micro-Raman du coeur des fibres.
(a) fibre (Si-C-O) (Nicalon NL202) et (b) fibre Si-C (Hi-Nicalon).

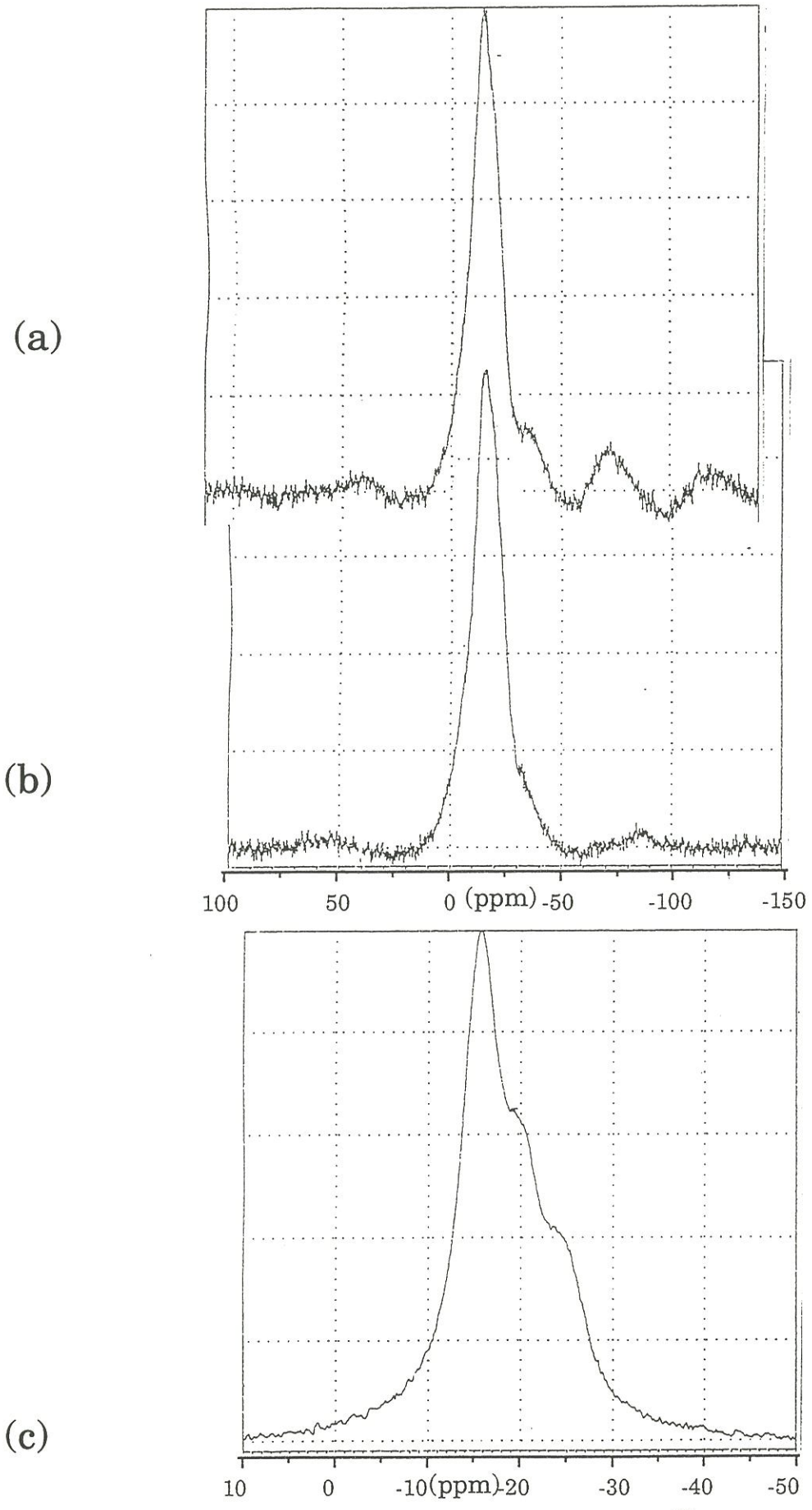


Fig.16: Spectres de RMN du solide du ^{29}Si. (a) fibre Nicalon NL 202, (b) fibre Tyranno Lox-E et (c) fibre Hi-Nicalon.

aux atomes de silicium entourés de 4 carbones (SiC_4) alors que les autres raies correspondent aux tétraèdres mixtes (SiC_2O_2 : -35 ppm), ($SiCO_3$: -75 ppm) ou (SiO_4 : -115 ppm) [22].

Le spectre de la fibre Tyranno Lox-E ne fait apparaître que la raie à - 16 ppm très intense, et la raie à - 35 ppm très faible, visible sous la forme d'un épaulement de la raie à - 16 ppm (fig. 16b).

La fibre Hi-Nicalon ne donne lieu qu'à une seule raie sur le spectre du ^{29}Si centrée à - 16 ppm (fig.16c). Cette bande étroite peut en fait se décomposer en trois composantes à - 16, - 19 et - 23 ppm conformément à ce qui a déjà été observé dans le cas du polytype SiC_α (6H) [32].

RMN du ^{13}C

Deux bandes larges centrées vers 20 et 130 ppm sont visibles sur chacun des spectres du ^{13}C pour toutes les fibres (fig. 17). La raie à 20 ppm est généralement attribuée aux carbones hybridés sp_3 dans un environnement CSi_4 alors que la raie à 130 ppm correspond aux carbones sp_2 inclus dans des unités structurales de base turbostratiques [22]. Deux épaulements à la raie à 20 ppm sont observés sur le spectre relatif à la fibre Hi-Nicalon, à 16 et 23 ppm. Ces épaulements pourraient correspondre à la présence simultanée de polytypes cristallins de SiC i.e., SiC_α, (16 et 20 ppm) et SiC_β (23 ppm).

2.2.5- Résonance Paramagnétique électronique (RPE)

Les analyses par RPE ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre(*)(**) dans la bande X (10^{10} Hz) à la température ambiante. Les échantillons de fibres brutes (Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E) (quelques mg) ont été analysés sous forme de poudre. Les valeurs du paramètre g et de la susceptibilité paramagnétique (χ_p) ont été mesurées. Le nombre de centres paramagnétiques a été calculé en utilisant comme référence un échantillon de diphényle-picryle-hydrazyle (DPPH).

(*) ESP 300E, Brucker.

(**) en collaboration avec M. Amiell, Pr. A. Marchand et Dr. P. Delhaès, Centre de Recherche Paul Pascal, Pessac.

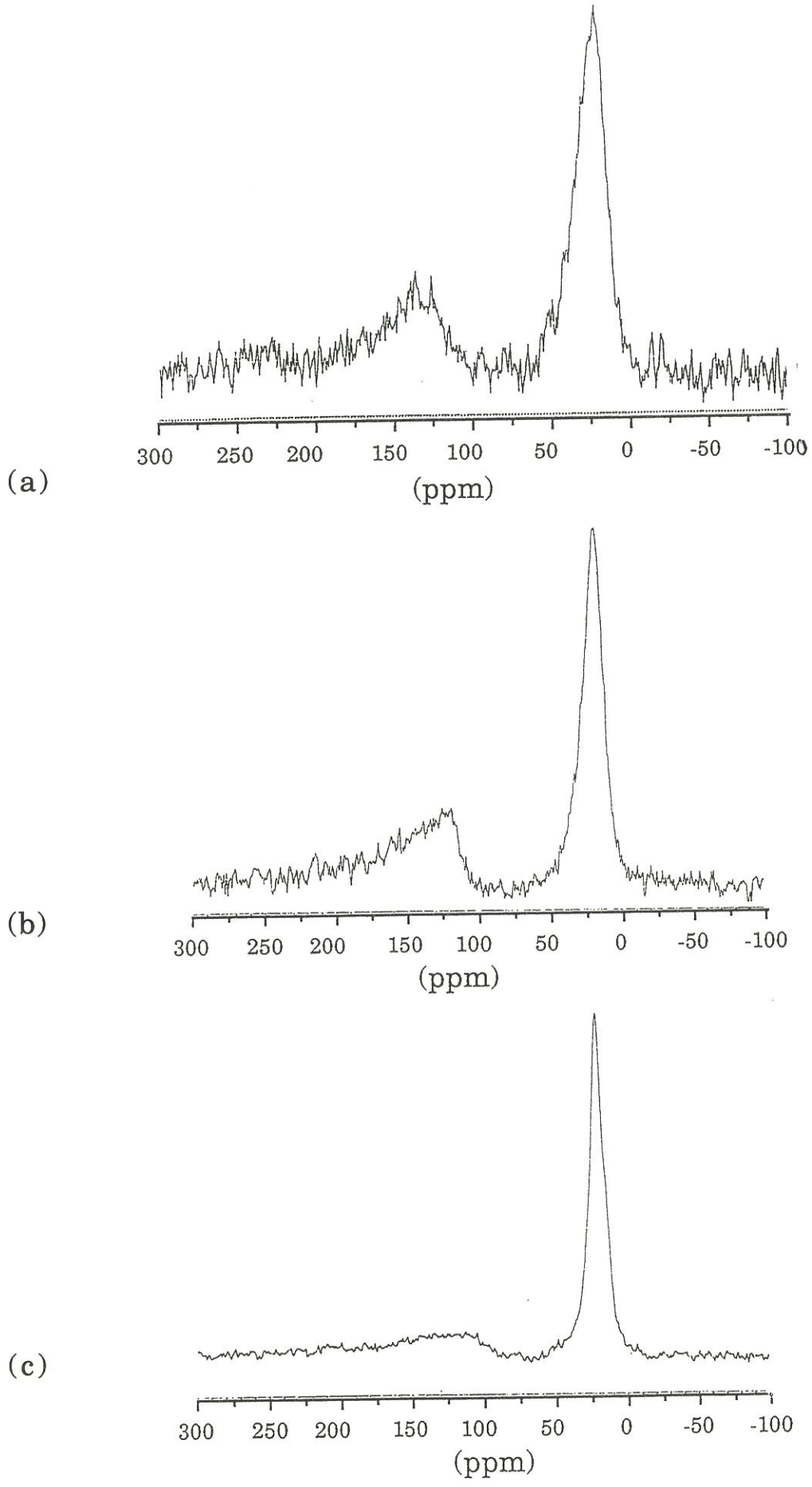


Fig. 17 : Spectres de RMN du solide du ^{13} C. (a) fibre Nicalon NL202, (b) fibre Tyranno Lox-E et (c) fibre Hi-Nicalon.

Les résultats sont présentés au tableau X. Les valeurs de g obtenues sont proches de celles qui sont généralement mesurées pour les matériaux carbone, i.e., voisine de la valeur de g pour l'électron libre (g = 0,0023). Les valeurs de g, de χ_p, ainsi que la largeur de la raie (S) sont également à rapprocher des celles obtenues dans le cas des fibres Si-C-O (Nicalon NL 202) [33-34] et dans celui de fibres Si-C-N-O expérimentales [33].

Échantillons	**g**	**S (gauss)**	**χ_p (uem CGS.g^{-1})**	**N (spin.g^{-1})**
Hi-Nicalon	2,0028	3,8	$3,3 .10^{-8}$	$15,5 .10^{18}$
Tyranno Lox-E	2,0026	1,6	$0,28 .10^{-8}$	$1,3 .10^{18}$
Nicalon NL200 [33]	-	1,5	$4,7 .10^{-8}$	-
Nicalon NL200 [34]	2,0027	2,6	-	-

Tableau X Résultats des analyses par RPE pour les fibres réticulées par BE (Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E) et par l'oxygène (Nicalon NL 202)

2.2.6- Diffraction des neutrons aux petits angles

Des analyses de diffraction des neutrons ont été effectuées sur les fibres Tyranno Lox-E et Hi-Nicalon(*). Les fibres ont été analysées à l'état de poudre.

L'enregistrement du diagramme de diffraction fournit la fonction d'interférence S(q) avec $q = (4\pi.\sin\theta)/\lambda$. La fonction de corrélation de paire g(r) est déduite par transformée de Fourier de la fonction d'interférence S(q). Elle exprime la partie oscillante de la fonction de distribution radiale (FDR), c'est à dire, la densité de probabilité de trouver à une distance r d'un atome origine, un autre atome.

(*) A l'aide du diffractomètre Orphée, en collaboration avec J. Dixmier, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay.

Les fonctions g(r) correspondant aux deux fibres sont comparables, avec des valeurs de distances entre paires d'atomes très voisines (fig. 18). Les distances sont caractéristiques (i) des plans carbonés polyaromatiques pour r=0,142 et 0,246 nm respectivement entre premiers et deuxième voisins et (ii) du SiC_β pour r=0,189; 0,309; 0,362; 0,437 et 0,475 nm respectivement entre premiers jusqu'aux cinquièmes voisins. Les spectres font apparaître un ordre à grande distance caractérisé par des oscillations faiblement amorties, particulièrement dans le cas de la fibre Hi-Nicalon. La distance moyenne entre premiers voisins dans la fibre Hi-Nicalon est égale à la valeur théorique du SiC cristallisé (0,189 nm), alors qu'elle est légèrement plus faible dans le cas de la fibre Tyranno Lox-E (0,187 nm). Ce phénomène pourrait être dû à la contribution des atomes d'oxygène (plus nombreux dans la fibre Tyranno Lox-E) et par conséquence, à la coexistence d'atomes d'oxygène et de carbone comme premiers voisins des atomes de silicium (les liaisons Si-O étant plus courtes (d=0,162 nm) que les liaisons Si-C).

Le diagramme de diffraction brut S(q) obtenu dans le cas de la fibre Tyranno Lox-E fait apparaître un fond continu décroissant alors qu'il est constant dans le cas de la Hi-Nicalon (fig. 19). Un tel spectre est caractéristique d'un matériau contenant de l'hydrogène, qui perturbe d'un facteur de forme décroissant la fonction S(q) [35].

2.2.7- Mesures de densité

La densité des fibres a été évaluée à l'aide d'analyses par pycnométrie à hélium(*) de mèches de fibres (tableau XI). La densité des fibres à faible taux d'oxygène est de manière générale supérieure à celle des fibres plus riches en oxygène, exception faite de la fibre Tyranno Lox-E qui possède une densité considérablement plus faible que celle des trois autres fibres. Les valeurs des densités des diverses fibres issues de précurseurs organosiliciés restent éloignées de celle du carbure de silicium pur (d = 3,2) malgré la diminution du taux d'oxygène., ce qui est cohérent avec la présence de carbone libre.

(*) Accupyc 1330, Micromeretics.

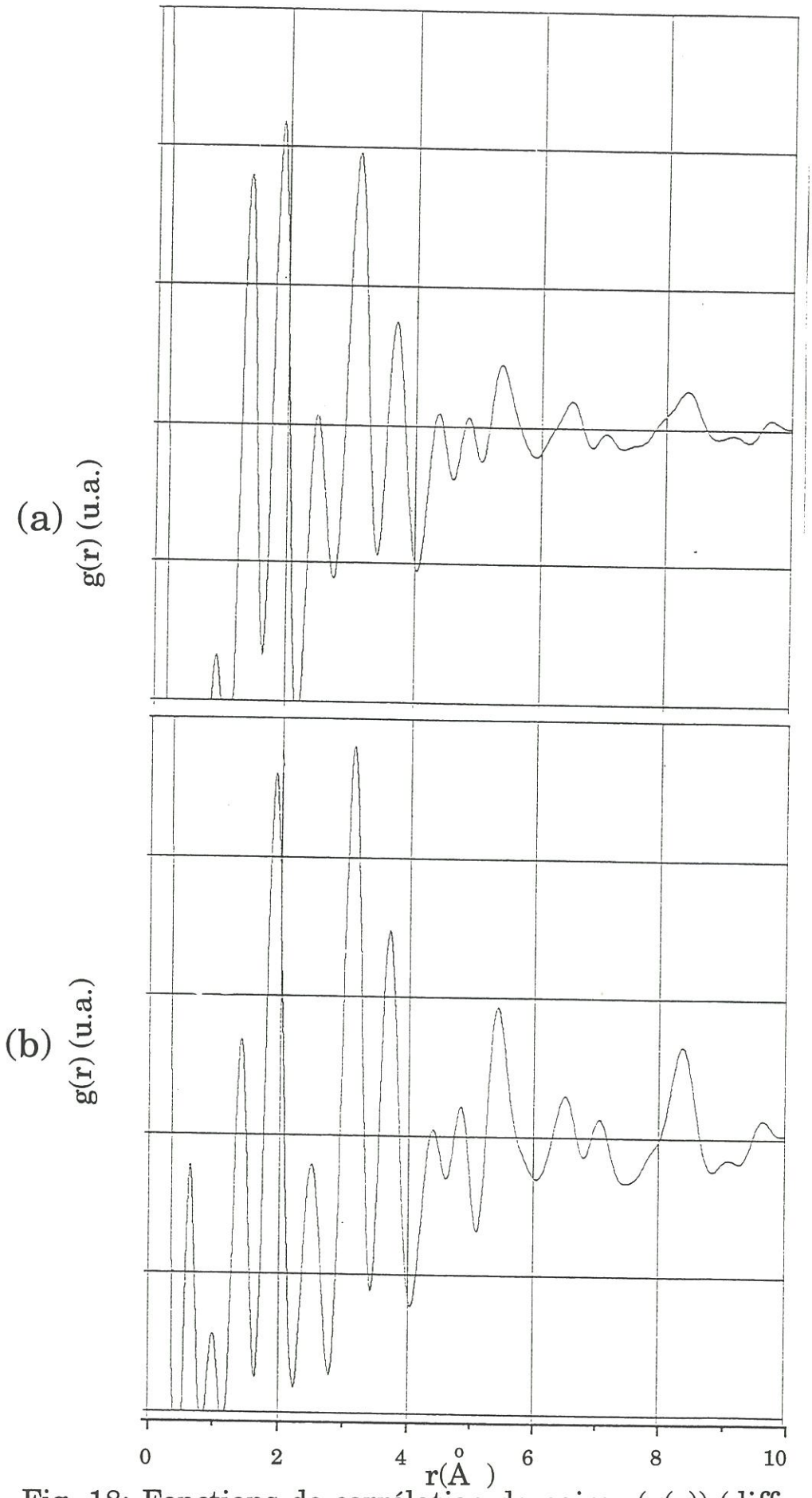


Fig. 18: Fonctions de corrélation de paires (g(r)) (diffraction des neutrons) des fibres (a) Tyranno Lox-E et (b) Hi-Nicalon.

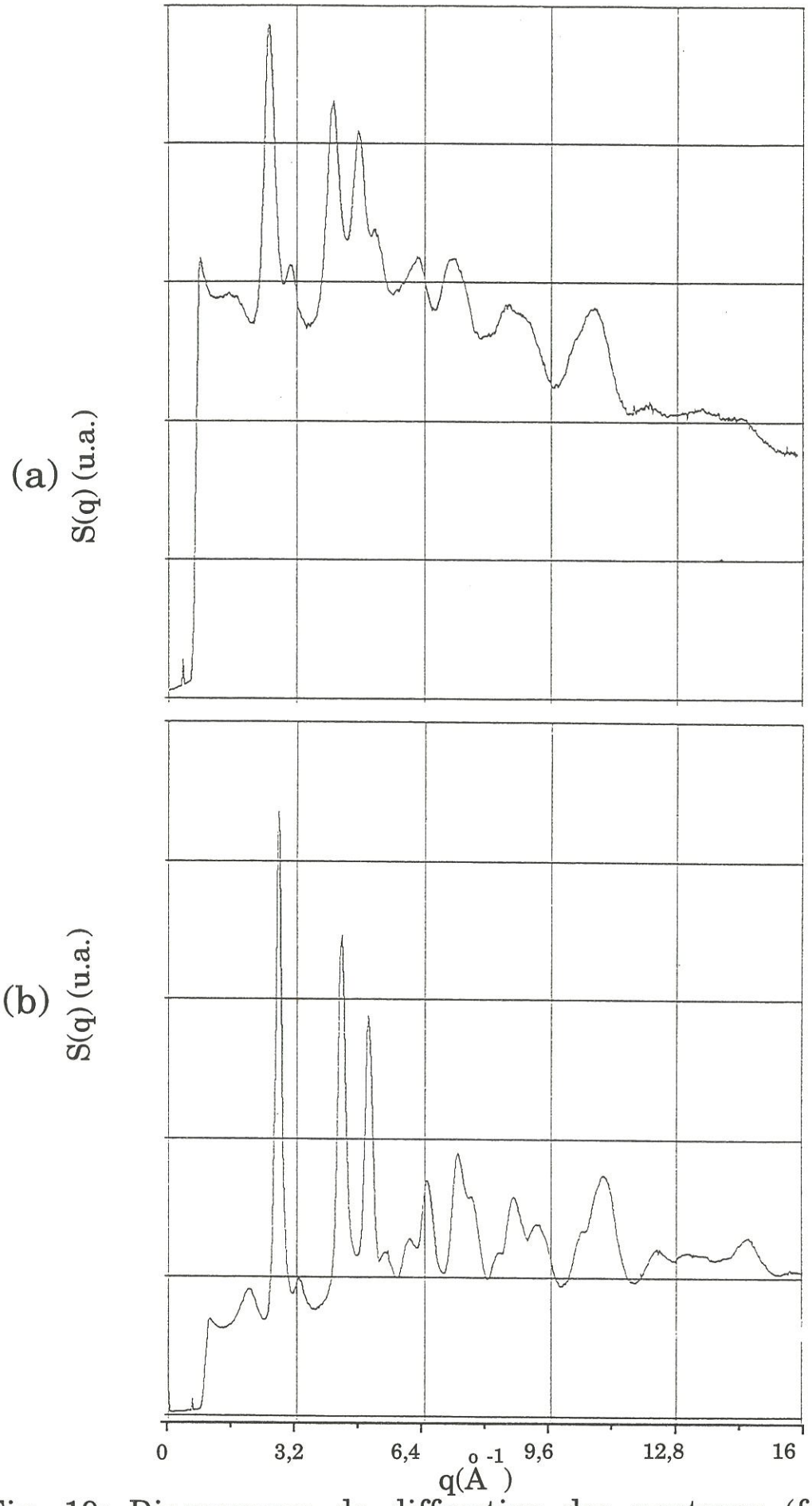


Fig. 19: Diagrammes de diffraction des neutrons (fonctions d'interférences S(q)) des fibres (a) Tyranno Lox-E et (b) Hi-Nicalon.

	Nicalon NL 202	Tyranno Lox-E	GC1400	Hi-Nicalon
d	2,56	2,37	2,73	2,77

Tableau XI Densité des fibres, déterminée par pycnométrie à hélium.

3- Discussion

Les fibres réticulées par bombardement électronique se caractérisent par une teneur en oxygène (Hi-Nicalon Co ≤ 1% at. et GC1400 Co ≈ 3% at.) nettement diminuée par rapport à leur homologues réticulées par oxydation ménagée. Les fibres Hi-Nicalon et GC1400 sont comparables au point de vue chimique et structural. Elles sont préparées à partir d'un précurseur de même type, et ont été vraisemblablement élaborées à des températures maximales voisines (HTT = 1400°C pour la fibre GC1400). La fibre Hi-Nicalon se distingue malgré tout par un taux d'oxygène considérablement plus bas (≈ 0,7%at.) que celui de la fibre GC1400.

Comme cela a été établi dans le chapitre précédent, la fibre GC1400 a été préparée à partir d'un PCS contenant une quantité d'oxygène telle que la céramique obtenue après pyrolyse sous atmosphère inerte affichait une concentration d'oxygène d'environ 2% at. Ainsi, l'essentiel de l'oxygène de la fibre GC1400 provient du précurseur organométallique et non des étapes de réticulation et de pyrolyse. Ceci suggère que la fibre Hi-Nicalon contrairement à la fibre GC1400, est issue d'un PCS ayant une teneur en oxygène exceptionnellement faible si l'on considère la grande oxydabilité des liaisons Si-H du précurseur.

Au regard des deux fibres précédentes, la fibre Tyranno Lox-E comporte une quantité d'oxygène qui peut paraître élevée pour une fibre ayant été réticulée par BE (C_O ≈ 6% at). La nature du précurseur est là encore à l'origine de la composition finale de la céramique. En effet, le PTCS est élaboré à partir de composés, le tétralkoxyde de titane et le polyborophenylsiloxane, qui introduisent une certaine quantité d'oxygène dans le précurseur, qui est ultérieurement intégralement conservée dans la céramique. Ainsi, l'intérêt de la réticulation par BE peut paraître relativement discutable dans le cas de la fibre Tyranno Lox-E. Cette fibre contient

malgré tout beaucoup moins d'oxygène que la fibre Nicalon NL 202 ou que la fibre Tyranno Lox-M réticulées par oxydation ménagée.

Il est maintenant bien établi que l'oxygène contenu dans la fibre Si-C-O l'est sous la forme d'une phase amorphe généralement formulée SiO_xC_y formant une continuité de la surface d'un grain de SiC aux grains voisins [22-23]. Les atomes de silicium de l'oxycarbure sont dans un environnement tétraédrique mixte $SiO_nC_{(4-n)}$ qui lui impose une composition $SiO_xC_{(1-\frac{x}{2})}$ (voir annexe). Les principaux environnements du silicium dans cette fibre sont mis en évidence sur le spectre de RMN du ^{29}Si (i.e., SiC_4 à -16 ppm; SiC_2O_2 à -35 ppm; $SiCO_3$ à -75 ppm et SiO_4 à -115 ppm) ainsi que leur abondance relative (les sites $SiOC_3$ - dont le pic RMN à 7 ppm semble confondu avec celui des SiC_4 à -16 ppm - ne sont pas formellement identifiés) (fig. 16a). Lorsque le taux d'oxygène est faible, ce qui est le cas des fibres réticulées par BE, la proportion d'oxycarbure diminue (en nombre de "moles" de $SiO_xC_{(1-\frac{x}{2})}$) mais aussi, l'environnement moyen du silicium évolue vers un plus grand nombre de tétraèdres riches en carbone. Ce phénomène est observé dans le cas de la fibre Tyranno Lox-E : seul un épaulement très faible à - 35 ppm et un faible pic vers -80 ppm sont observés sur le spectre, le pic relatif à SiO_4 étant inexistant. Aucun site $SiO_nC_{(4-n)}$ n'est détecté sur le spectre ^{29}Si de la fibre Hi-Nicalon, du fait de l'absence d'un composé $SiO_xC_{(1-\frac{x}{2})}$ proprement dit dans cette fibre (comme cela sera discuté ultérieurement). Une faible proportion de sites $SiOC_3$ ou SiO_2C_2 doit exister dans la fibre, mais en quantité insuffisante pour être détectée par RMN.

La seule phase cristallisée mise en évidence dans chacune des fibres analysées est SiC (sans doute sous la forme de la variété β de type blende). Il est présent sous la forme de cristaux de tailles nanométriques. La phase SiC est d'autant plus abondante que la céramique est dépourvue d'oxygène, grâce à la disparition des sites $SiO_nC_{(4-n)}$ au profit des sites SiC_4 du SiC. Elle atteint ≈88 % en masse dans la fibre Hi-Nicalon contre ≈72 % dans la fibre Nicalon NL 202. Il apparaît, d'autre part, que la taille des grains augmente d'une fibre à l'autre lorsque la teneur en oxygène diminue. Il faut toutefois considérer que les fibres n'ont pas été élaborées dans les mêmes conditions et en particulier avec des valeurs de HTT différentes. Cette discussion sera reprise lors de l'étude de la thermostabilité des fibres, pour des HTT identiques. Il se pourrait que la présence d'un matériau

intergranulaire amorphe (l'oxycarbure de silicium (et de titane dans le cas de la fibre Tyranno Lox-E)) inhibe la croissance des grains de SiC à des températures en-deça de celle du début de la décomposition ($T \leq 1200°C$).

L'organisation de la phase carbonée dans les fibres à faible taux d'oxygène est très différente de celle des fibres Si-C-O. Dans les fibres Si-C-O, le carbone libre a été observé sous la forme d'USB hydrogénées et noyées dans l'oxycarbure de silicium [22-24].

En raison de l'absence ou de la très faible proportion d'oxycarbure dans les fibres Si-C, le carbone libre constitue la phase secondaire intergranulaire.

L'analyse par MET des fibres à faible taux d'oxygène a montré, au contraire, que les domaines carbonés dans les fibres GC1400 et Hi-Nicalon sont de plus grande taille (Lc et La) et courbés. Le carbone intergranulaire est globalement isotrope mais à l'échelle nanométrique, les empilements de couches aromatiques sont souvent disposés à plat le long des grains de SiC. Ainsi, vraisemblablement à la différence des fibres Si-C-O, des "joints" entre domaines aromatiques contigus ou entre domaine de carbone et grains de SiC, existent dans les fibres Si-C. Des analyses fines de l'environnement des atomes de silicium et de carbone (par la RMN du ^{13}C et la diffraction des neutrons) n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence de liaisons chimiques éventuelles entre cristaux de SiC_β et carbone libre. Le spectre de RMN du ^{13}C ne montre à priori que la présence d'atomes de carbone hybridés sp^3 dans SiC_β (pic intense à 20 ppm) et sp^2 dans le carbone libre (130 ppm) (bien que le pic à 130 ppm soit décalé vers des déplacements chimiques plus faibles). De plus, les distances entre atomes de silicium ou de carbone des fibres, évaluées par la diffraction des neutrons correspondent aux valeurs typiques du SiC (0,189 nm) et du carbone turbostratique (0,142 nm).

Les résultats de spectroscopie Raman concernant les fibres Si-C-O et Si-C traduisent des faits contradictoires. Il est bien établi pour les carbones, que leur structuration (par exemple induite par un traitement thermique), se traduit à la fois par un affinement de la raie à 1600 cm^{-1} et une augmentation relative de l'intensité de cette bande par rapport à la bande à 1350 cm^{-1}. Ainsi, s'il est logique d'observer des bandes plus étroites et séparées dans le cas des fibres Si-C, du fait de la meilleure organisation de la phase carbonée (visible au MET), il est inattendu de constater que le rapport I_{1350}/I_{1600} est considérablement plus élevé que pour la fibre Si-C-O. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la nature différente des phases

carbonées et en particulier de l'environnement des unités structurales de carbone et de leur interaction, avec l'oxycarbure dans un cas, ou le SiC et les USB voisins dans l'autre cas.

Il a été établi par d'autres auteurs que la fibre Si-C-O (Nicalon NL 202) contient une certaine quantité d'hydrogène [22-24, 36]. De la même façon, la teneur en hydrogène de résidus de PCS a été analysée par RMN en fonction de la température de pyrolyse [6]. Au-delà d'une température de 850°C, la majeure partie de l'hydrogène est associée à la phase carbonée, sous la forme de liaisons C-H à la périphérie des plans polyaromatiques des USB. Des modèles simples ont même été proposés pour décrire la structure des domaines carbonés (le nombre de cycles d'un plan aromatique) à partir du rapport C_{libre}/H, en faisant l'hypothèse que les atomes de bordure des domaines soient saturés par des liaisons C-H [6, 24]. Si ce modèle décrit relativement bien la structure des USB dans la fibre Si-C-O validée par l'observation en MET, il est inapplicable dans le cas des fibres Si-C. En effet la teneur en hydrogène est trop faible dans ces fibres (Hi-Nicalon) et les unités carbonées insuffisamment étendues pour que les atomes de la périphérie de ces dernières soient saturées par l'hydrogène présent. Ainsi, l'existence de liaisons non satisfaites (sous la forme de liaisons pendantes) en bordure des domaines aromatiques, et/ou de liaisons C-C sp^2 ou sp^3 tordues peut être proposée. La fibre Tyranno Lox-E se distingue de la fibre Hi-Nicalon par une teneur en hydrogène nettement plus élevée comme le révèle indirectement l'analyse par diffraction des neutrons. Ceci est à mettre au compte de l'élaboration de ces fibres qui a sans doute été menée à une température HTT largement plus basse que celle de la fibre Hi-Nicalon (voir le chapitre suivant). Dans les carbones pyrolytiques de basses températures, l'hydrogène s'élimine de la céramique à haute température en association avec la condensation des USB entre elles pour former des domaines plus étendus (La) [37]. Il est par conséquent cohérent de trouver au MET une phase carbonée mieux organisée dans la fibre Hi-Nicalon que dans la fibre Tyranno Lox-E.

CHAPITRE DE SYNTHESE

CHAPITRE III

Thermostabilité des fibres Si-C sous atmosphère inerte

CHAPITRE III

Thermostabilité des fibres Si-C sous atmosphère inerte.

Ce chapitre est consacré à l'évaluation de la thermostabilité des fibres Si-C à faible taux d'oxygène préparées au laboratoire (référencées GC) ainsi que celle des fibres d'origine commerciale (Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E). Cette étude porte essentiellement sur l'évolution des propriétés chimiques et structurales des fibres en fonction de la température et de la durée des traitements thermiques (Tp; tp) sous atmosphère inerte.

1 - Traitements thermiques des fibres sous atmosphère inerte

Afin d'évaluer la thermostabilité des fibres, des traitements thermiques ont été effectués à l'aide du dispositif employé pour la pyrolyse des fibres GC, décrit dans le chapitre I.

Les échantillons ont été rapidement portés à la température Tp (30°C.min.$^{-1}$) variant de 900 à 2000°C, pendant des durées comprises entre 15 min. et 10 h, sous argon ou sous azote (P= 10^5 Pa).

2 - Analyses chimiques

2.1 - Analyse des fibres à coeur

La composition chimique mesurée à la microsonde de Castaing, au coeur des fibres à faible taux d'oxygène (fibres GC , Tyranno Lox-E et Hi-Nicalon), est stable jusqu'à Tp = 1600°C, pour les durées et conditions de pyrolyse mentionnées dans les tableaux XII-XIV ci-dessous.

Tp(°C)	Si (% at.)	C (% at.)	O (% at.)
900 (1/4h/Ar)	39,5	57,5	3
1000 (1/4h/Ar)	40	57	3
1200 (1/4h/Ar)	40	57	3
1400 (1/4h/Ar)	39	58	3
1600 (1/4h/Ar)	40	57	3
1600 (1/4h/N_2)	39	58	3
1750 (1h/N_2)	39	59,5	1,5

Tableau XII : Analyse chimique à coeur (microsonde de Castaing) des fibres GC pyrolysées sous argon ou sous azote (l'hydrogène n'est pas dosé par cette technique).

Tp(°C)	Si (% at.)	C (% at.)	O (% at.)
fibre brute	41,2	58,0	0,8
1200 (1h)	40,7	58,3	1
1400 (1h)	40,9	58,2	0,9
1600 (1h)	40,3	58,8	0,9
1600 (10h)	40,0	58,9	1,1
1800 (1h)	41,0	58,1	0,9
2000 (1h)	39,6	60,1	0,3

Tableau XIII : Analyse chimique à coeur (microsonde de Castaing) des fibres Hi-Nicalon pyrolysées sous argon (l'hydrogène n'est pas dosé par cette technique).

Tp (°C)	Si (% at.)	C (% at.)	O (% at.)	Ti (% at.)
Fibre brute	35,9	56,9	6,2	0,9
1000	34,3	59,0	5,9	0,9
1100	35,6	57,5	6,0	0,9
1200	35,1	58,2	5,8	0,9
1300	35,1	58,3	5,8	0,8
1400	34,4	58,8	6,0	0,9
1500	34,9	58,7	5,5	0,9
1600 (coeur)	33,7	60,2	5,3	0,9
1600 (bord	37,7	58,1	3,3	0,9

Tableau XIV : Analyse chimique à coeur (microsonde de Castaing) des fibres Tyranno Lox-E pyrolysées sous argon (l'hydrogène n'est pas dosé par cette technique).

Pour Tp = 1600°C et tp = 1h sous argon, la fibre Tyranno Lox-E fait apparaître à sa surface une couche d'environ 1µm d'épaisseur et de nature différente du coeur. Une analyse de cette couche externe à la microsonde de Castaing révèle en effet une nette diminution de sa concentration en oxygène.

La fibre Hi-Nicalon a été traitée à des températures atteignant Tp = 2000°C sans que des modifications chimiques importantes à coeur n'interviennent. Pour Tp = 2000°C la teneur en oxygène, bien que faible à l'origine, chute de façon importante à coeur et la concentration en silicium décroît légèrement (le rapport x_c/x_{Si} passe de 1,36 à 1,4).

2.2 - Analyse de la surface des fibres

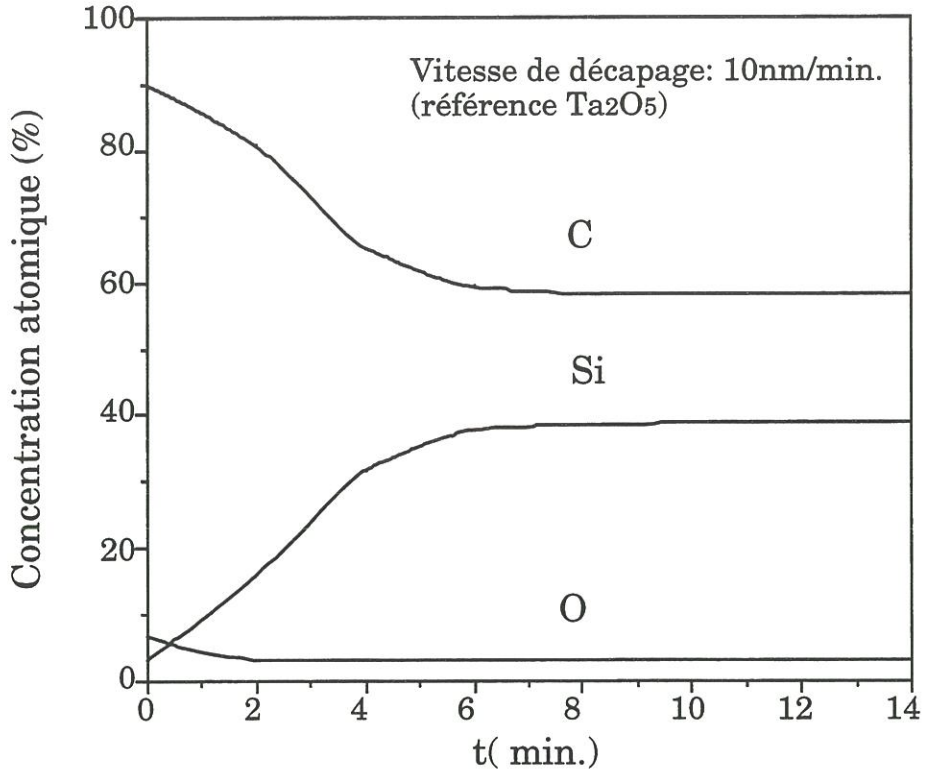
Les profils de composition chimique des fibres traitées, tracés à partir de leur surface ont été établis par microsonde à spectrométrie d'électrons Auger couplée à un décapage ionique (fig. 20-22).

Les fibres GC sont dépourvues d'une couche de surface enrichie en oxygène, contrairement aux deux autres fibres. Une fine couche de carbone apparaît en surface pour Tp = 1400°C et continue à croître avec Tp et tp (fig. 7b et 20). Elle est d'environ 50 nm (référence Ta_2O_5) pour Tp = 1600°C et tp = 15 min., que les fibres soient traitées indifféremment sous azote ou sous argon. La composition de la fibre sous cette couche est stable et approximativement conforme à celle mesurée à coeur par la microsonde de Castaing. Lorsqu'elles sont pyrolysées sous azote à 1600°C, les fibres GC font apparaître une faible concentration d'azote en surface jusqu'à une profondeur d'environ 100 nm référence Ta_2O_5).

La fibre Hi-Nicalon présente initialement une fine couche riche en oxygène (≈ 5-10 nm d'épaisseur) (fig. 7d). Après traitement à Tp = 1200°C (tp = 1h), cette couche a pratiquement disparu et la composition de la surface est proche de celle au coeur de la fibre (fig. 21). Comme pour la fibre GC, une fine couche enrichie en carbone apparaît pour Tp = 1400°C (tp = 1h) (≈ 10 nm d'épaisseur) et croît avec Tp, puisqu'elle atteint 30 nm pour Tp = 1600°C (tp = 1h), mais aussi avec tp, avec une épaisseur de 70 nm pour Tp = 1600°C et tp = 10h.

La fibre Tyranno Lox- E brute présente elle aussi une couche de surface enrichie en oxygène d'environ 10 nm d'épaisseur (fig. 7c). Le profil de concentration évolue peu après un traitement d'une heure à Tp = 1200°C (fig. 22). Par contre, à partir de Tp = 1300°C, la concentration en oxygène chute considérablement sur une profondeur au moins égale à l'épaisseur analysée. Pour Tp = 1400°C, la teneur en oxygène est pratiquement nulle, et la proportion de silicium diminue progressivement du coeur vers la surface, sur une épaisseur d'environ 100 nm.

(a)



(b)

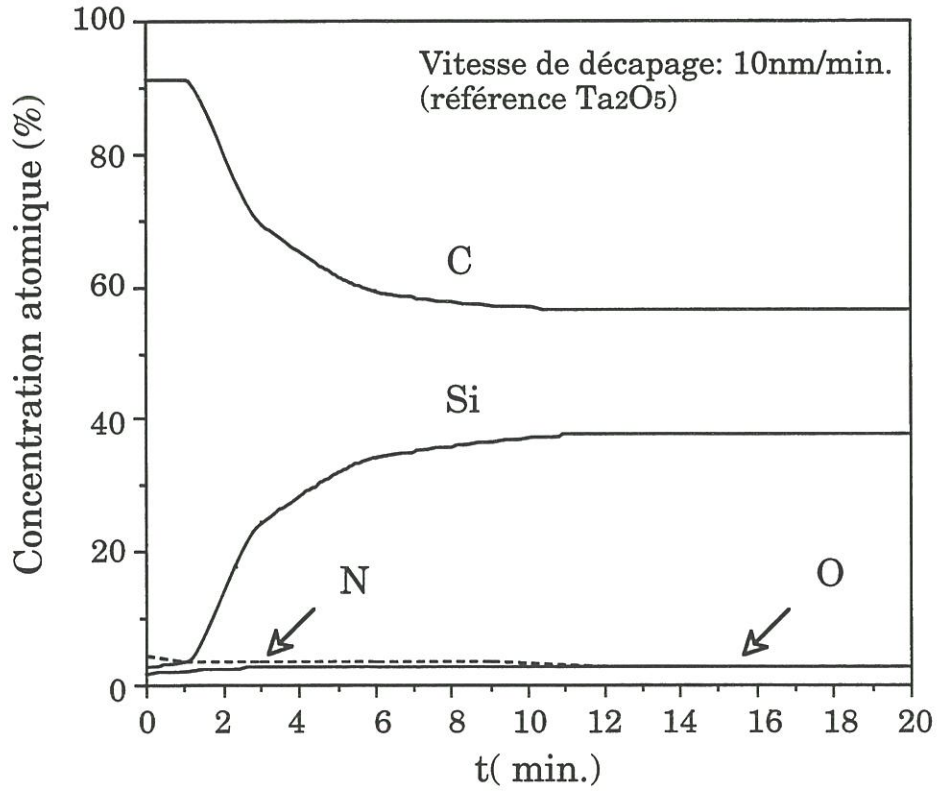
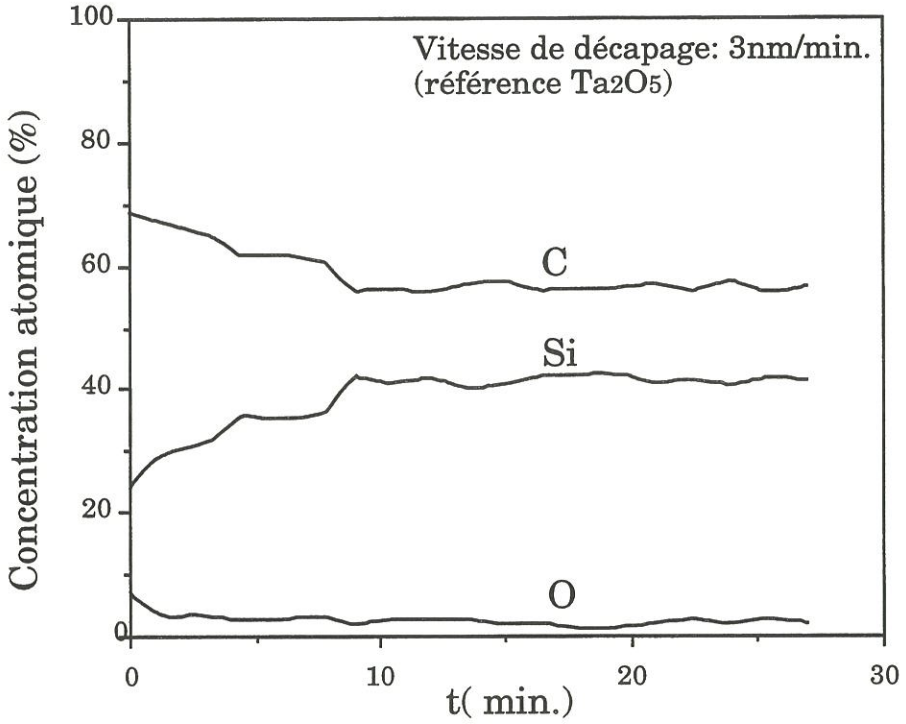


Fig. 20: Analyses par SEA du profil de concentration en profondeur à partir de la surface des fibres GC traitées à 1600°C (a) sous argon et (b) sous azote.

(a)



(b)

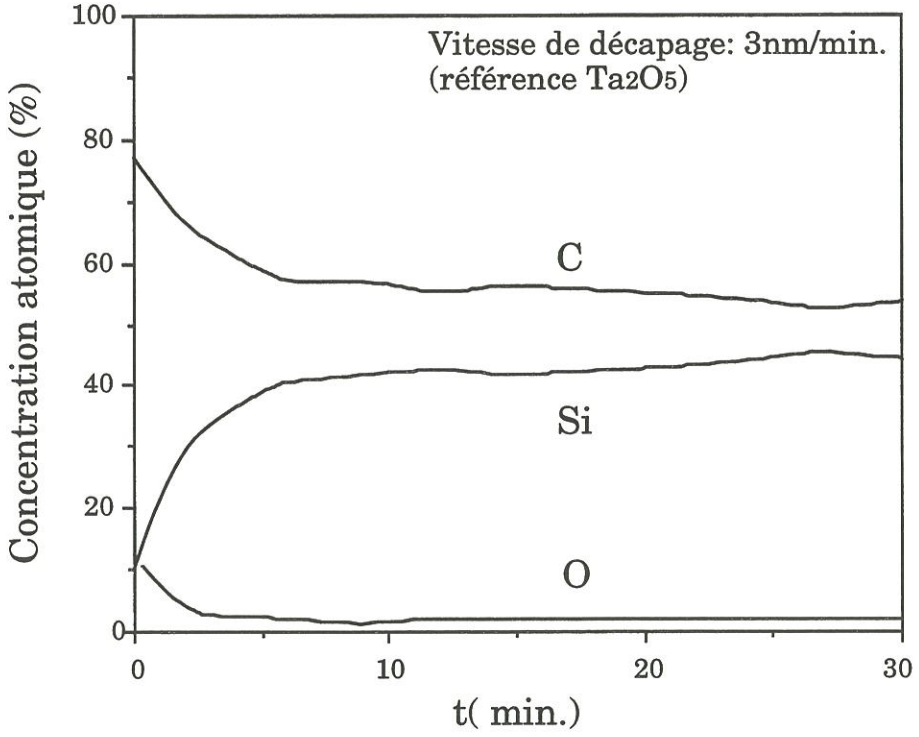
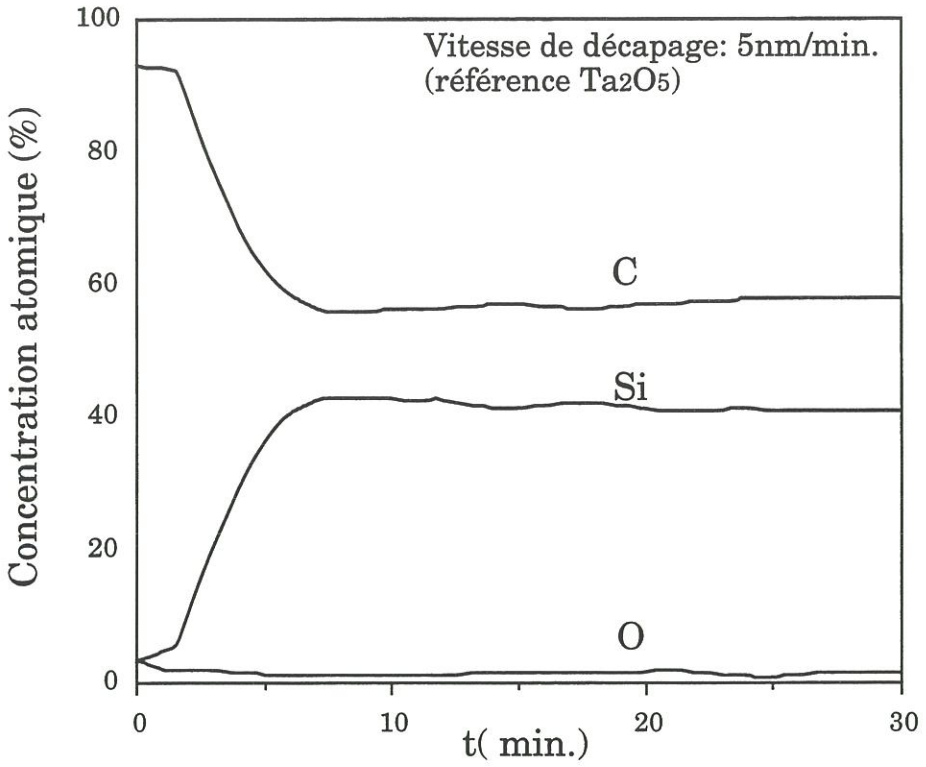


Fig. 21a: Analyses par SEA du profil de concentration en profondeur à partir de la surface des fibres Hi-Nicalon traitées 1h sous argon. (a) Tp=1200°C et (b) Tp=1400°C.

(c)



(d)

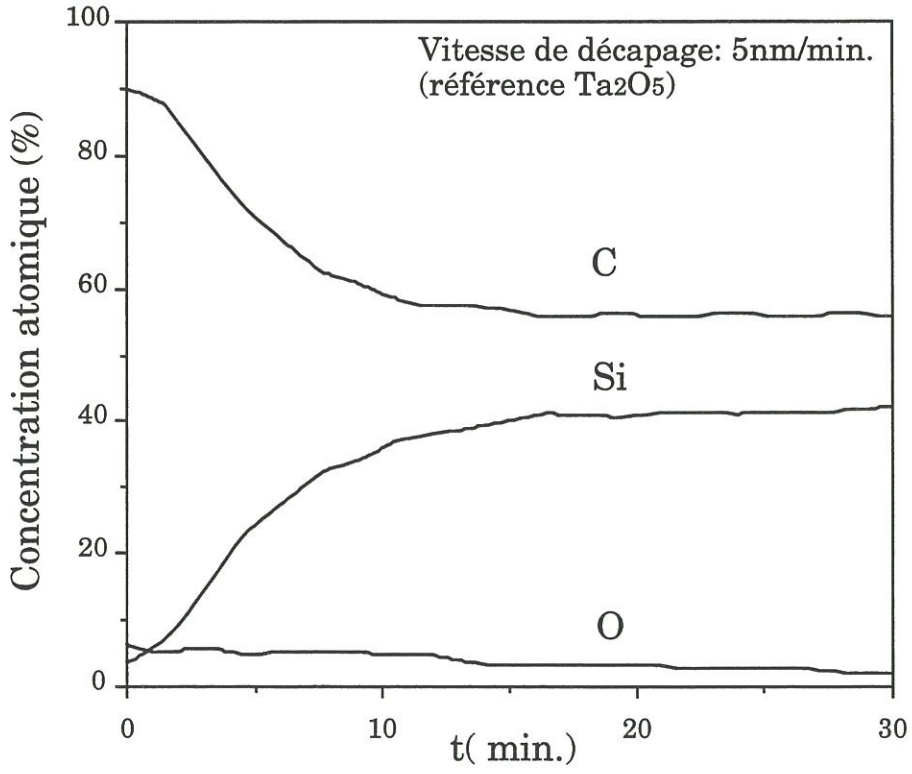


Fig. 21b: Analyses par SEA du profil de concentration en profondeur à partir de la surface des fibres Hi-Nicalon traitées à 1600°C sous argon. (c) tp=1h et (d) tp=10h.

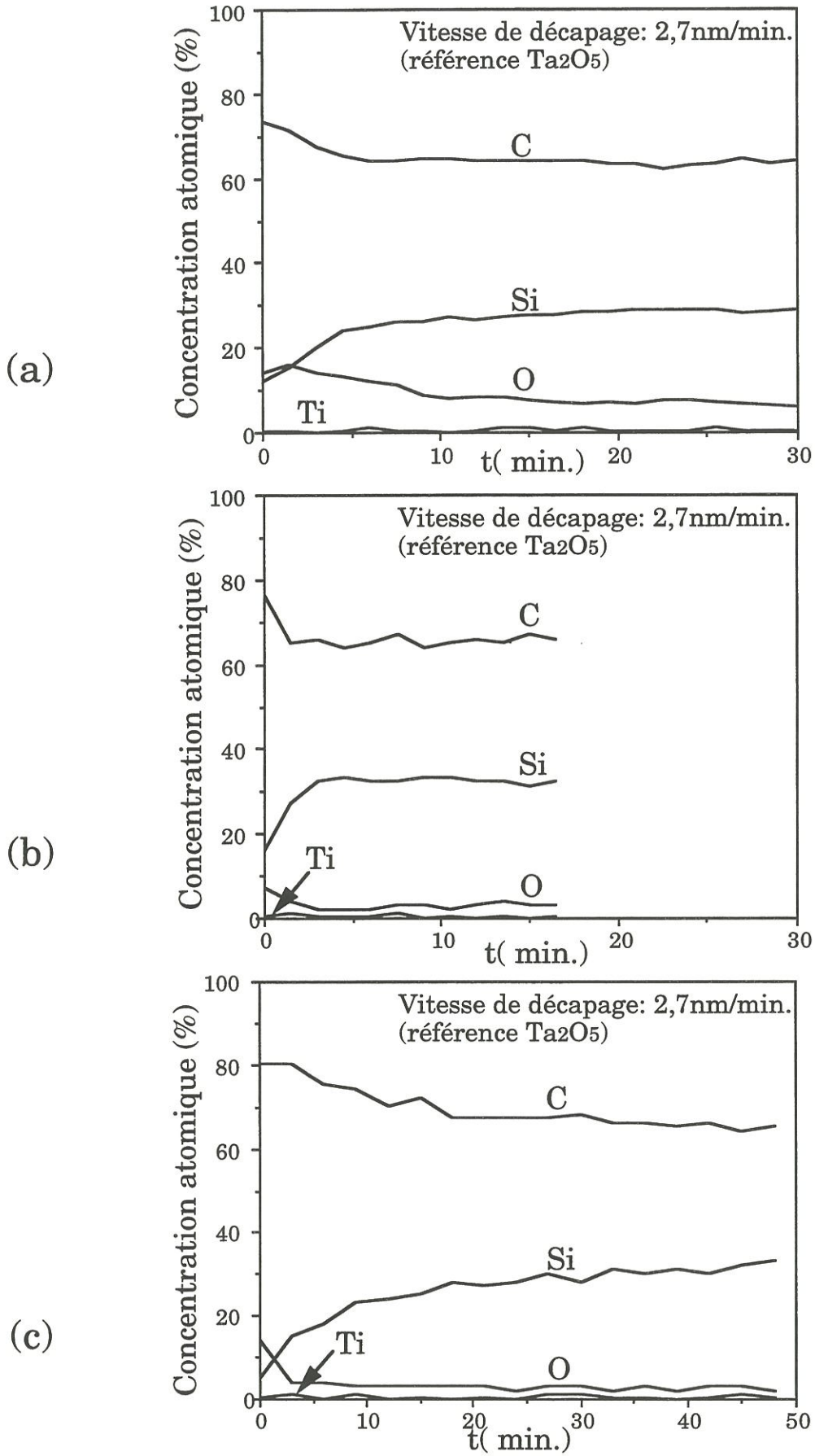


Fig. 22: Analyses par SEA du profil de concentration en profondeur à partir de la surface des fibres Tyranno Lox-E traitées 1h sous argon. (a) Tp=1200°C, (b) Tp=1300°C et (c) Tp=1400°C.

3 - Analyses morphologiques et structurales

3.1 - Analyses morphologiques par MEB

Les fibres GC et Hi-Nicalon n'évoluent pas au point de vue morphologique jusqu'à Tp = 1600°C pour tp respectivement égal à 15 min. et 1h (fig. 23). Leur surface reste lisse et les faciès de rupture montrent une microtexture à coeur apparemment aussi fine que celle des fibres traitées à une température inférieure.

Après traitement à 1750°C, la morphologie de la fibre GC évolue de façon importante (fig. 23). Le faciès de rupture fait nettement apparaître une microtexture à coeur très granuleuse correspondant à un matériau très cristallisé.

Pour Tp =1600°C et tp = 10h, la fibre Hi- Nicalon possède également une texture à coeur plus granuleuse qu'à l'état initial (fig. 24). L'observation de la surface de ces fibres montre en outre la présence de petits cristaux. A des températures supérieures (Tp = 1800-2000°C) la cristallisation apparemment plus importante, donne lieu à une texture de plus en plus irrégulière à coeur et en surface, avec des cristaux de plus en plus gros.

La morphologie de la fibre Tyranno Lox-E évolue à partir de températures inférieures à celles décrites plus haut. A partir de Tp = 1300°C, la surface de la fibre se couvre de nombreux petits cristaux dont la taille augmente rapidement avec Tp (fig. 25). Parallèlement, la microtexture de la fibre à coeur dénote déjà un état de cristallisation avancé qui s'accentue à plus haute température.

3.2 - Évolution structurale

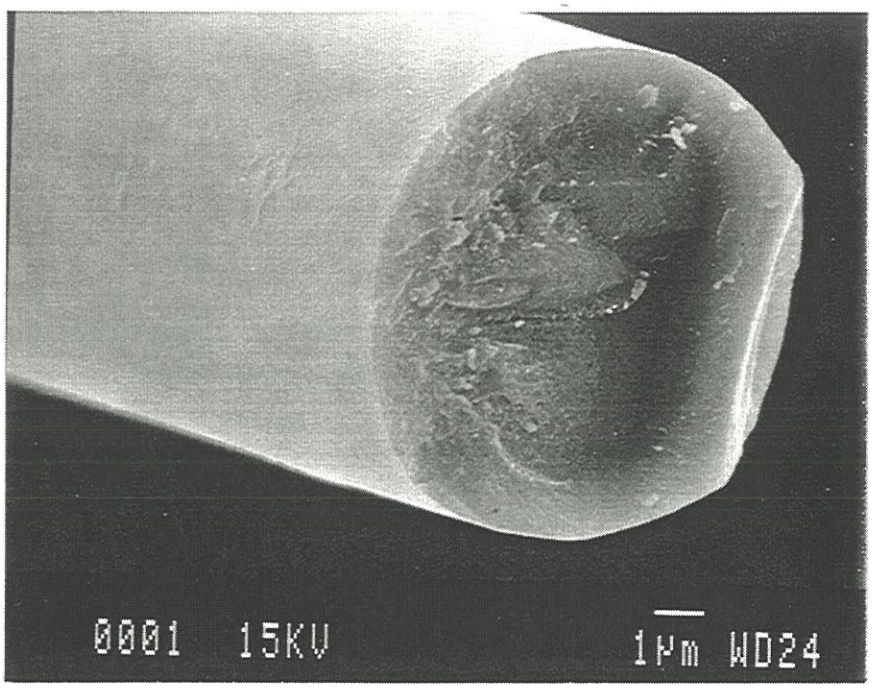
3.2.1- Analyses par microscopie électronique en transmission

La fibre GC

Tp = 1200°C

Après un traitement de 15 min à 1200°C sous argon, la fibre GC fait apparaître sur les clichés en fond noir du SiC_{111} de petits cristaux d'une taille moyenne d'environ 3-4 nm (fig. 26) (tableau XV). Les micrographies en franges de

(a)



(b)

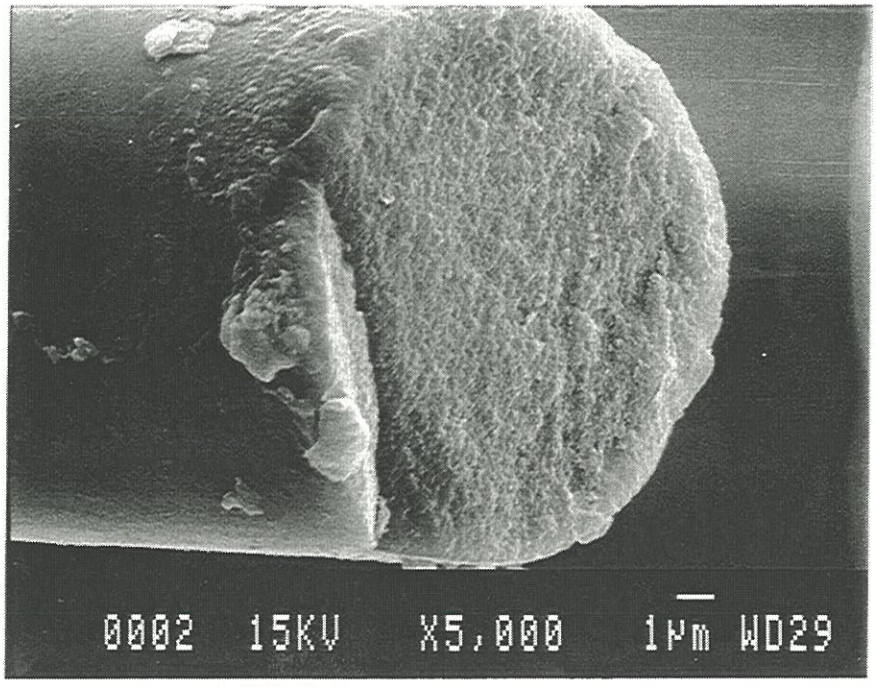
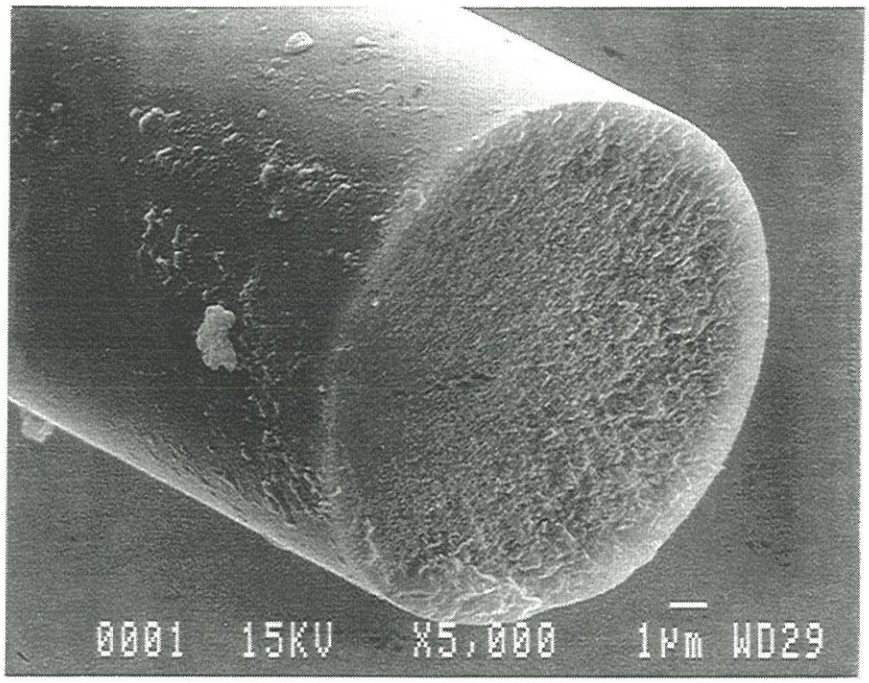


Fig. 23: Faciès de rupture de fibres GC traitées sous azote 15 min. à Tp=1600°C (a) et 1h à Tp=1750°C et testées à température ambiante.

(a)



(b)

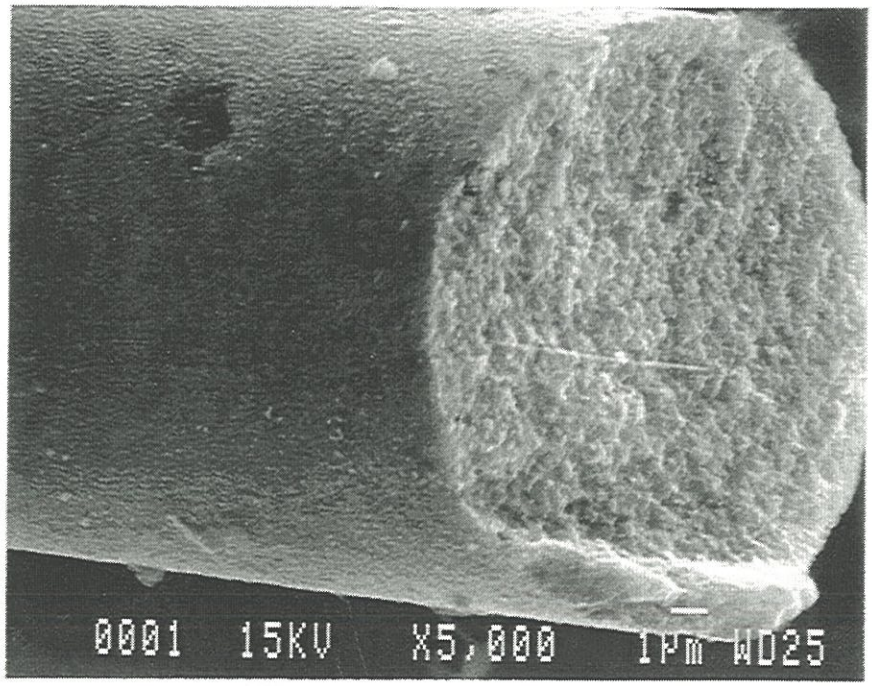
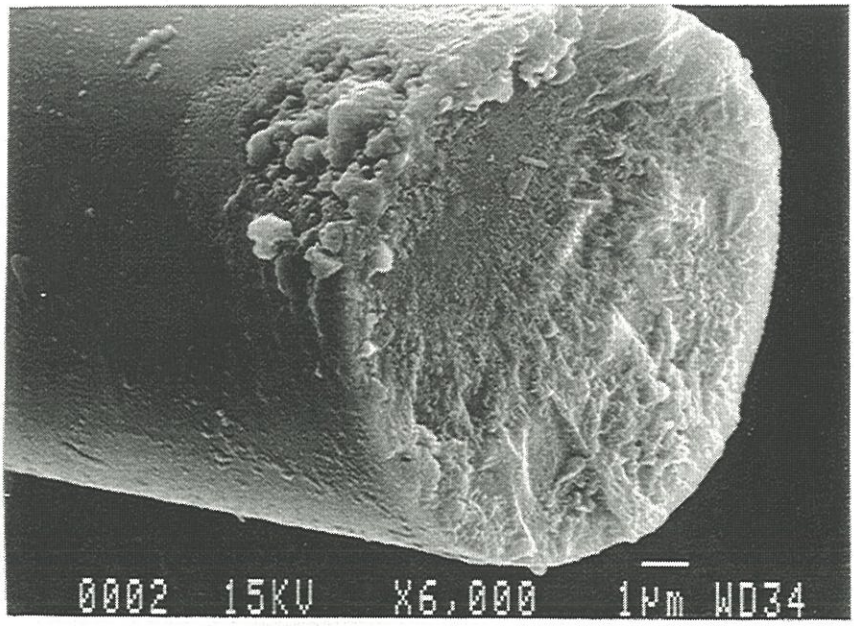
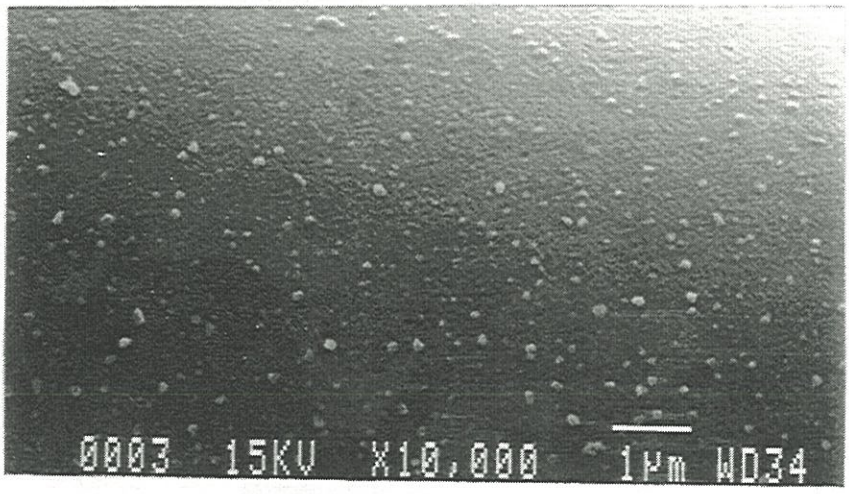


Fig. 24: Faciès de rupture de fibres Hi-Nicalon traitées sous argon 10h à Tp=1600°C (a) et 1h à Tp=2000°C (b), testées à température ambiante.

(a)



(b)



(c)

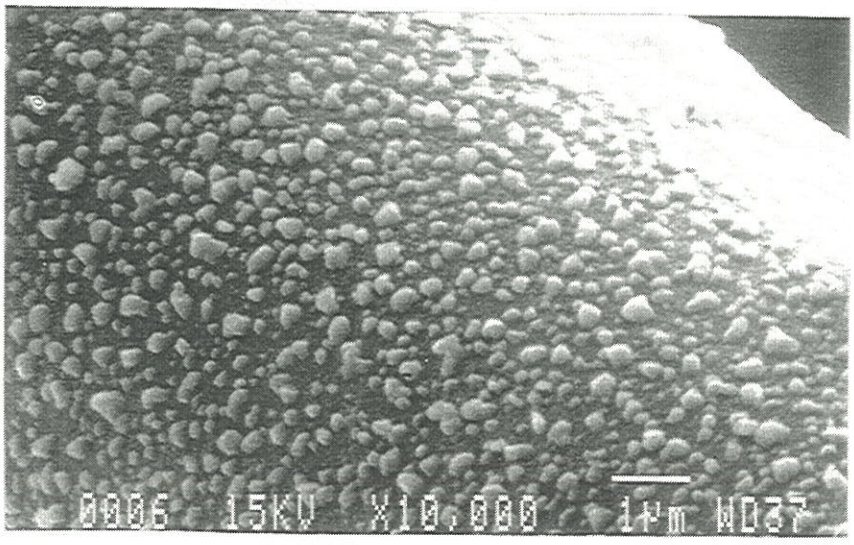


Fig. 25: Fibres Tyranno Lox-E traitées sous argon 1h à Tp=1300°C (a) et (b) et Tp=1400°C (c).

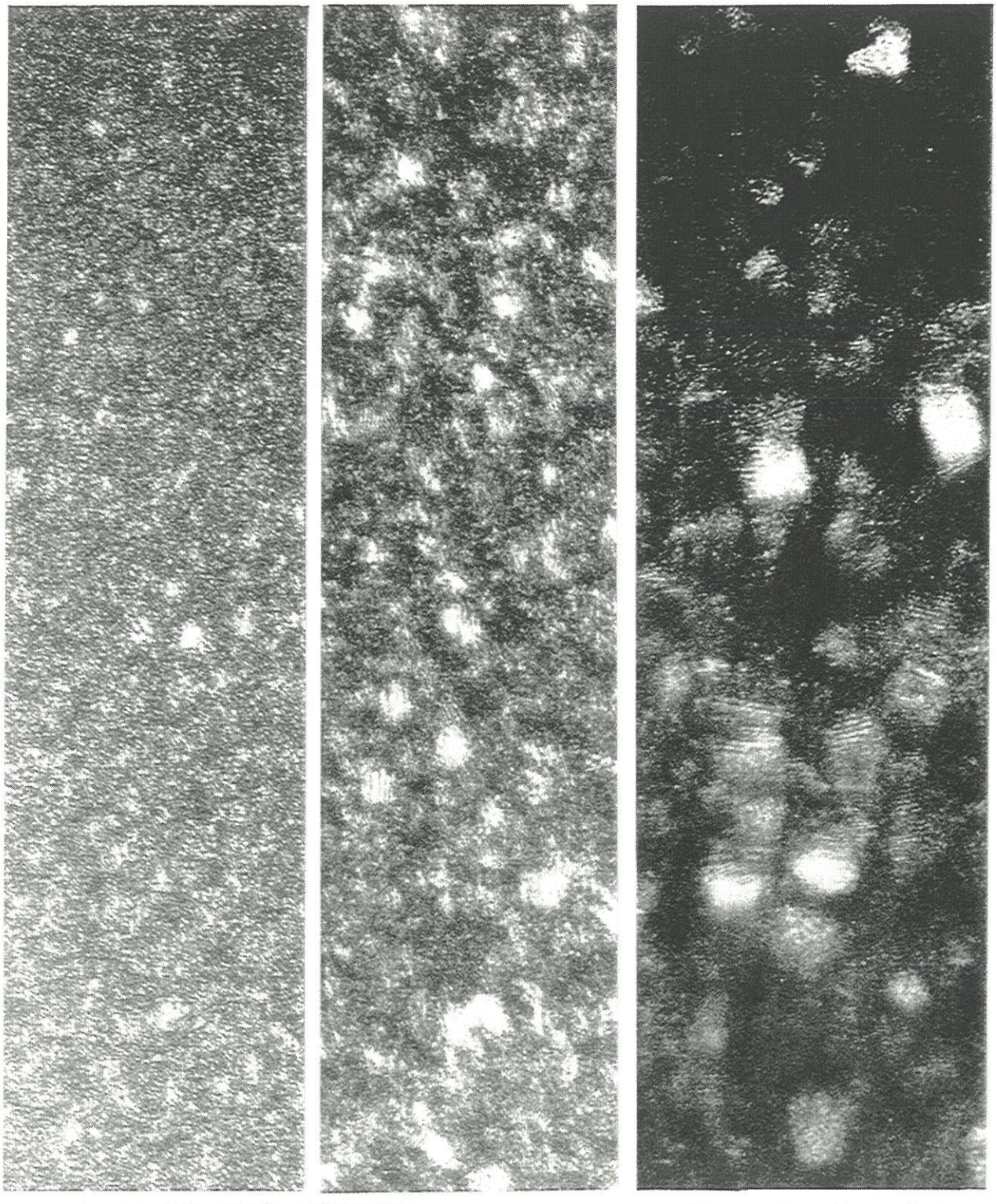


Fig. 26: Image MET en fond noir du SiC-111 de la fibre GC traitée sous argon pendant tp=15min. à Tp=1200°C (a),Tp=1400°C (b) et Tp=1600°C (c)

réseau du coeur des fibres montrent la présence de carbone libre organisé sous forme d'empilements turbostratiques de 2 à 3 couches aromatiques (fig. 27).

Tp =1400°C

La fibre GC1400 est décrite au chapitre I. Une organisation à la fois de la phase carbonée et du SiC_{β} (cristallisation) de la fibre est observable pour Tp évoluant de 1200°C à 1400°C (fig. 26 et 9) (tableau XV).

Tp = 1600°C

La taille des cristaux de SiC continue à croître après traitement à Tp = 1600°C (tableau XV). Elle atteint en moyenne 8-10 nm sur les clichés en fond noir (fig. 26). Une réorganisation de la phase carbonée est mise en évidence par l'observation des fibres en franges de réseau (fig. 28) : les domaines carbonés sont apparemment plus étendus (La) et observés parfois sous la forme coques polygonales.

Fibre GC / Ar (tp=15 min.)	**$d(SiC)_{max}$(nm)**	**La(nm)**	**N**
Tp = 1200°C	6	2 - 3	4 - 6
Tp = 1400°C	10	3 - 5	4 - 6
Tp = 1600°C	25	4 - 8	4 - 8

Tableau XV : Caractéristiques structurales déterminées par MET des fibres de type GC en fonction de la température de pyrolyse Tp

La fibre Hi-Nicalon (d'après [38])

Tp = 1400°C

Une augmentation modérée de la taille des grains de SiC est visible sur les clichés en fond noir du SiC_{111} (tableau XVI). La taille de grains atteint au maximum 18-25 nm (fig. 29). Le cliché de diffraction à aire sélectionnée montre en outre des anneaux relatifs au SiC_{β} plus ponctués, cohérents avec un état de cristallisation plus avancé (fig. 30). Le cliché SAD traduit un effet de défauts d'empilement des plans 111 ou éventuellement de polytypisme.

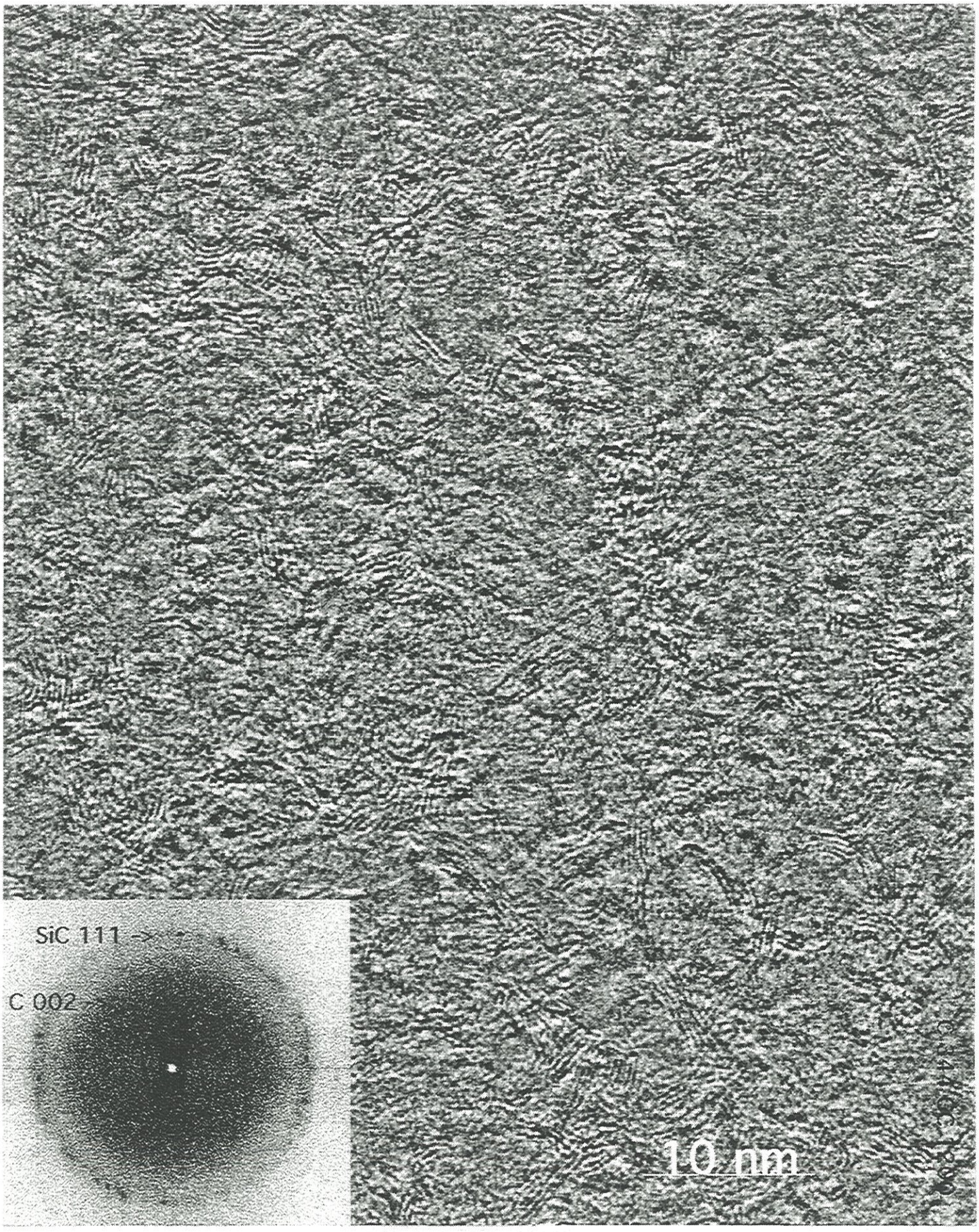


Fig. 27: Image MET en franges de réseau de la fibre GC traitée 15 min. à Tp=1200°C. Insert: cliché SAD calculé à partir de l'image.

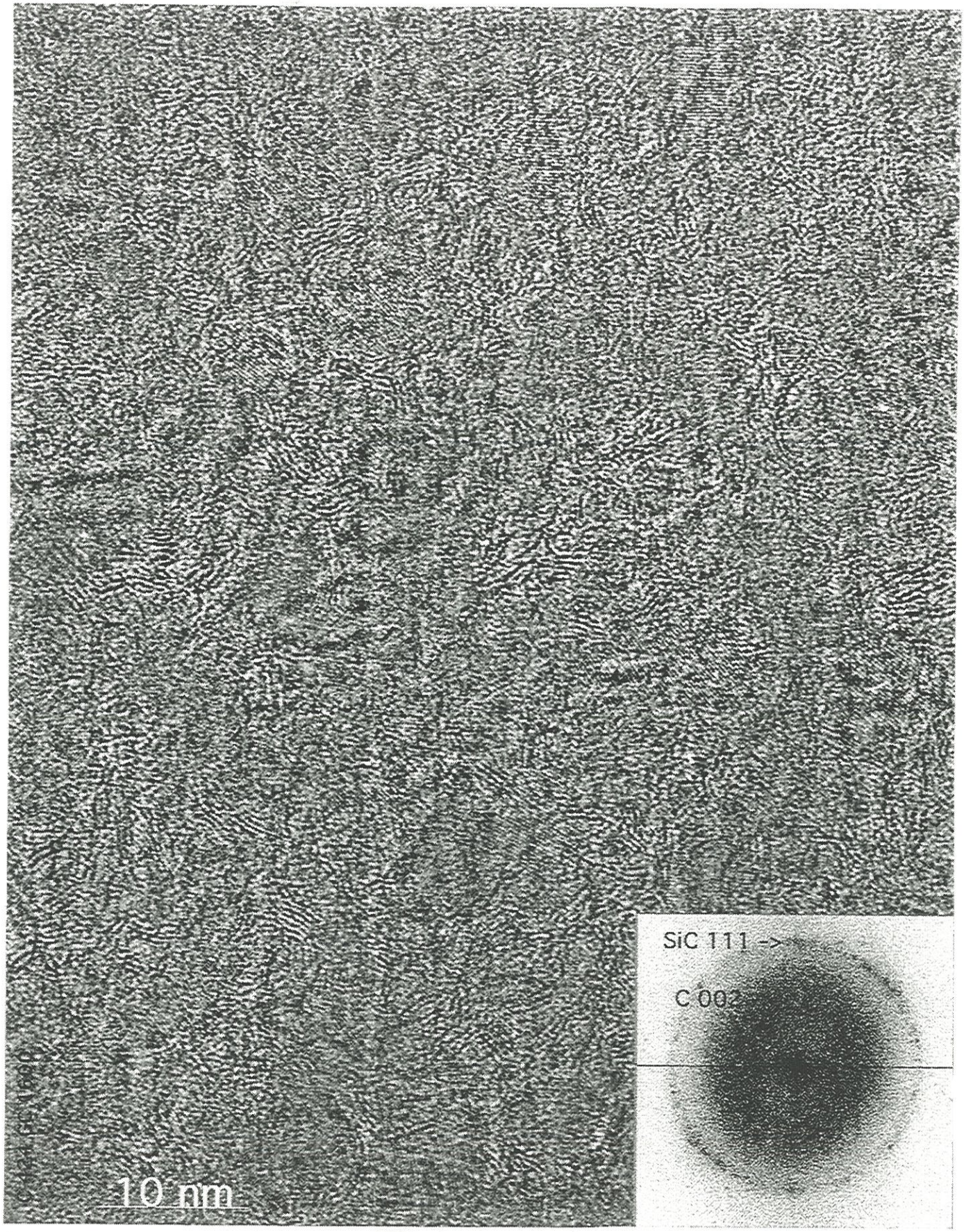
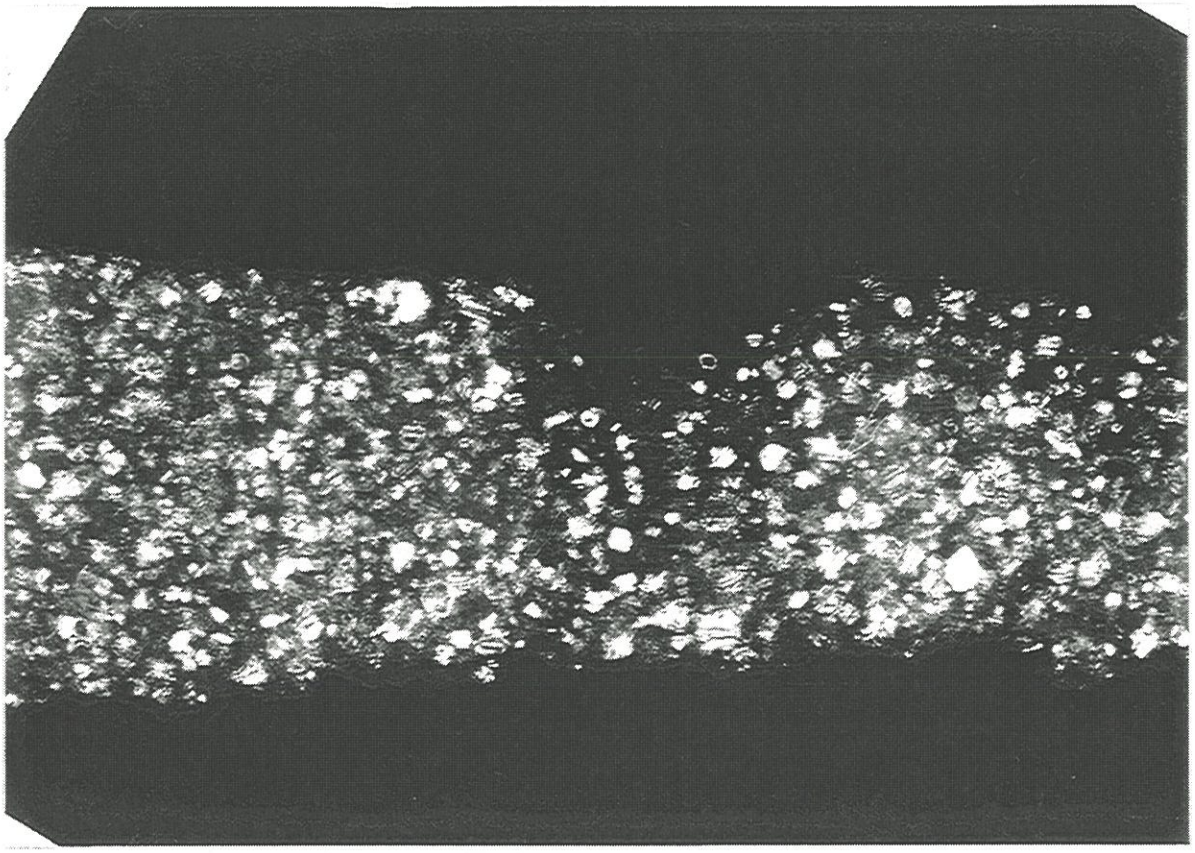
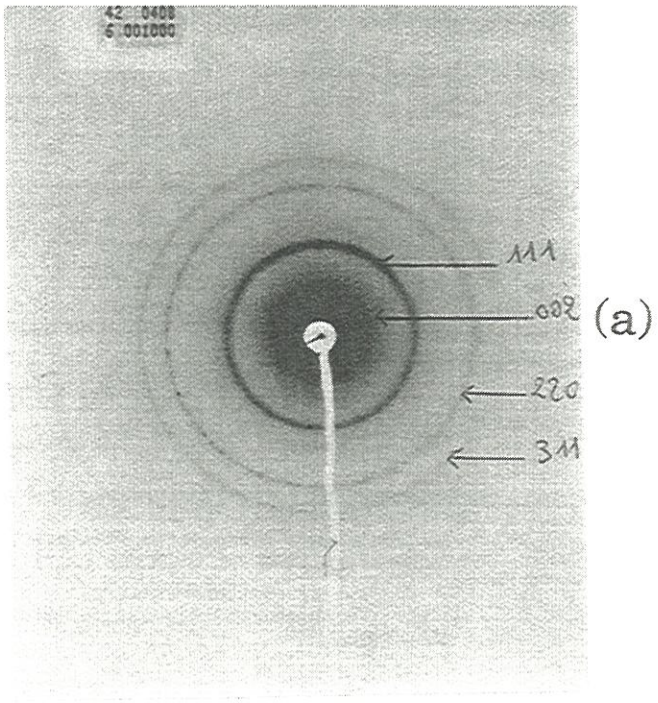


Fig. 28: Image MET en franges de réseau de la fibre GC traitée 15 min. à Tp=1600°C. Insert: cliché SAD calculé à partir de l'image.

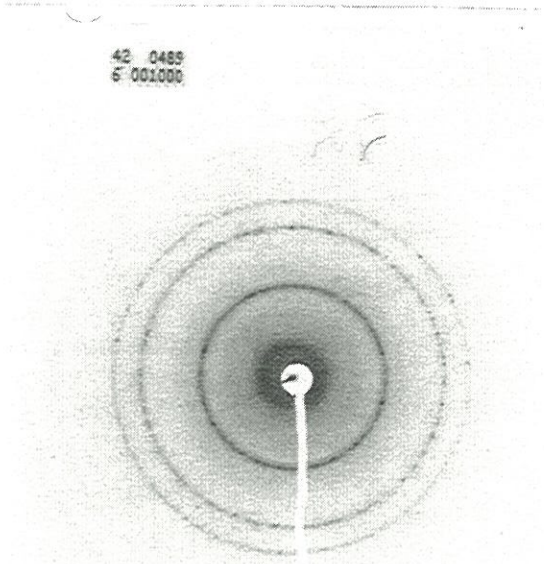


100 nm

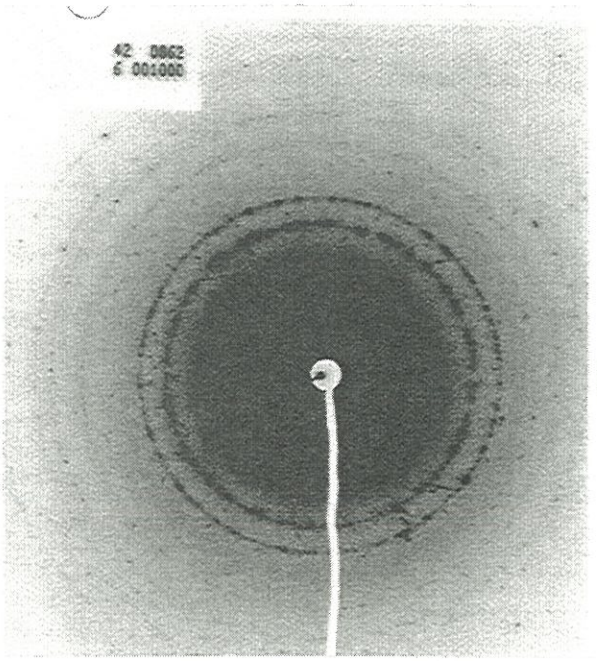
Fig. 29: Image MET en fond noir du SiC-111
de la fibre Hi-Nicalon traité 1h à Tp=1400°C.



(a)



(b)



(c)

Fig. 30: Clichés SAD de la fibre Hi-Nicalon brute (a), traitée 1h à Tp=1400°C (b) et traitée 1h à Tp=1600°C (c).

La présence de cristaux de SiC accolés est également plus fréquente pour Tp = 1400°C. La phase carbonée est elle aussi mieux organisée que dans la fibre brute. Le nombre de plans aromatiques empilés est comparable à celui de la fibre brute (de N = 5 à 8 au maximum) mais la longueur des domaines est plus importante (La = 3 - 6 nm) (fig. 31). La nanotexture tridimensionnelle de la phase carbonée, sous la forme d'empilements tordus et vraisemblablement partiellement interconnectés entre les grains de SiC est plus évidente pour Tp = 1400°C. Les empilements turbostratiques sont fréquemment disposés à plat à la surface des grains et suivent leur contour.

Tp = 1600°C

La taille des cristaux de SiC a largement cru après traitement à Tp = 1600°C (fig. 32) (tableau XVI). Des grains d'une taille maximale de 50 nm sont observés dans la fibre. Le cliché SAD est très ponctué et traduit plus nettement l'existence de polytypisme de la phase cristallisée SiC (fig. 30). Les cristaux accolés sont de plus en plus fréquents avec existence possible de joints de grains. La phase carbonée est elle aussi apparemment mieux organisée, avec un nombre d'empilements des couches aromatiques plus important (de N = 7 à 12 au maximum) et des domaines plus étendus (La = 5 - 10 nm) (fig. 33).

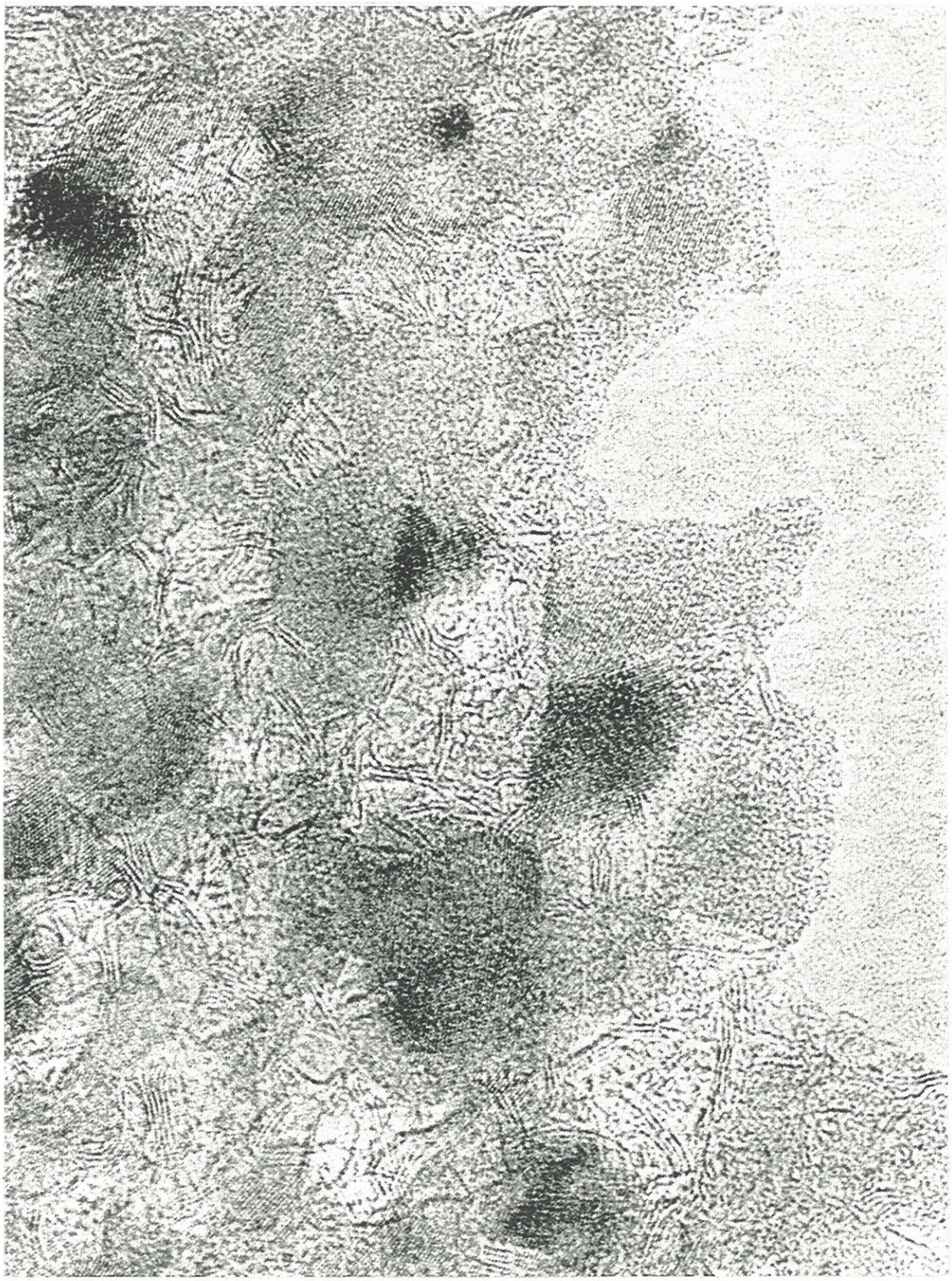
Fibre Hi-Nicalon/Ar (tp=15 min.)	**$d(SiC)_{max}$(nm)**	**La(nm)**	**N**
Brute	17	2 - 3	5 - 8
Tp = 1400°C	25	3 - 6	5 - 8
Tp = 1600°C	50	5 - 10	7 - 12

Tableau XVI : Caractéristiques structurales déterminées par MET des fibres Hi-Nicalon en fonction de la température de pyrolyse Tp [39]

La fibre Tyranno Lox-E (d'après [38])

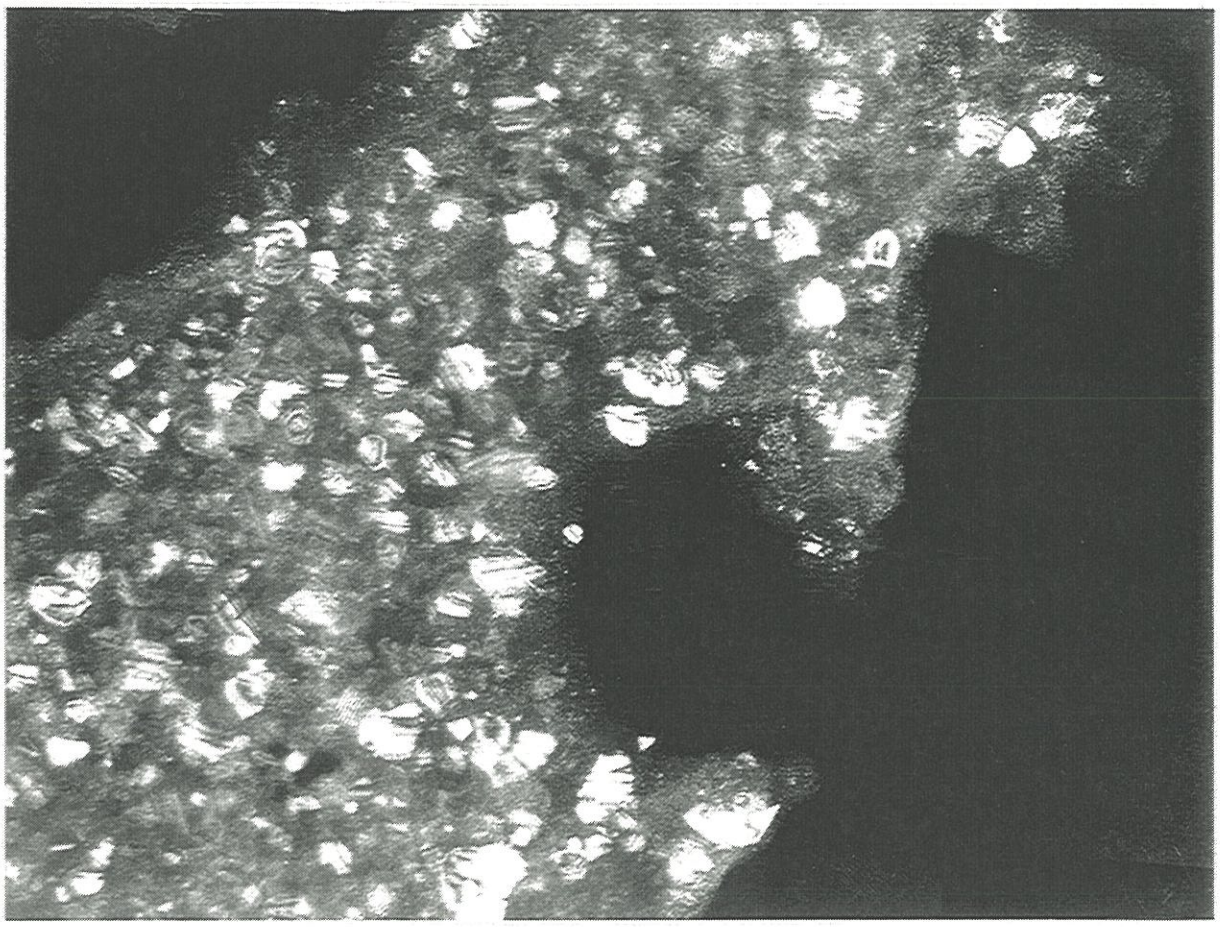
Tp = 1400°C

La taille des grains de SiC est là encore plus importante que dans la fibre brute après traitement à Tp = 1400°C (fig. 34) (tableau XVI). Elle demeure toutefois très inférieure à celle des fibres GC ou Hi-Nicalon traitées à la même température, puisqu'elle n'atteint au maximum qu'environ 15 nm. La phase carbonée qui était



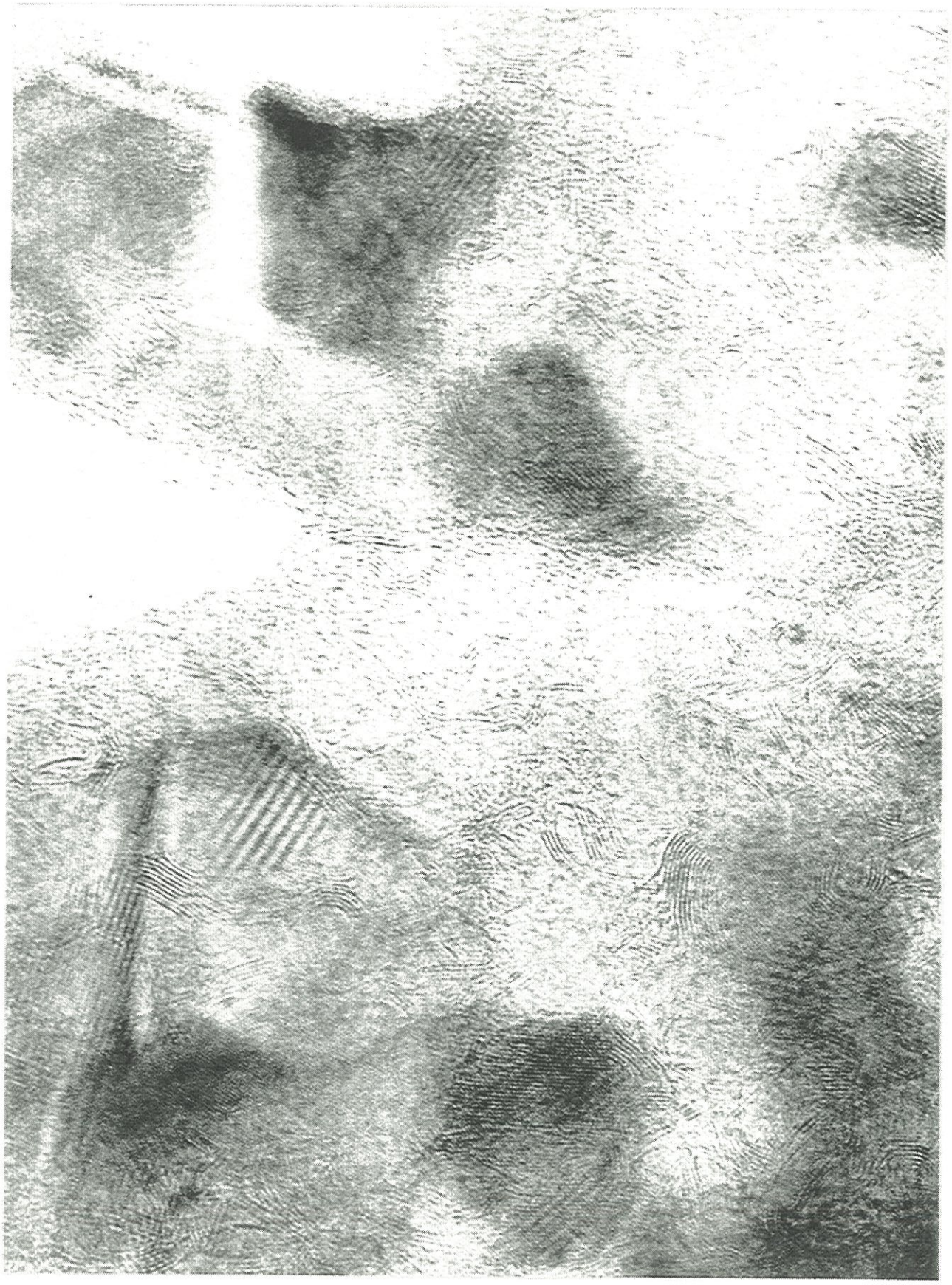
10 nm

Fig. 31: Image MET en franges de réseau de la fibre Hi-Nicalon traitée 1h à Tp=1400°C.



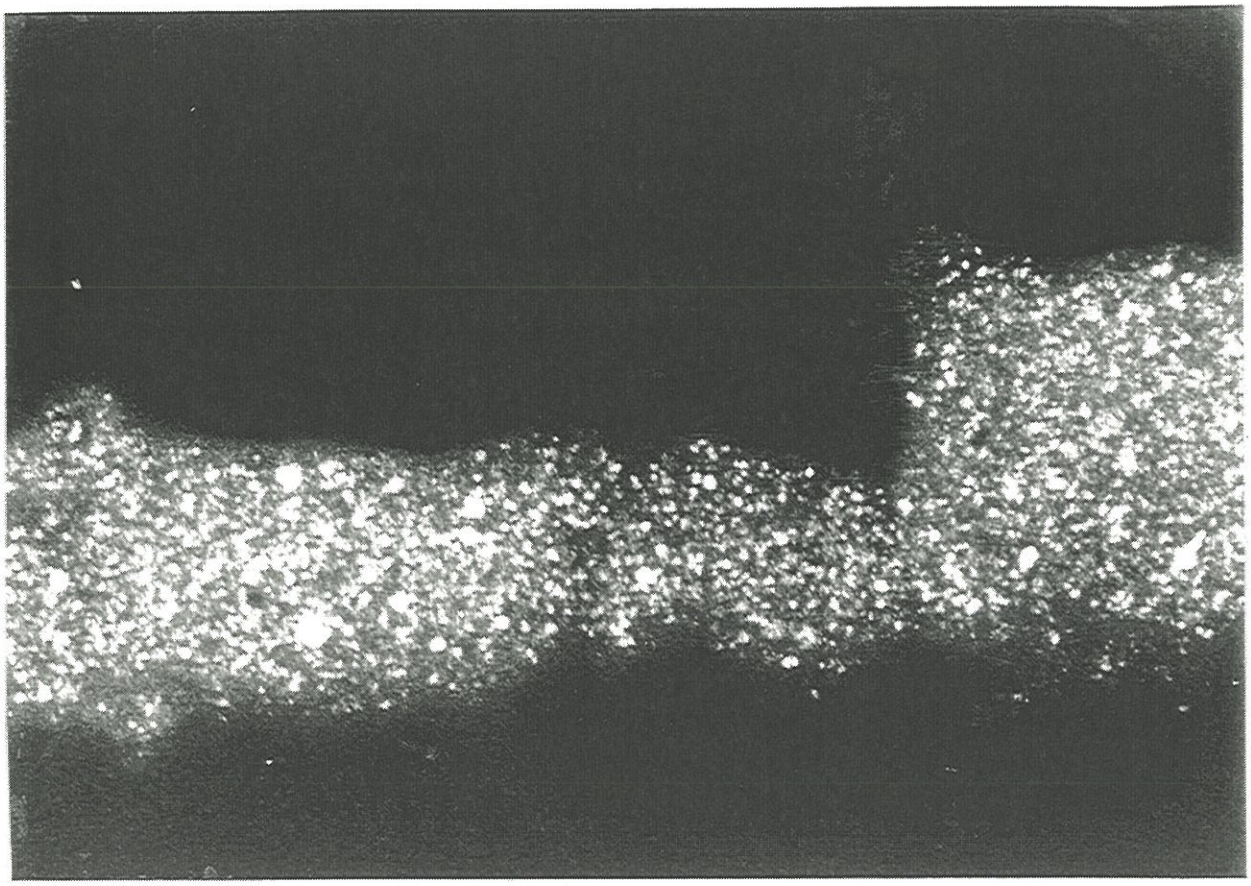
100 nm

Fig. 32: Image MET en fond noir du SiC-111 de la fibre Hi-Nicalon traitée 1h à Tp=1600°C.



10 nm

Fig. 33: Image MET en franges de réseau de la fibre Hi-Nicalon traitée 1h à Tp=1600°C.



100 nm

Fig. 34: Image MET en fond noir du SiC-111 de la fibre Tyranno Lox-E traitée 1h à Tp=1400°C.

peu visible dans la fibre brute du fait de son faible état d'organisation apparaît par Tp = 1400°C mieux structurée et particulièrement abondante (fig. 35). Le nombre de couches aromatiques est voisin de celui de la fibre brute (N = 4 - 5) et les domaines sont apparemment plus étendus (La = 2 - 4 nm) mais demeurent très courbés.

Fibre Tyranno Lox-E/Ar (tp=15 min.)	**$d(SiC)_{max}$(nm)**	**La(nm)**	**N**
Brute	3 - 4	1 - 3	4 - 5
Tp = 1400°C	15	2 - 4	4 - 5

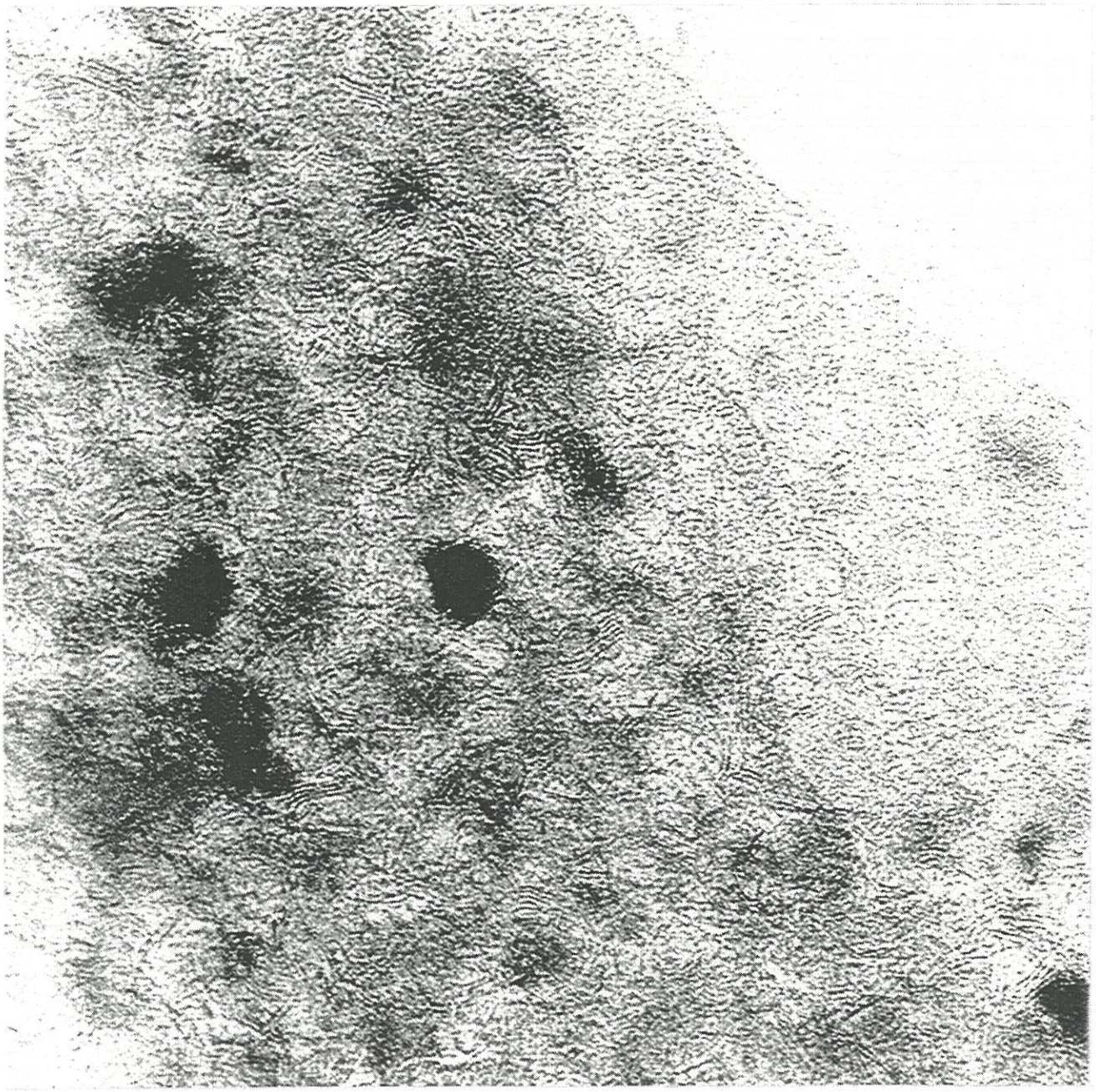
Tableau XVII : Caractéristiques structurales déterminées par MET, des fibres Tyranno Lox-E en fonction de la température de pyrolyse Tp

3.2.2- Analyses par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des fibres recuites à des températures croissantes sont représentées aux fig. 36 à 38. Pour une température d'élaboration inférieure à Tp = 1200°C, les spectres de diffraction de la fibre CG ne font apparaître aucune raie fine caractéristique d'une phase cristallisée. Pour Tp ≥ 1200°C, les raies caractéristiques du SiC_{β} apparaissent sur les spectres des fibres GC. La largeur à mi-hauteur correspondante diminue progressivement avec Tp suggérant une cristallisation du SiC_{β}. La taille moyenne des grains de SiC déterminée par la formule de Sherrer augmente progressivement de Tp = 1200°C à Tp = 1600°C, d'une valeur de 3,5 nm à 6 nm (fig. 39). Au delà de Tp = 1600°C, la taille des grains évolue plus rapidement avec une valeur moyenne de 15 nm à1750°C.

La structure des fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E n'évolue pas d'une manière régulière avec Tp. Aucune modification structurale notable n'est en effet attendue lorsque Tp est en deçà de la température maximale d'élaboration de la fibre.

La taille des cristallites de SiC de la fibre Hi- Nicalon demeure stable jusqu'à Tp = 1200°C. Une croissance n'est détectée qu'à partir de Tp = 1400°C et se poursuit régulièrement jusqu'à Tp = 2000°C. La taille des grains atteint une valeur moyenne de 9 nm pour Tp = 1600°C, et 19 nm pour Tp = 2000°C.



10 nm

Fig. 35: Image MET en franges de réseau de la fibre Tyranno Lox-E traitée 1h à Tp=1400°C.

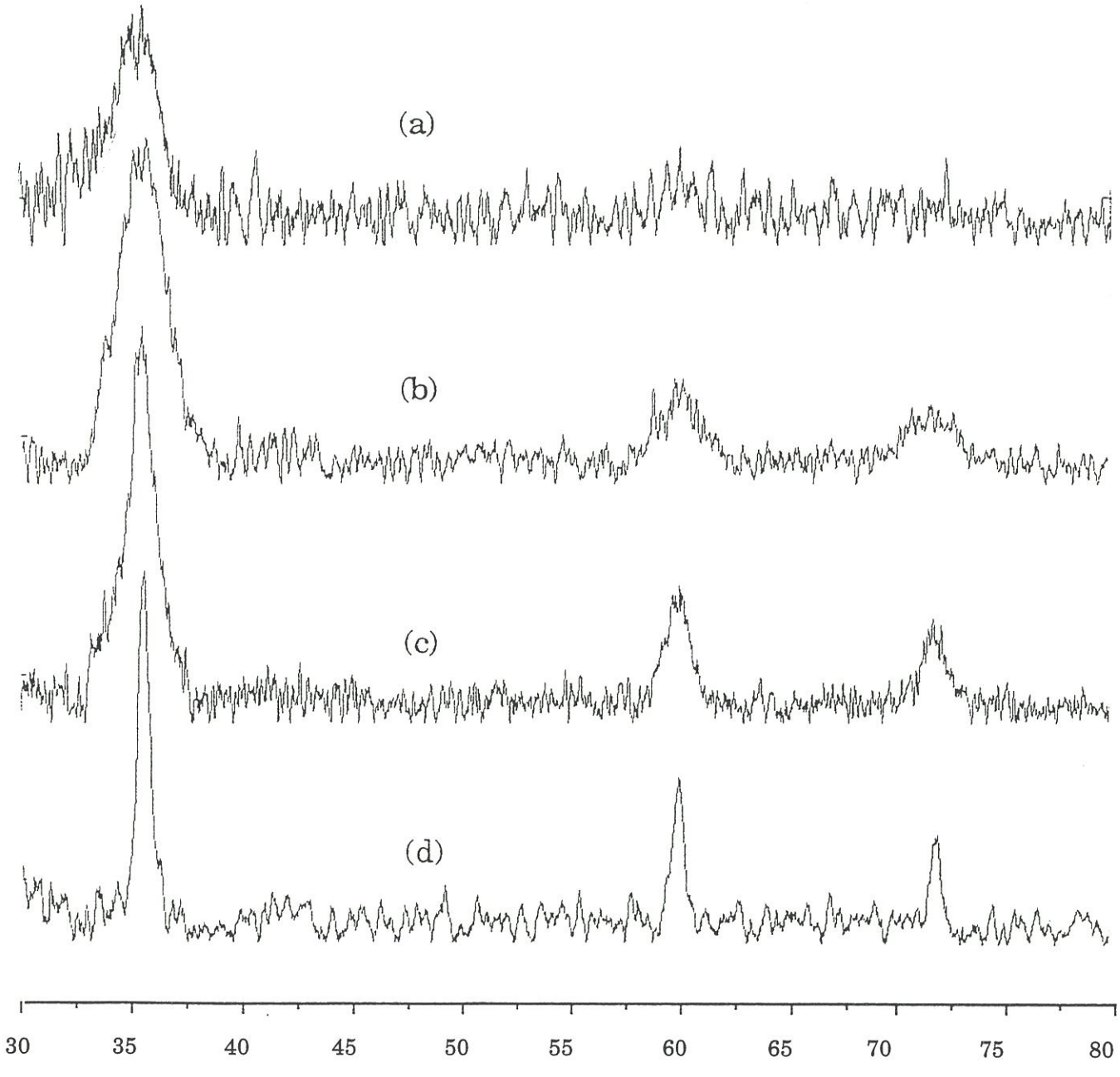


Fig. 36: Spectres DRX des fibres GC en fonction de la température de pyrolyse sous argon (100 kPa). (a) Tp=1200°C; tp=15min., (b) Tp=1400°C; tp=15min., (c) T=1600°C; tp=15min. and (d) Tp=1750°C; tp=1h.

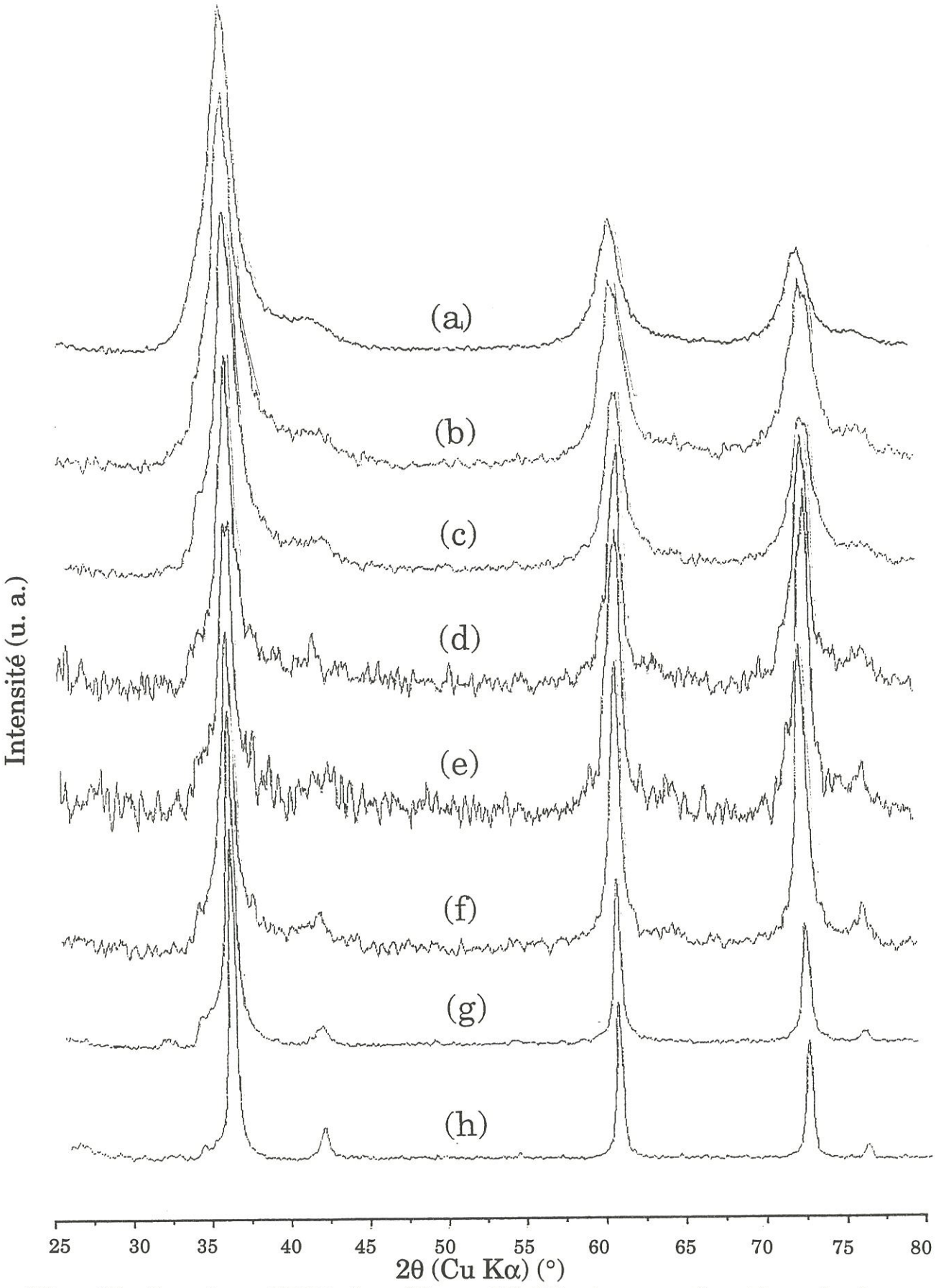


Fig. 37: Spectres DRX des fibres Hi-Nicalon en fonction de la température (Tp) et de la durée (tp) de traitement sous argon (100 kPa). (a) fibre brute (coeur), (b) Tp=1200°C; tp=1h, (c) Tp=1400°C; tp=1h, (d) Tp=1500°C; tp=1h, (e) Tp=1600°C; tp=1h, (f) Tp=1600°C; tp=10h, (g) Tp=1800°C; tp=1h et (h) Tp=2000°C; tp=1h.

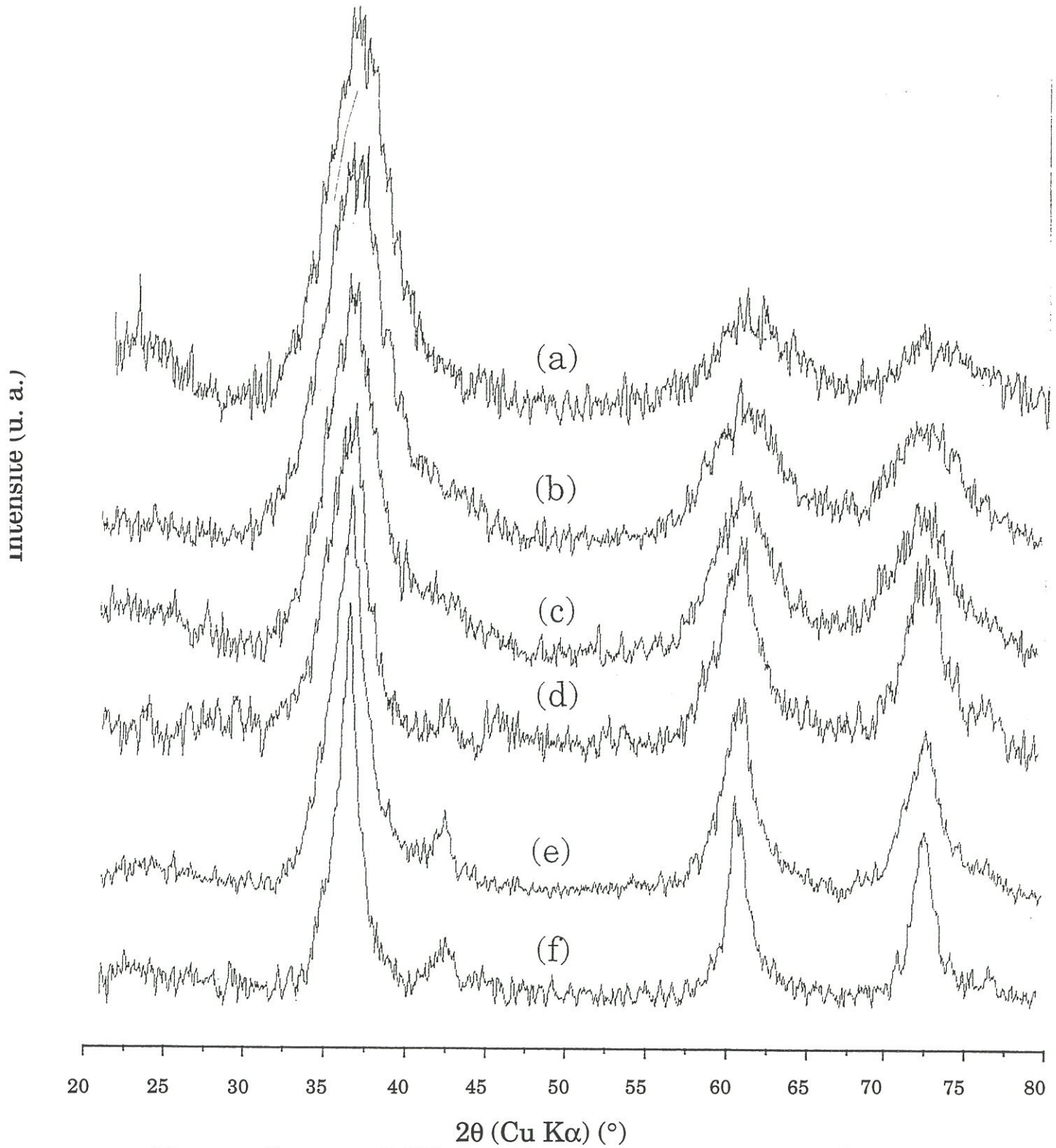


Fig. 38: Spectres DRX des fibres Tyranno Lox-E en fonction de la température de traitement (tp=1h) sous argon (100 kPa). (a) fibre brute, (b) Tp=1100°C, (c) Tp=1200°C, (d) T=1350°C, (e) Tp=1400°C et (f) Tp=1500°C.

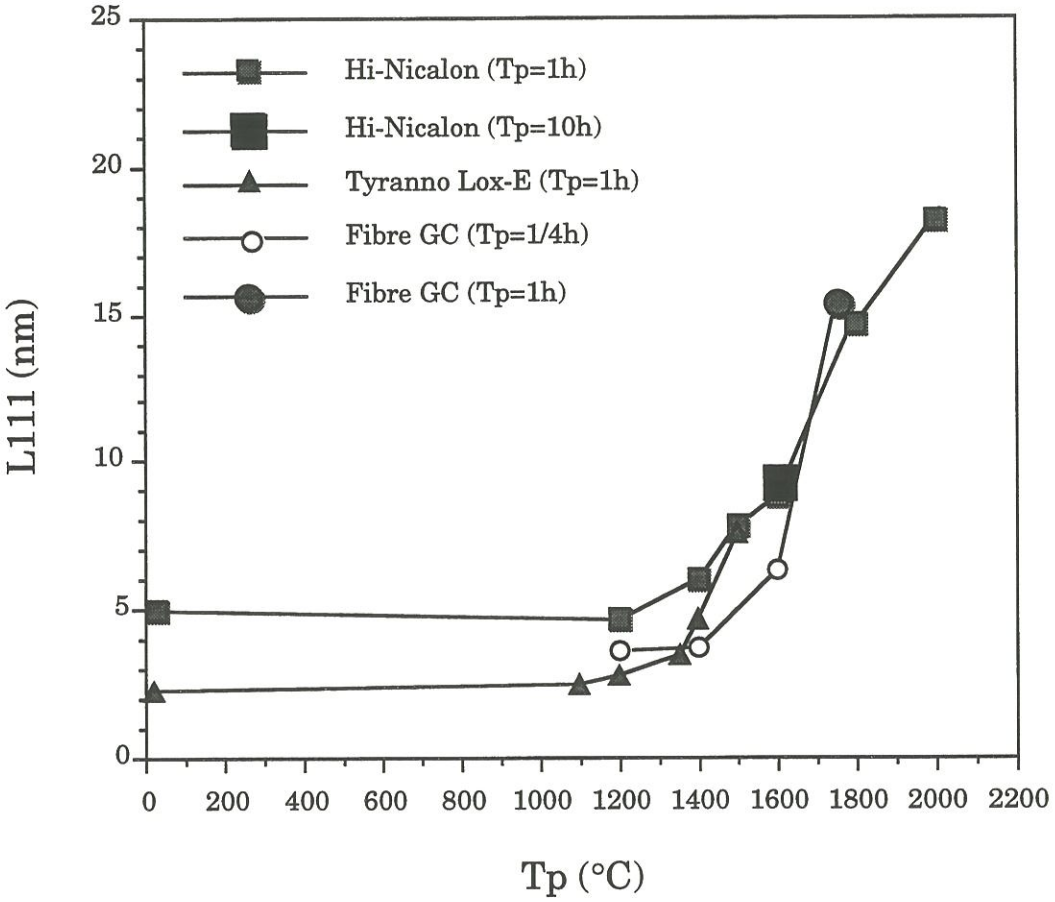


Fig. 39: Taille moyenne apparente des grains de SiCβ dans les fibres céramiques en fonction de la température (Tp) et de la durée (tp) de traitement sous argon (100 kPa).

La cristallisation de la phase SiC_β démarre dés Tp =1200°C dans le cas de la fibre Tyranno LoxE. La croissance des grains est nettement plus activée par l'effet du traitement thermique que dans le cas des fibres Hi-Nicalon. Les grains atteignent 7,5 nm pour Tp = 1500°C.

3.2.3- Analyses par spectroscopie Raman

Des analyses par microspectroscopie Raman ont été effectuées sur les fibres Hi-Nicalon traitées thermiquement afin d'évaluer l'évolution structurale de la fibre et en particulier celle de la phase carbonée (fig. 40).

D'une manière générale, l'analyse du coeur des fibres traitées montre que l'augmentation de Tp et de tp se traduit par (i) une légère diminution de l'intensité relative de la bande à 1350 cm^{-1} par rapport à la bande à 1600 cm^{-1} (fig. 40-41), (ii) une diminution de la largeur à mi-hauteur de ces deux bandes (fig. 40-42) et (iii) une évolution de la forme de la bande à 1600 cm^{-1}, suggérant la séparation d'un doublet. Une analyse de la surface de la fibre traitée 10 h à Tp = 1600°C a également été effectuée, perpendiculairement à l'axe de la fibre. Par rapport au spectre enregistré sur une section droite de la fibre, l'intensité relative de la bande à 1600 cm^{-1} (par rapport à celle à 1350 cm^{-1}) est plus élevée (fig. 40).

A partir de Tp = 1600°C, un pic faible et étroit apparaît à 800 cm^{-1},dont l'intensité augmente avec tp (fig. 40). Il est d'autant plus intense qu'il est enregistré à partir de la surface de la fibre. Comme il est mentionné précédemment, ce pic peut être attribué au SiC_β.

3.2.4- Analyses par RMN du solide

Aucun changement important n'est observé sur les spectres de RMN du solide du ^{29}Si et du ^{13}C relatifs aux fibres traitées (fig. 43-44). Un léger décalage du déplacement chimique du pic large à 130 ppm du spectre du ^{13}C apparaît après traitement thermique de la fibre Hi-Nicalon. D'autre part, l'intensité relative des composantes du triplet à -16, -19 et -23 ppm du spectre du ^{29}Si de la fibre Hi-Nicalon évolue sensiblement après le traitement de recuit. L'intensité du pic à -16 ppm augmente, relativement au deux autres, suggérant une structuration du SiC cristallisé.

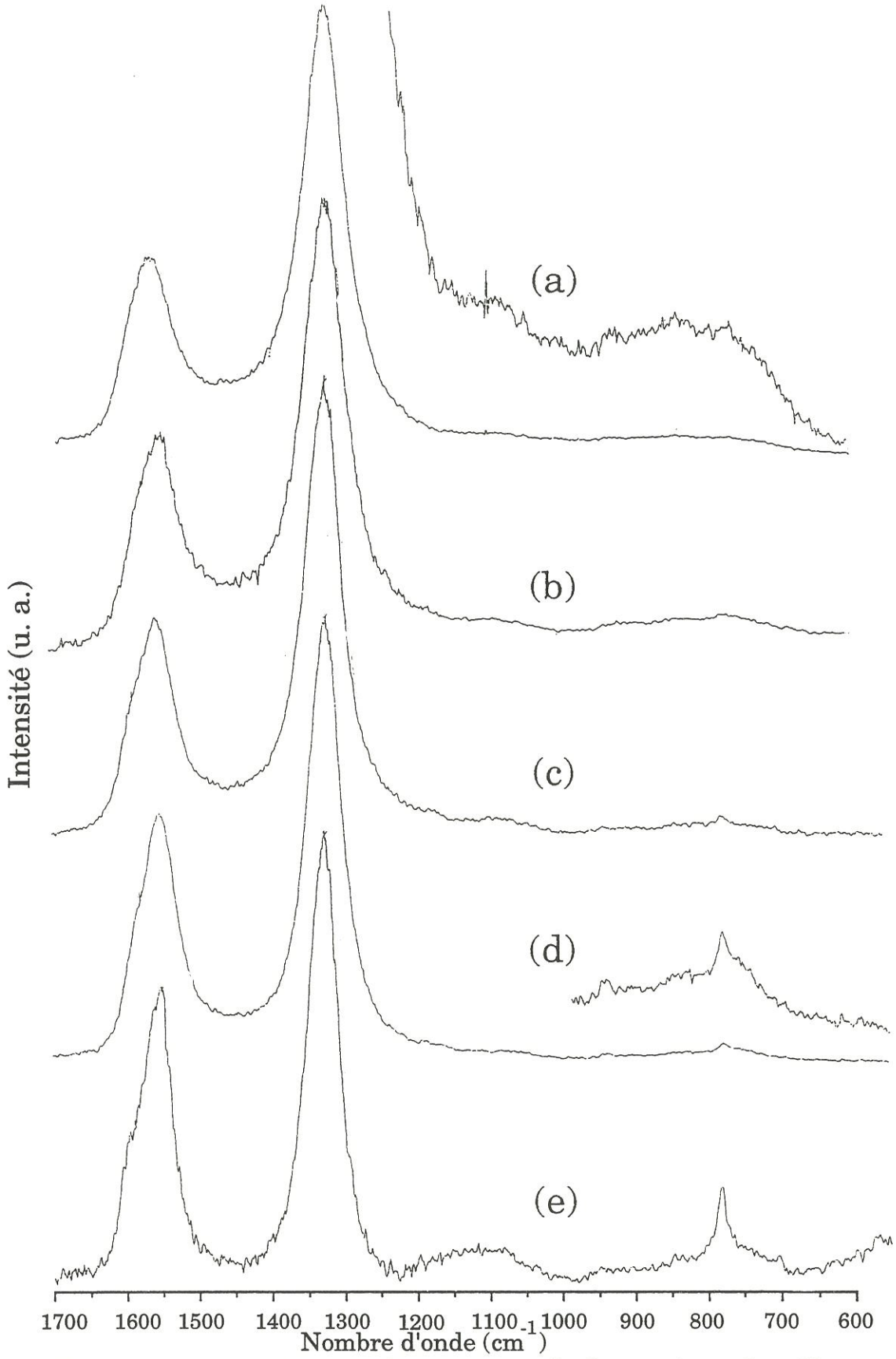


Fig. 40: Spectres micro-Raman du coeur et de la surface des fibres Hi-Nicalon en fonction de la température (Tp) et de la durée (tp) de traitement sous argon (100 kPa). (a) fibre brute (coeur), (b) Tp=1400°C; tp=1h (coeur), (c) Tp=1600°C; tp=1h (coeur), (d) Tp=1600°C; tp=10h (coeur) (e) Tp=1600°C; tp=10h (surface).

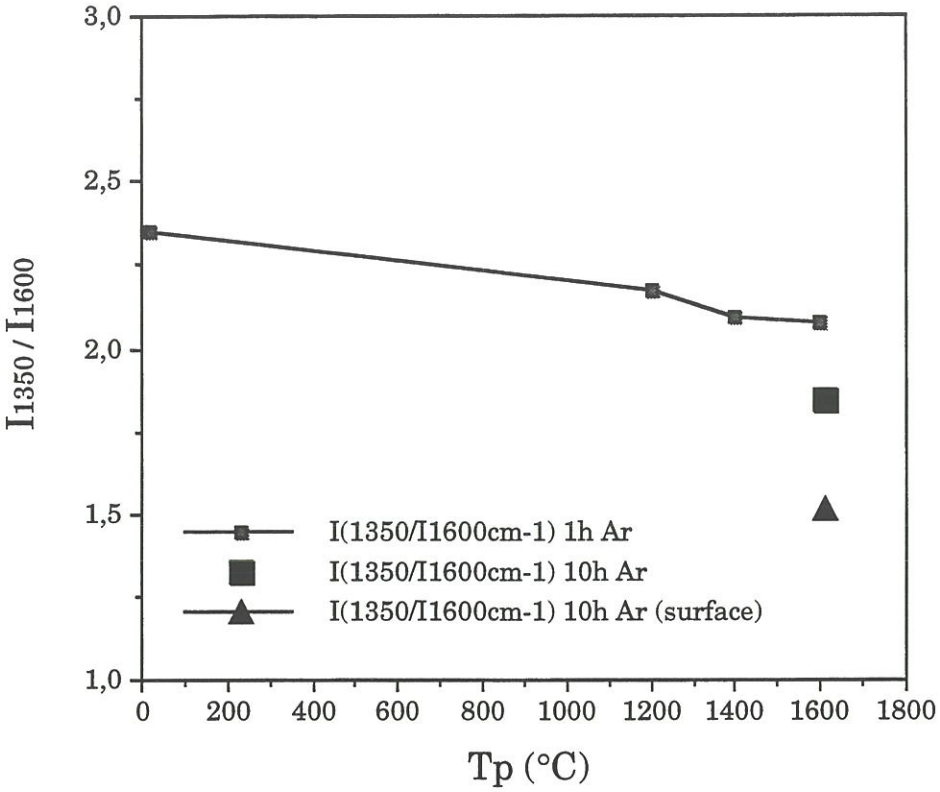


Fig. 41: Intensité relative des bandes Raman à1350 et 1600 cm-1 (I_{1350} / I_{1600}), pour les fibres Hi-Nicalon en fonction de la température de pyrolyse sous argon (100 kPa).

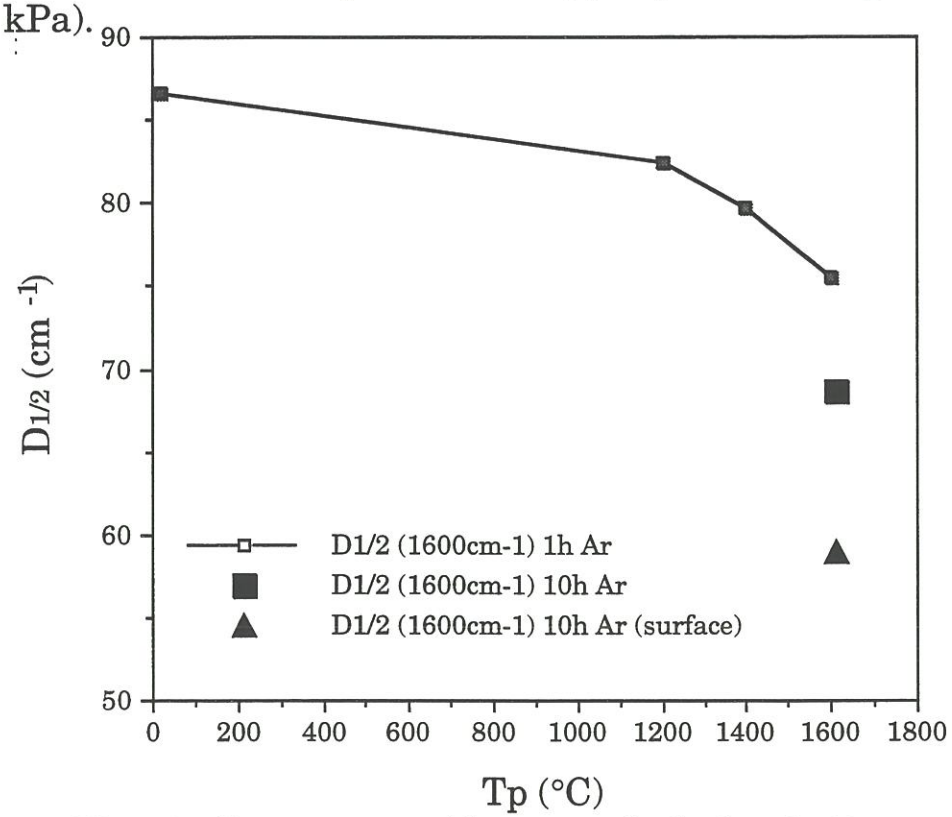


Fig. 42: Largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1600 cm-1, pour les fibres Hi-Nicalon, en fonction de la température de pyrolyse sous argon (100 kPa).

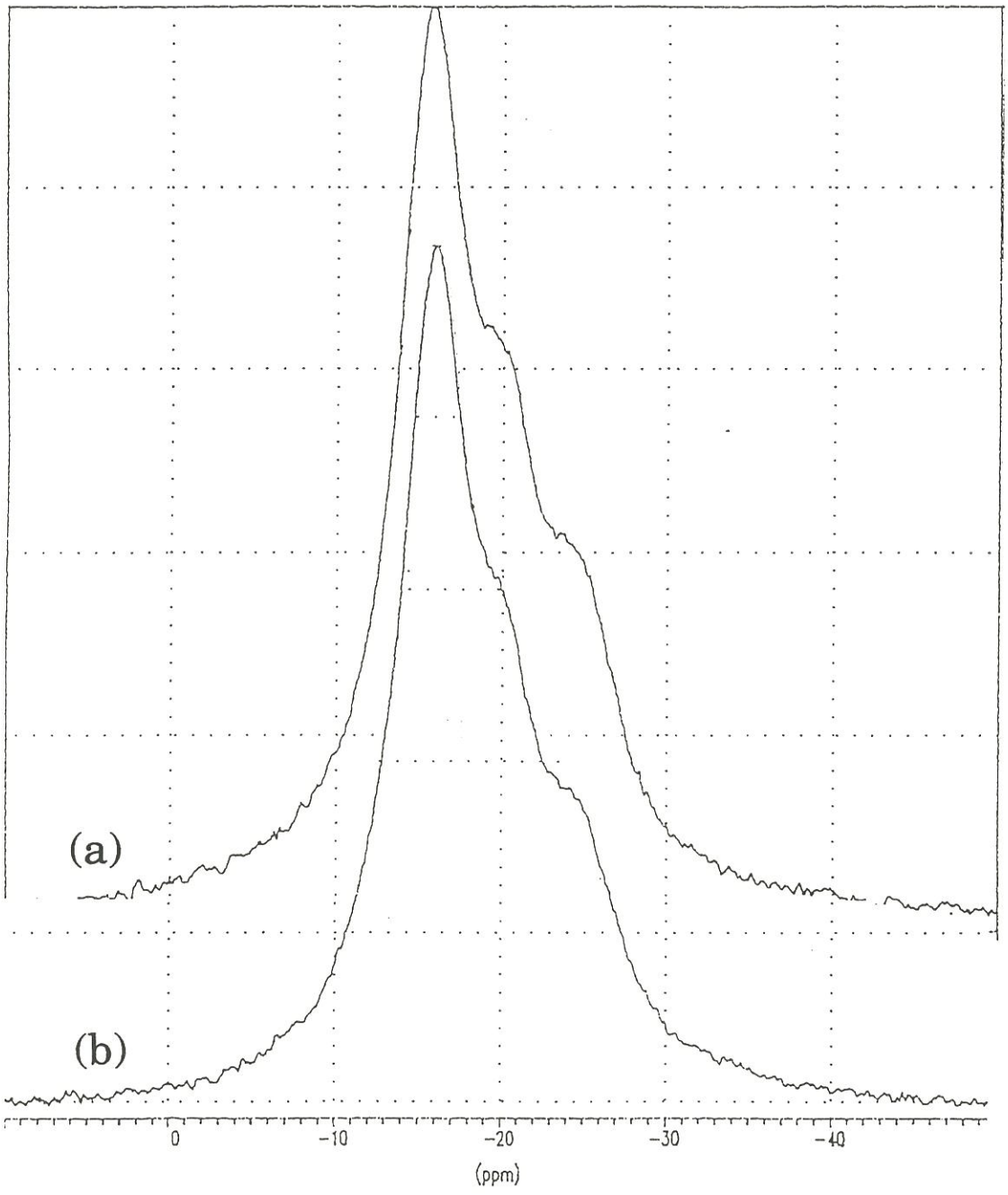


Fig.43: Spectres de RMN du solide du ^{29}Si des fibres Hi-Nicalon brutes (a) et traitées 1h à Tp=1600°C (b).

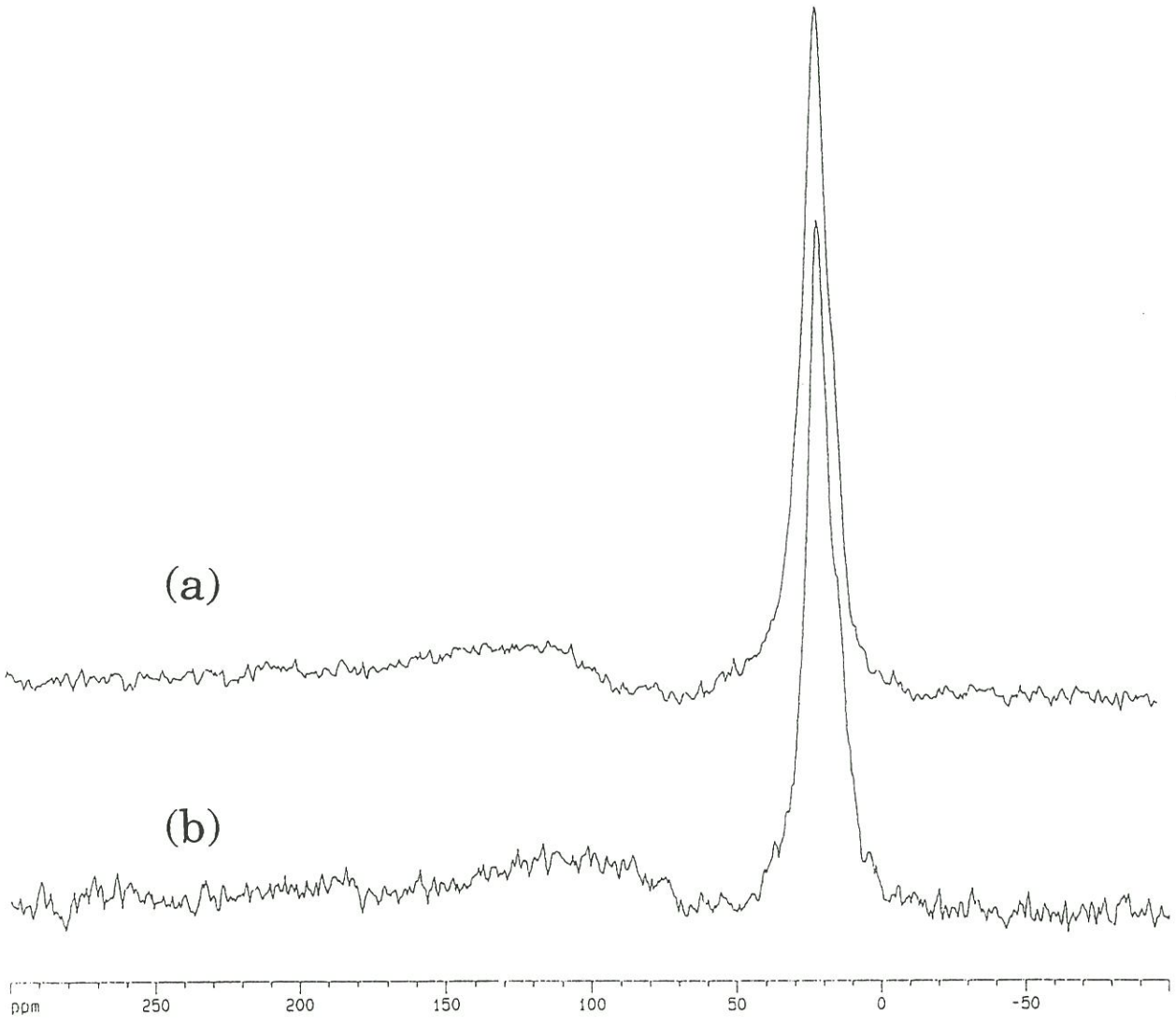


Fig.44: Spectres de RMN du solide du ^{13}C des fibres Hi-Nicalon brutes (a) et traitées 1h à Tp=1600°C (b).

3.2.5- Analyses par RPE

Les valeurs du paramètre g relatif aux fibres traitées (à Tp = 1600°C pour la fibre Hi-Nicalon et Tp = 1400°C pour la fibre Tyranno Lox-E) sont pratiquement identiques à celles obtenues pour les fibres brutes (Tableau XVIII). En revanche, la susceptibilité paramagnétique (χ_p) et le nombre de centres paramagnétiques diminuent fortement dans le cas de la fibre Hi-Nicalon (ils sont environ divisés par cinq après traitement à Tp = 1600°C) alors qu' ils augmentent pour la fibre Tyranno Lox-E (ils sont environ multipliés par deux pour Tp = 1400°C). Des études précédentes relatives aux fibres Nicalon NL 202 avaient montré une diminution de χ_p après traitement à 1200°C [33].

Échantillons	**g**	**S (gauss)**	**χ_p (uem CGS.g^{-1})**	**N (spin.g^{-1})**
Hi-Nicalon				
brute	2,0028	3,8	$3,30 .10^{-8}$	$15,5 .10^{18}$
/	/	/	/	/
1600°C/1h/Ar	2,0027	2,7	$0,65 .10^{-8}$	$3,1 .10^{18}$
Tyranno Lox-E				
brute	2,0026	1,6	$0,28 .10^{-8}$	$1,3 .10^{18}$
/	/	/	/	/
1400°C/1h/Ar	2,0027	1,5	$0,57 .10^{-8}$	$2,7 .10^{18}$
Nicalon NL202				
brute		1,5	$4,7 .10^{-8}$	
/	-	/	/	-
1200°C/N_2 [33]		3,35	$0,68 .10^{-8}$	

Tableau XVIII Résultats des analyses par RPE pour les fibres Hi-Nicalon, Tyranno Lox-E et Nicalon NL 202 traitées thermiquement

3.2.6 - Mesures de densité

D'une manière générale, l'effet du traitement thermique des fibres analysées se traduit par une densification (fig. 45).

L'augmentation de la densité apparaît dés Tp = 1100°C pour la fibre Tyranno Lox-E et s'accentue rapidement pour des températures supérieures.

La densification de la fibre Hi-Nicalon n'est observée qu'après un traitement à Tp = 1400°C et se poursuit d'une façon plus progressive que dans le cas précédent jusqu'à Tp = 1800°C (d = 2,89). Une augmentation de la durée du traitement se traduit également par une densification de la fibre pour Tp = 1600°C. Une diminution de la densité de la fibre Hi-Nicalon est néanmoins observée à partir de Tp = 2000°C.

3.2.7 - Analyses thermogravimétriques sous argon.

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous atmosphère inerte (100 kPa d'argon) lors d'une montée progressive en température ($10°C.min^{-1}$) jusqu'à 1800°C. L'objectif de ce test est de caractériser la thermostabilité des diverses fibres en enregistrant la diminution de la masse relative des fibres, en fonction de la température. Les échantillons de fibres d'environ 100 mg ont été placés dans un creuset en graphite et analysés par ATG(*) sous balayage d'argon ($Q=1\ l.h^{-1}$).

La perte de masse enregistrée à 1800°C est d'autant plus importante que la concentration des fibres en oxygène est élevée (fig. 46). Elle est particulièrement grande dans le cas de la fibre Nicalon NL 202 ($\Delta m/m_0 \approx -24\%$ pour $C_0 = 12\%$) puis de moins en moins élevée, respectivement pour la fibre Tyranno Lox-E ($\Delta m/m_0 \approx -8\%$ pour $C_0 = 6\%$), la fibre GC1400 ($\Delta m/m_0 \approx -3\%$ pour $C_0 = 3\%$) et enfin pratiquement nulle pour la fibre Hi- Nicalon ($\Delta m/m_0 \approx -0,15\%$ pour $C_0 < 1\%$). Ces résultats sont une preuve évidente de l'amélioration de la thermostabilité des fibres lorsque le taux d'oxygène diminue.

L'évolution de la masse relative de la fibre Tyranno Lox-E fait apparaître deux domaines successifs. Une première perte de masse intervient dès 1050-1100°C et jusqu'à environ 1500°C correspondant à $\Delta m/m_0 \approx -0,43\%$, puis une seconde

(*) TAG 24, Setaram.

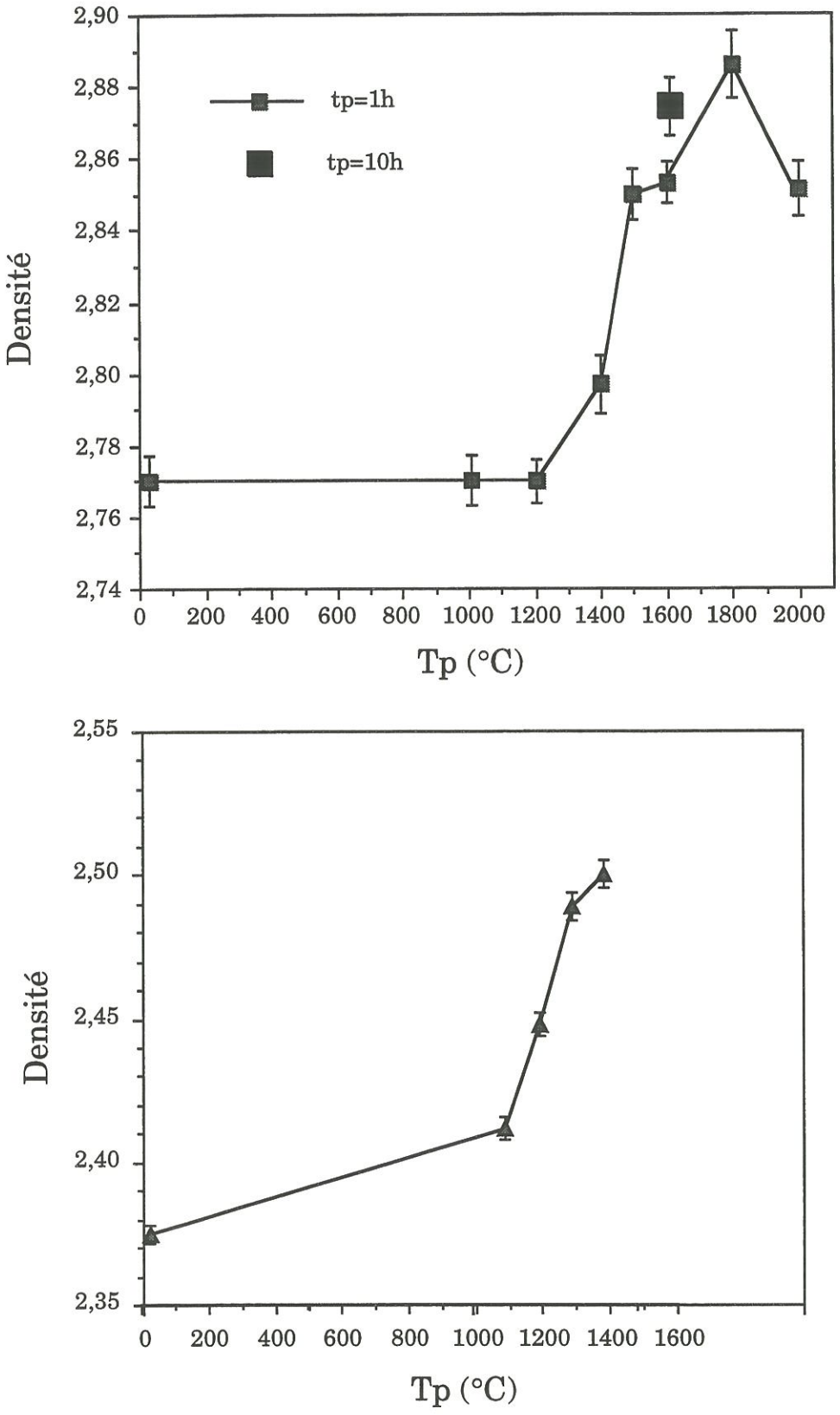


Fig. 45: Evolution de la densité des fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E en fonction de la température de traitement sous argon (100kPa).

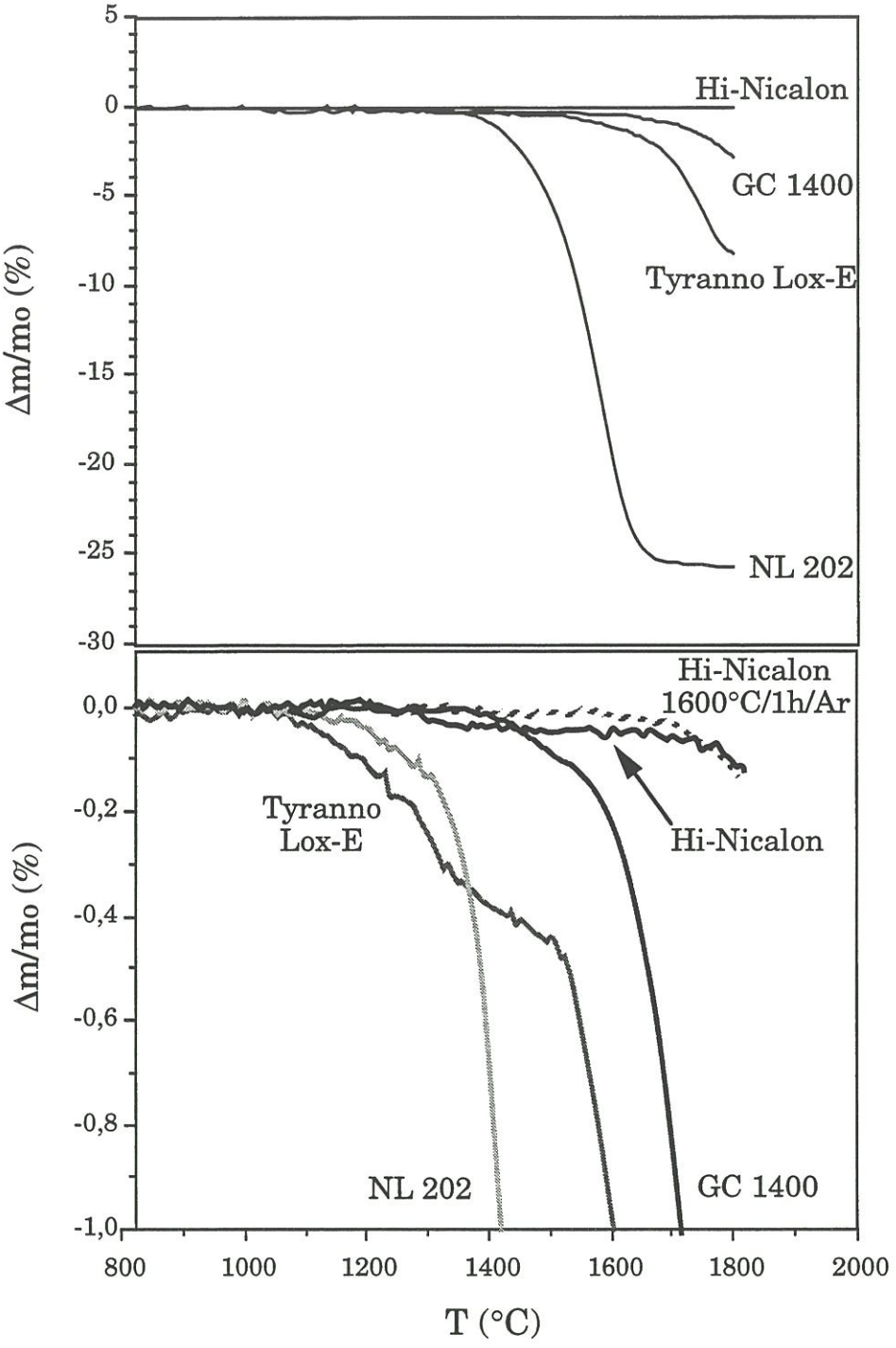


Fig. 46: Analyses Thermogravimétriques sous argon (100 kPa) de fibres céramiques issues de précurseurs organosiliciés (vitesse de chauffe 10°C).

beaucoup plus brutale à partir de 1500°C et dont la vitesse ne cesse de croître jusqu'à 1800°C. La fibre GC1400 ne montre pas de diminution de masse avant 1400°C et ne fait apparaître qu'un seul régime de décomposition de 1400 à 1800°C. Comme la fibre Tyranno LoxE, la fibre Hi-Nicalon présente un domaine de variation de masse à basse température (de 1200 à 1400°C) mais considérablement plus faible ($\Delta m/m_0 \approx$ -0,05%).

Il est à noter que lorsque la fibre est préalablement traitée 1h à Tp = 1600°C sous argon, aucune perte de masse n'est détectée entre 1200 et 1400°C. A partir de 1650 - 1700°C, la fibre Hi-Nicalon brute ou traitée subit une perte de masse très modérée, puisque $\Delta m/m_0 \approx$ -0,15% à 1800°C.

4 - Discussion.

Évolution de la composition chimique des fibres

D'une manière générale, les fibres à faible taux d'oxygène réticulées par BE possèdent une stabilité de composition chimique à coeur largement accrue par rapport aux fibres réticulées à l'oxygène. En effet, cette composition mesurée au coeur des fibres n'évolue pas sensiblement pour Tp ≤ 1600°C pour la fibre Tyranno Lox-E, Tp ≤ 1600 - 1750°C pour la fibre GC et Tp ≤ 1800 - 2000°C pour la fibre Hi-Nicalon. Un dégagement d'hydrogène lors des traitements thermiques des fibres doit toutefois être envisagé, en particulier dans les cas des fibres GC pyrolysées à basse température (900 ≤ Tp ≤ 1200°C) et dans celui de la fibre Tyranno Lox-E (où il a été qualitativement mis en évidence par diffraction neutronique). L 'ATG de cette dernière conduit à une perte de masse faible et progressive dès 1050°C, qui pourrait correspondre à une élimination de l'hydrogène résiduel des fibres.

L'ATG des diverses fibres révèle à 1800°C une perte de masse d'autant plus grande que la teneur initiale en oxygène des fibres est élevée. Ce phénomène bien connu dans les cas de la fibre Nicalon NL202 s'explique par la décomposition de l'oxycarbure de silicium SiO_xC_y avec dégagement de $SiO_{(g)}$ et $CO_{(g)}$ [40-43]. La fibre Tyranno Lox-E (≈ 6 % at. d'oxygène) est également sujette à cette décomposition, qui démarre de la surface de la fibre (comme le montre l'analyse par SEA pour Tp = 1300°C, fig. 22) et progresse vers le coeur (mise en évidence par la microsonde de Castaing pour Tp = 1600°C).

L'élimination de l'oxygène de la céramique sous forme de $SiO_{(g)}$+ $CO_{(g)}$ est indirectement détectée par l'ATG, à partir d'une température d'autant plus faible que la concentration initiale en oxygène est élevée (si l'on exclut dans le cas de la fibre Tyranno Lox-E, la perte de masse dans la gamme 1050-1350°C qui est consécutive à l'élimination de l'hydrogène résiduel).

Ainsi la thermostabilité des fibres réticulées par BE se traduit d'une part, par la diminution de l'amplitude de la décomposition à 1800°C (qui est liée à la teneur initiale en oxygène), mais aussi d'autre part, par le fait que cette décomposition démarre à une température plus élevée (fig. 46). La fibre Hi- Nicalon et la fibre GC, bien que proches d'un mélange binaire SiC + C qui est stable au point de vue thermodynamique jusqu'à environ 2550°C, subissent une légère modification de leur surface à partir de Tp = 1400°C - 1600°C, se traduisant par un appauvrissement en silicium (fig. 20 et 21). Cette décomposition progresse vers le coeur de la fibre avec augmentation de la température et du temps de traitement thermique, à tel point que pour Tp = 2000°C, la teneur en silicium du coeur de la fibre Hi-Nicalon est sensiblement réduite. Cette couche de surface riche en carbone résulte probablement de la décomposition locale des cristaux de SiC. P. Rocabois, dans une étude thermodynamique expérimentale du système SiC+C a montré qu'à haute température, $Si_{(g)}$ est prépondérant parmi les espèces gazeuses au dessus du mélange SiC+C [44]. Dans les conditions de pyrolyse, la surface libre des fibres émet un flux de Si(g) (qui se traduit par un appauvrissement en silicium de la céramique), susceptible de réagir e.g. avec le creuset en graphite à haute température ou de se condenser sur les parois froides du four. L'équilibre thermodynamique et la pression à l'équilibre de $Si_{(g)}$ ne pouvant être atteints, la décomposition s'accentue avec la température et le temps. Ce phénomène pourrait être également accéléré par la présence de l'oxygène résiduel des fibres ou de l'atmosphère de pyrolyse, bien que de nombreuses précautions aient été prises pour l'éviter. Dans ce cas, la décomposition de la surface des fibres se traduirait par un dégagement de $SiO_{(g)}$ et $CO_{(g)}$. $SiO_{(g)}$, qui est instable à basse température pourrait comme Si(g), réagir avec le creuset ou se condenser sur les parois froides du four. Le rapport des pressions $SiO_{(g)}/CO_{(g)}$ serait dans ces conditions réduit par rapport à l'équilibre, ce qui privilégierait la formation de $SiO_{(g)}$ par rapport à $CO_{(g)}$.

Évolution structurale des fibres

La phase SiC

L'analyse par DRX des fibres GC en fonction de la température de pyrolyse ne met en évidence la présence d'une phase SiC_{β} cristallisée qu'à partir de Tp = 1200°C (fig. 36). En dessous de cette température, le matériau est faiblement structuré et contient une quantité importante d'hydrogène résiduel [6-7]. Les traitements thermiques se traduisent par une augmentation de la taille moyenne des cristallites, à partir de Tp = 1200°C pour la fibre Tyranno Lox-E et Tp = 1400°C ou la fibre Hi-Nicalon (fig. 39). Ces températures sont vraisemblablement proches des températures d'élaboration respectives des deux fibres. Les trois fibres possèdent d'une manière générale une meilleure thermostabilité à haute température que la fibre Nicalon NL 202, en terme de cristallisation du SiC_{β}. La croissance très marquée des grains de SiC dans la fibre Si-O-C pour Tp = 1400- 1600°C est liée à la décomposition de l'oxycarbure de silicium et aux dégagements importants de $SiO_{(g)}$ et $CO_{(g)}$ qui en résultent [40-43]. Un tel mécanisme provenant de l'élimination de l'oxygène de la céramique, ne semble pas avoir lieu dans le cas des fibres réticulées par BE, excepté pour la fibre Tyranno Lox-E à 1600°C, ou à très haute température pour les deux autres fibres (Tp = 1750°C pour GC et Tp = 2000°C pour Hi- Nicalon). Une évolution structurale est néanmoins observée avec Tp sans modification de la composition chimique des fibres. Cette croissance progressive de la taille moyenne des cristallites de SiC avec la température de pyrolyse sans qu'il n'y ait changement de composition (de Tp = 1400°C à Tp = 1800°C pour la fibre Hi-Nicalon) suggère un phénomène de recristallisation, i.e., une partie des grains de SiC cristallise aux dépens des autres qui disparaissent. Le moteur du phénomène de recristallisation est lié à la diminution de l'énergie de surface des grains (qui sont de taille nanométrique dans les produits initiaux). On peut envisager différents mécanismes de croissance.

Par exemple, par la diffusion à l'état solide d'atomes de silicium (et éventuellement de carbone) d'un cristal à un autre voisin à travers la phase carbonée ou aux joints de grains lorsqu'ils existent (le deuxième cas de figure étant de beaucoup le plus favorable).

Il se pourrait que l'oxygène de la fibre, qui est présent à la surface des grains de SiC, joue également un rôle important dans le processus de recristallisation, par l'intermédiaire d'espèces telles que $SiO_{(g)}$ et $CO_{(g)}$. Ce phénomène pourrait être rendu possible par la porosité des fibres localisée dans la phase intergranulaire, facilitant ainsi la diffusion d'espèces gazeuses au travers de la phase carbonée. Malgré la faible quantité d'oxygène contenue dans les fibres (en particulier dans le cas des fibres Hi- Nicalon), l'espèce assurant le transport du silicium serait plus probablement $SiO_{(g)}$ que $Si_{(g)}$. En effet, les pressions partielles de $SiO_{(g)}$ et $CO_{(g)}$ sont largement majoritaires au sein de la phase gazeuse au dessus d'un mélange $SiC+SiO_2+C$, et très supérieures à celle de $Si_{(g)}$ pour le système SiC+C [44]. Compte tenu du fait que la composition chimique n'évolue pas au coeur de la fibre pour une température de traitement donnée ($Tp \leq 1800°C$ pour Hi-Nicalon), l'intérieur de la fibre peut être considéré comme un système proche de l'équilibre thermodynamique. Les pressions partielles de $CO_{(g)}$ et $SiO_{(g)}$ seraient alors définies par l'équilibre :

$$2C_{(s)} + SiO_{(g)} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} SiC_{(s)} + CO_{(g)} \qquad (9)$$

Le processus de recristallisation pourrait alors être régi par l'équation (9), le sens (1) serait à l'origine de la croissance de grains de SiC, et le sens (2) responsable de leur consommation. Il faut mentionner le fait que l'équation (9) dans le sens (2) entraîne la formation du carbone libre. La formation d'empilements de couches de carbone légèrement plus étendus (La) et épais (Lc) dans le cas des fibres Hi-Nicalon et GC, formant parfois des coques autour des grains de SiC pour Tp = 1600°C, pourrait résulter de la réaction (9) $_{(2)}$.

Les conditions dans lesquelles se produit la croissance des grains de SiC sont différentes selon que l'on se place dans le cas d'une fibre Si-C-O ou celui d'une fibre Si-C. Alors que la fibre GC et a fortiori Hi-Nicalon se situent proche de l'équilibre chimique à haute température (il s'agit alors d'un phénomène de recristallisation) ce n'est évidement pas le cas de la fibre Si-C-O. Cette dernière est en effet loin de l'équilibre puisque sa composition évolue brusquement avec émission d'espèces gazeuses oxygénées résultant de la décomposition de l'oxycarbure de silicium selon :

$$SiO_xC_{(1-\frac{x}{2})} \rightarrow SiO_{(g)} + (x-1)CO_{(g)} + (2-\frac{3x}{2})\,C_{(s)} \qquad (10)$$

Le déficit de $SiO_{(g)}$ par rapport à $CO_{(g)}$ qui est expérimentalement enregistré provient du fait de la réaction secondaire avec le carbone libre de la fibre :

$$SiO_{(g)} + 2C_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)} + CO_{(g)} \qquad (11)$$

qui est elle même à l'origine de la croissance marquée des cristaux de SiC dans les fibres Si-C-O.

A hautes températures, (Tp = 1600- 2000°C) un déficit en silicium est enregistré à la surface des fibres à faibles taux d'oxygène et progresse vers le coeur, du fait de la décomposition de SiC. En outre, des cristaux de SiC_β sont observés à la surface des fibres, de plus en plus nombreux et de taille croissant avec Tp. Ces grains qui sont partiellement incrustés dans la fibre suggèrent un mécanisme de croissance tel que celui défini par l'équation (9). Mais du fait que leur surface soit principalement libre, un mécanisme CVD est vraisemblablement mis en cause. Ce processus de croissance par voie gazeuse est généralement évoqué pour décrire la formation des whiskers de SiC [45]. La taille maximale des cristaux à l'intérieur des fibres reste très inférieure à la taille de ceux observés en surface. La phase carbonée dispersée entre les grains défavorise en effet la diffusion à l'état solide entre cristaux puisqu'elle limite grandement le nombre de joints de grains, ainsi que la diffusion d'espèces gazeuses ($SiO_{(g)}$ et $CO_{(g)}$) susceptibles d'alimenter le processus de recristallisation.

L'analyse par DRX (fig. 36-38) et RMN du solide du ^{29}Si (fig. 43) montre la présence dans la fibre de fautes d'empilement des plans (111) dans le réseau du SiC_β. Après traitement thermique, les spectres de DRX font apparaître un pic pour d = 0,262 nm de plus en plus distinct mais dont l'intensité semblerait décroître. L'analyse par RMN du ^{29}Si montre en outre qu'un traitement à Tp = 1600°C a pour effet de parfaire légèrement la structure du carbure de silicium en réduisant la fréquence des fautes d'empilement.

Pour des traitements thermiques équivalents, la taille des grains de SiC de la fibre Tyranno Lox-E demeure inférieure à la taille de ceux de la fibre Hi-Nicalon pour Tp ≤ 1400°C. Cette vitesse de cristallisation plus faible pourrait, d'une part,

être attribuée à la quantité plus importante de carbone libre que renferme cette fibre, mais aussi à la présence possible d'une phase vitreuse Si-Ti-C-O ternaire isolant les grains de SiC.

La phase carbonée libre

L'organisation de la phase carbonée dans les fibres à faible taux d'oxygène est différente de celle des fibres Si-C-O. Elle est d'une manière générale plus distincte en MET du fait de son meilleur état d'organisation apparent. Elle se répartit entre les grains de SiC pour former un réseau intergranulaire. Les traitements thermiques sous atmosphère inerte à des températures croissantes se traduisent par une organisation progressive de la phase carbonée, qui se caractérise par une légère augmentation de l'étendue des domaines (La) et du nombre de couches aromatiques empilées (N). L'augmentation de La suggère une structuration des domaines carbonés par élimination des défauts principalement localisés à leur périphérie (qui se traduit par la diminution du signal RPE) et déplissement des empilements turbostratiques. Ce processus est analogue à celui décrit dans le cas du traitement thermique des carbones non graphitiques [37].

Lorsque le matériau initial n'a pas subi de traitement thermique à une température élevée ($1000 \leq Tp \leq 1200°C$) comme c'est le cas pour la fibre GC et probablement aussi pour la fibre Tyranno Lox-E, il contient une quantité d'hydrogène résiduelle, localisée en bordure des domaines aromatiques [6-7]. Ainsi, la déshydrogénation de la fibre Tyranno Lox-E qui intervient à une température relativement faible (1000-1100°C) comme le montre l'ATG (elle est aussi mise en évidence par la diffraction des neutrons pour $Tp = 1400°C$), est associée à la légère structuration de la phase carbonée. L'élimination des atomes d'hydrogène des domaines aromatiques se traduit également par une densification de la phase carbonée, cohérente avec l'augmentation de la densité de la fibre Tyranno Lox-E dès $Tp = 1100°C$.

A plus haute température, (de $Tp = 1400°C$ à $Tp = 1600°C$), la phase carbonée est à nouveau apparemment plus structurée. La longueur des domaines continue à croître légèrement et le nombre d'empilements est lui aussi plus grand. A une telle température, les fibres sont vraisemblablement dépourvues d'hydrogène. L'accroissement de la longueur des domaines correspond cette fois ci à l'élimination

des défauts de bordure des domaines (liaisons interdomaines distordues ou non satisfaites) qui est à l'origine de la diminution du signal RPE.

D'autre part, le carbone libre tend à s'agencer en coques incomplètes de grande épaisseur entourant parfois des cristaux de SiC. Ces parois carbonées ont quelquefois une forme anguleuse qui constitue vraisemblablement l'empreinte d'un cristal (fibre GC). Un phénomène voisin est décrit lors de l'observation au MET de cristaux de carbures qui ont été sujets à une décomposition à haute température [46]. Les plans carbonés sont dans ce cas parfaitement empilés parallèlement à la surface du grain. Ces coques qui entourent en particulier les cristaux de petite taille pourraient provenir d'une façon analogue, de la dégradation des grains de SiC suivant un mécanisme décrit précédemment (par exemple eq. 15).

La densification progressive des fibres Hi-Nicalon de Tp= 1400 à Tp = 2000°C pourrait correspondre essentiellement à celle de la phase carbonée intergranulaire. En effet, la phase SiC est supposée entièrement nanocristallisée pour Tp ≥ 1400°C. L'augmentation de la densité proviendrait donc de l'organisation sensible de la phase carbonée avec Tp, avec légère augmentation de La et Lc et réduction de la porosité.

La spectrométrie Raman est une technique qui a été largement utilisée pour caractériser l'évolution structurale des carbones faiblement organisés [26-27], mais aussi du carbone libre contenu dans des céramiques [12] ou des fibres [28-29] issues de précurseurs organosiliciés. Les spectres qui ont été enregistrés dans le cas de la fibre Hi-Nicalon pour différentes valeurs de Tp dénotent des modifications caractéristiques d'une certaine organisation de la phase carbonée [12, 26-27]. Ainsi peut-on observer (i) une augmentation lente de l'intensité de la bande à 1600 cm^{-1} par rapport à celle à 1350 cm^{-1} et (ii) une diminution sensible de la largeur du pic E_{2g}, qui confirment que la structure du matériau est mieux organisée. Ces analyses bien que qualitatives, confirment les observations au MET, avec en outre (i) un volume analysé considérablement plus grand et plus représentatif du matériau, et (ii) la prise en compte d'une fraction de carbone libre plus grande, i.e., incluant un matériau très peu organisé, invisible au MET.

CHAPITRE DE SYNTHESE

CHAPITRE IV

Propriétés électriques des fibres réticulées par BE

CHAPITRE IV

Propriétés électriques des fibres réticulées par BE

Des mesures de conductivité électrique des fibres ont été effectuées en fonction de la température et de la durée de traitement thermique (Tp, tp) sous argon.

Afin de mieux comprendre le comportement électrique des filaments en fonction de la température (T) de Tp et de tp, les résultats obtenus ont été expliqués sur la base des analyses structurales développées dans les chapitres précédents.

1 - Mesure de la conductivité électrique des fibres

La conductivité électrique des fibres (σ) a été mesurée en fonction de la température (T), de la température ambiante à environ -190°C(*) . Deux méthodes de mesures ont été employées selon la valeur de la résistance :

- pour des résistances inférieures ou voisines de $10^6\ \Omega$, un dispositif de mesure à "quatre pointes" a été utilisé. Une fibre dont le diamètre a été au préalable mesuré par interférométrie laser a été fixée à ses extrémités sur une plaque de mica à l'aide d'un vernis isolant. Entre les deux fixations, quatre fils de cuivre ont été connectés à l'aide de laque d'argent. Un courant de faible intensité a été établi entre les deux fils extérieurs à l'aide d'une alimentation et les deux fils intérieurs ont été reliés à un voltmètre. La résistance a dans ce cas été calculée par la loi d'Ohm. L'avantage de ce dispositif est qu'il permet de s'affranchir des résistances de contact.

- Pour des résistances plus élevées (» $10^6\ \Omega$) et inférieures à $10^{16}\ \Omega$, un système à deux pointes a été employé, en utilisant un électromètre comme instrument de mesure. Les résistances de contact sont dans ce cas négligeables vis à vis de celle de la fibre.

La conductivité électrique (σ) a ainsi pu être calculée par la relation :

$$\sigma = \frac{l}{\Pi.R.r_0^2} \qquad (12)$$

où l est la distance entre les deux points de mesures de la d.d.p., r_0 le diamètre de la fibre et R la résistance mesurée.

Afin d'effectuer les mesures à basse température, le dispositif constitué de la fibre fixée sur la plaque de mica et de ses connections a été collé à l'extrémité d'un thermocouple et le tout installé à l'intérieur d'une ampoule étanche remplie d'hélium pour faciliter les échanges thermiques. L'ampoule a ensuite été progressivement plongée dans de l'azote liquide et les mesures de la résistance et de la température correspondante ont été effectuées après que l'équilibre thermique soit établi.

(*) en collaboration avec R. Canet et P. Delhaès, Centre de Recherche Paul Pascal, Pessac.

Le comportement électrique des fibres étudiées peut être décrit par l'expression :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \qquad (13)$$

où σ est la conductivité et σ_0 le facteur pré-exponentiel exprimés en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, T en K, E_a l'énergie d'activation apparente exprimée en eV et k la constante de Boltzmann exprimée en $eV.K^{-1}$. La représentation de la fonction $\text{Log } \sigma = f(\frac{1}{T})$ pour $200 < T < 300$ K, correspond expérimentalement à une droite, dont la pente conduit à la détermination de E_a.

L'évolution du comportement électrique a été étudié en fonction, d'une part, de la température de pyrolyse de la fibre GC ($1000 \leq Tp \leq 1600°C$) ou, d'autre part, de la température de traitement thermique des fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E ($1100°C \leq Tp \leq 1600°C$).

2 - Résultats

Les trois fibres réticulées par BE (GC1400, Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E brutes) présentent une conductivité électrique à température ambiante qui est de 3 à 4 décades supérieure à celle de la fibre Si-C-O (Tableau XIX). Toutes les fibres présentent un caractère semi-conducteur (σ augmente avec T) (fig. 47), d'autant plus prononcé que E_a est élevée. Il est nettement plus marqué dans le cas de la fibre Si-C-O que dans celui des autres fibres réticulées par BE.

	Nicalon NL202	**Tyranno Lox-E**	**GC1400**	**Hi-Nicalon**
σ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) (T = 300 K)	2.10^{-4}	0,4	1,0	0,8
E_a (eV) (200<T<300K)	0,113	0,045	0,036	0,025

Tableau XIX Conductivité électrique (σ) et énergie d'activation apparente (E_a) à température ambiante des fibres à base de SiC.

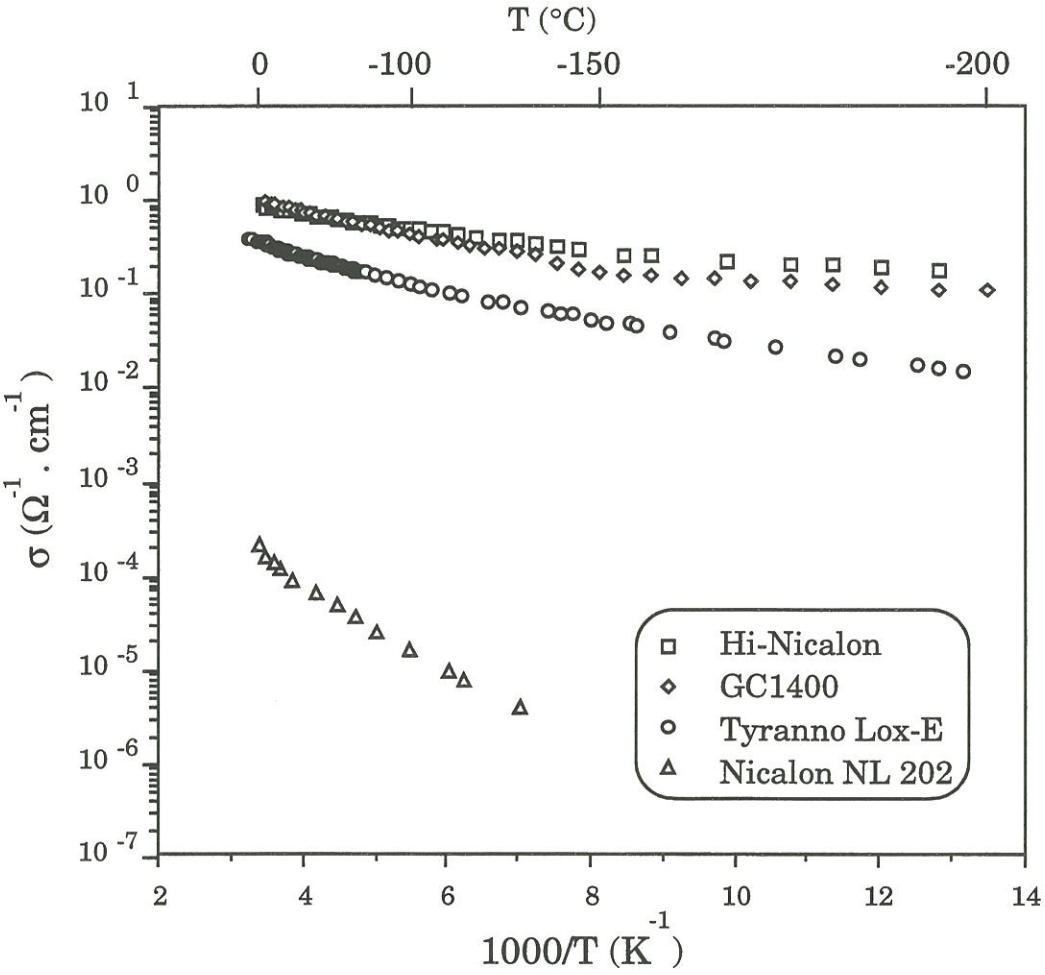


Fig. 47: Comportement thermique de la conductivité électrique de fibres issues de précurseurs organosiliciés.

2.1 - La fibre GC

D'une manière générale, pour une température de mesure T donnée, la conductivité électrique augmente d'une façon très importante de Tp = 1000 à 1200°C (d'environ quatre décades pour T = 300 K) puis plus lentement jusqu'à Tp = 1600°C (Tableau XX).

Tp (°C)	**1000**	**1100**	**1200**	**1400**	**1600**	**1600***
σ (Ω^{-1}.cm^{-1}) (T = 300 K)	5.10^{-6}	3.10^{-4}	0,1	1,0	30,0	11,0
E_a (eV) (200<T<300K)	0,172	0,117	0,056	0,036	0,012	0,012

Tableau XX Conductivité électrique (σ) et énergie d'activation apparente (E_a) à température ambiante des fibres GC, en fonction de Tp (tp=15 min.). * (fibre partiellement oxydée sous air à 600°C)

De Tp = 1000 à 1100°C la fibre présente à température ambiante un caractère semi-conducteur très marqué et une conductivité électrique particulièrement faible (tableau XX et fig. 48-49). La conductivité électrique augmente d'une façon considérable de Tp = 1100 à 1200°C et devient moins sensible à la température. Ce phénomène s'accentue pour des températures de pyrolyse plus élevées mais d'une façon plus progressive. Pour Tp = 1600°C, σ est pratiquement indépendante de la température (fig. 48).

Tout comme la conductivité à température ambiante, le facteur pré-exponentiel σ_0 augmente avec la température de pyrolyse des fibres. Ainsi il apparaît que σ_0 est lié étroitement à l'énergie d'activation apparente pour les différentes valeurs de Tp suivant une relation quasi-linéaire entre log σ_0 et E_a (fig. 54).

Afin d'évaluer l'influence de la couche de carbone de surface formée à haute température (mise en évidence par SEA) sur la conductivité, la fibre a été partiellement oxydée sous air à 600°C pour éliminer cet excès de carbone en surface.

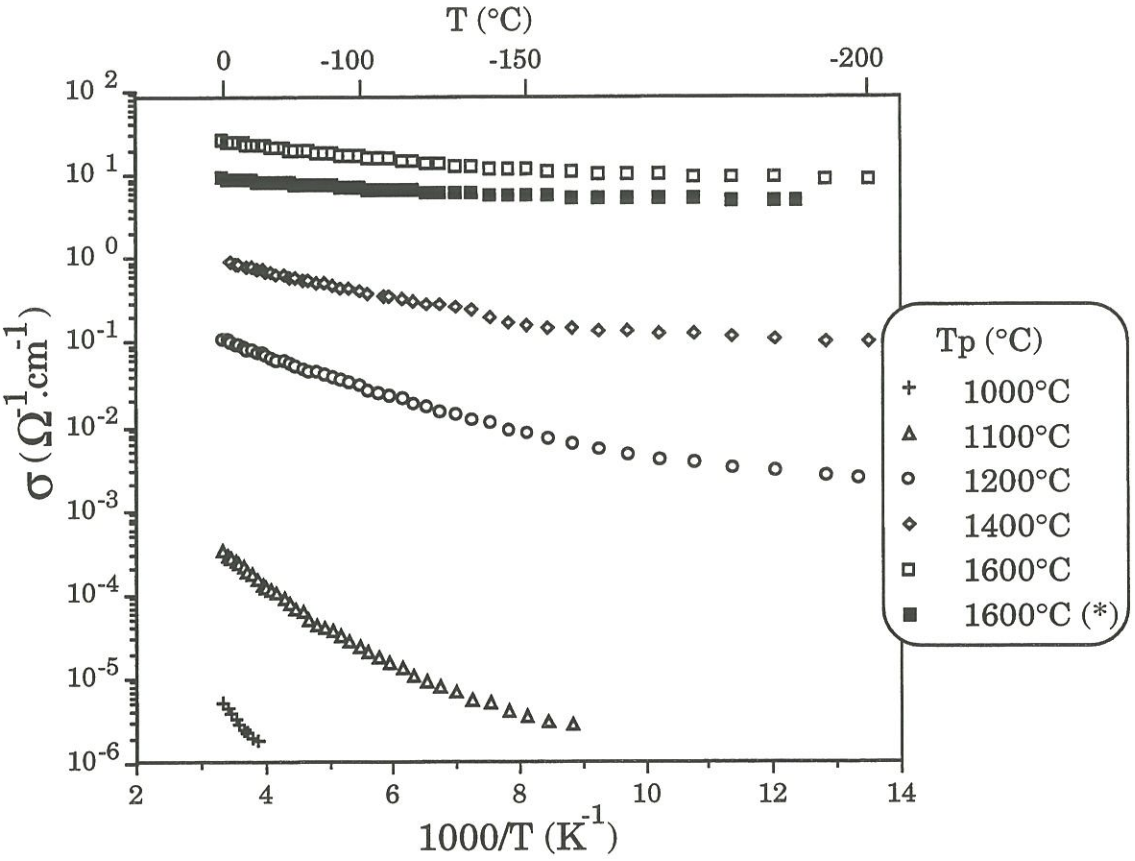


Fig. 48: Comportement thermique de la conductivité électrique des fibres GC en fonction de la température de pyrolyse Tp, pour tp=1/4h ((*) fibre partiellement oxydée sous air à 600°C après la pyrolyse).

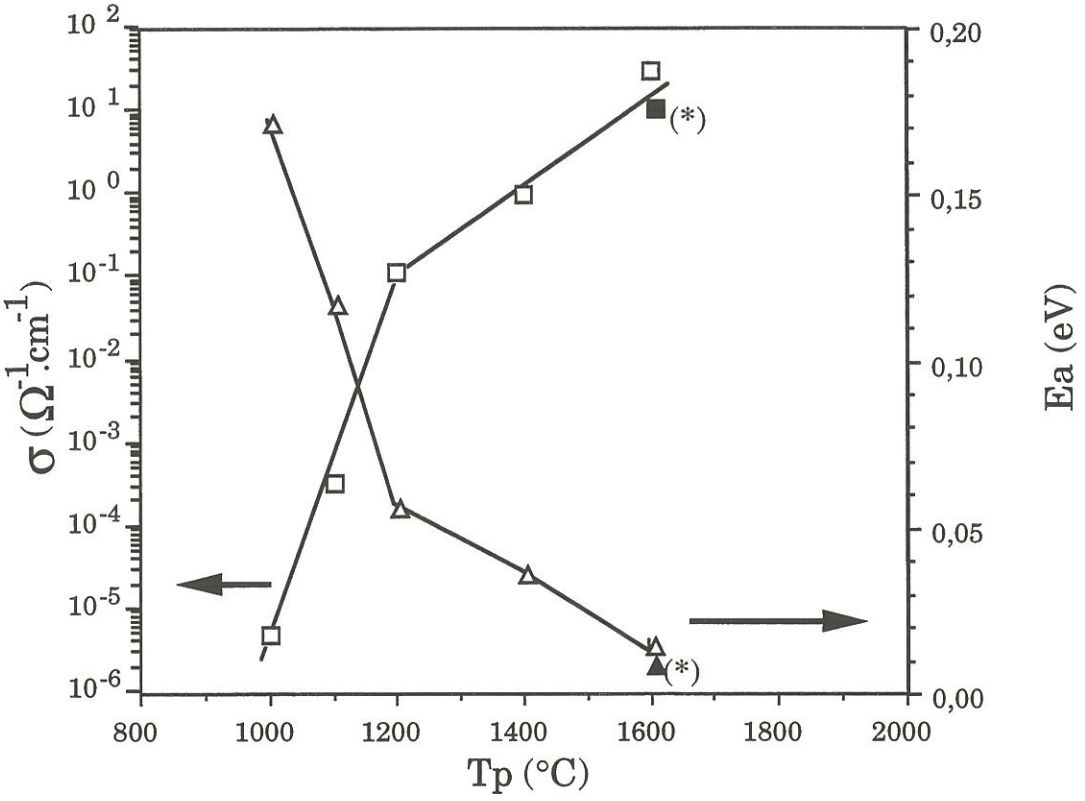


Fig. 49: Conductivité électrique à température ambiante et énergie d'activation apparente (dans le domaine 200-300 K) des fibres GC en fonction de la température de pyrolyse ((*) fibre partiellement oxydée sous air à 600°C après la pyrolyse).

La mesure de σ conduit à une valeur sensiblement plus faible, mais la valeur de E_a est sensiblement la même (tableau XX) (fig. 48-49.

2.2 - Les fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E

Comme dans le cas de la fibre GC, la conductivité électrique des fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E augmente avec la température de traitement thermique (tableaux XXI-XXII et fig. 50-53).

Tp (°C) / tp (h)	**brute**	**1200 / 1**	**1400 / 1**	**1600 / 1**	**1600 / 10**	**1600 / 10***
σ (Ω^{-1}.cm^{-1}) (T = 300 K)	0,8	1,5	1,9	2,6	3,2	3,2
E_a (eV) (200<T<300K)	0,025	0,020	0,012	0,008	0,006	0,005

Tableau XXI Conductivité électrique (σ) et énergie d'activation apparente (E_a) à température ambiante des fibres Hi-Nicalon, en fonction de Tp et tp. * (fibre partiellement oxydée sous air à 600°C)

Tp (°C) / tp (h)	**brute**	**1100**	**1200**	**1300**	**1350**	**1400**
σ (Ω^{-1}.cm^{-1}) (T = 300 K)	0,4	0,6	1,1	2,3	4,3	4,9
E_a (eV) (200<T<300K)	0,045	0,042	0,038	0,027	0,022	0,013

Tableau XXII Conductivité électrique (σ) et énergie d'activation apparente (E_a) à température ambiante des fibres Tyranno Lox-E, en fonction de Tp (tp=1h).

D'autre part, le caractère semi-conducteur des fibres s'estompe lorsque Tp augmente (tableau XXII et fig. 51 et 53). L'effet du traitement thermique est peu marqué dans le cas de la fibre Hi-Nicalon (σ est multiplié par 4 pour Tp = 1600°C). Il l'est par contre davantage dans celui de la fibre Tyranno Lox-E (σ est multipliée par 12 pour Tp = 1400°C). Ainsi, alors que la conductivité de la fibre Hi-Nicalon

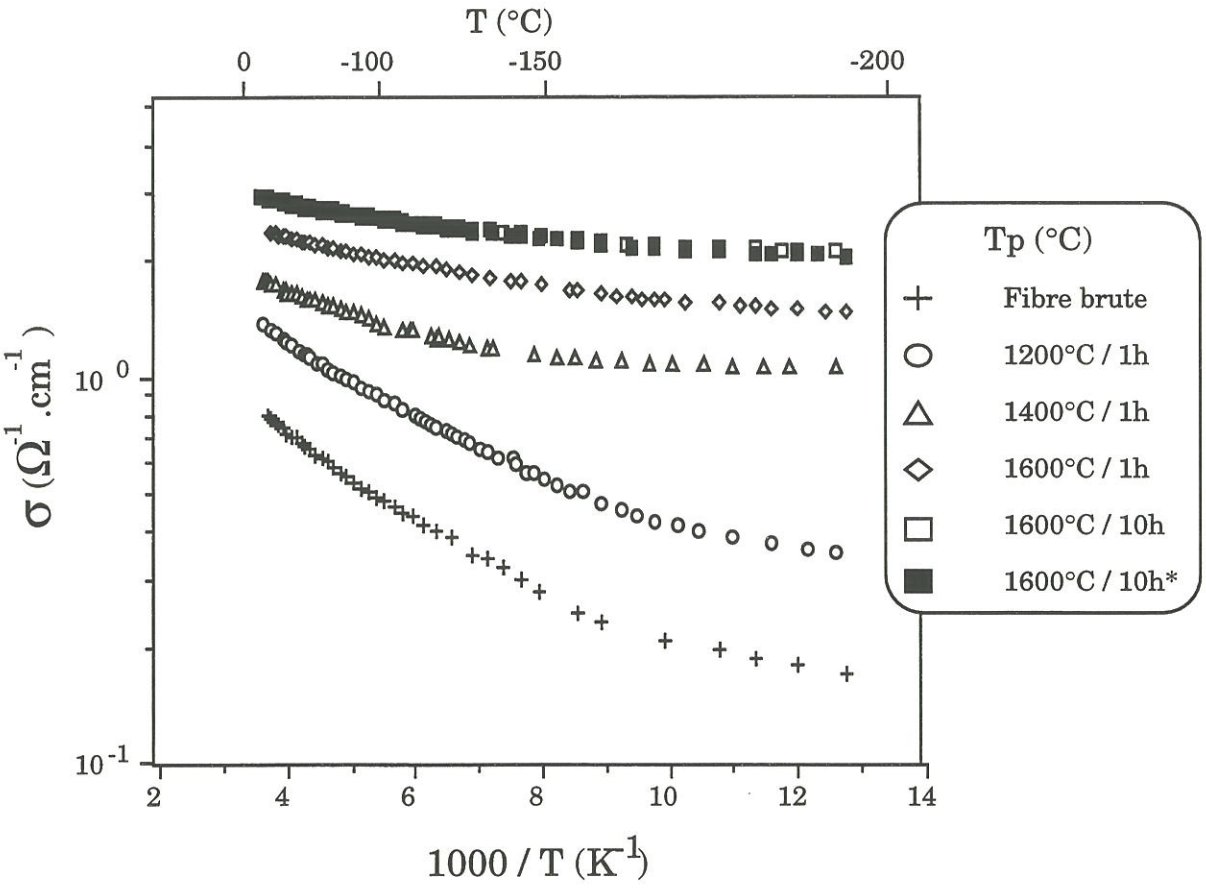


Fig. 50: Comportement thermique de la conductivité électrique des fibres Hi-Nicalon en fonction de la température et de la durée de traitement sous argon ((*) fibre partiellement oxydée sous air à 600°C après la pyrolyse).

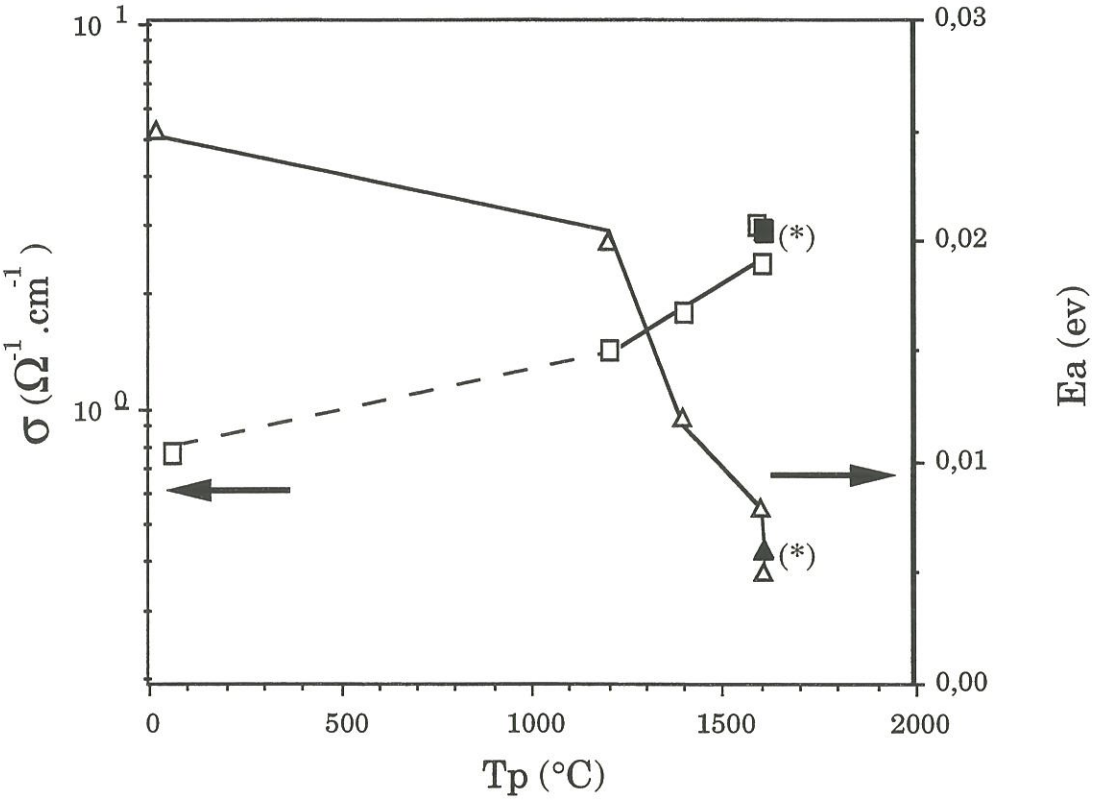


Fig. 51: Conductivité électrique à température ambiante et énergie d'activation apparente (dans le domaine 200-300 K) des fibres Hi-Nicalon en fonction de la température de traitement sous argon ((*) fibre partiellement oxydée sous air à 600°C après la pyrolyse).

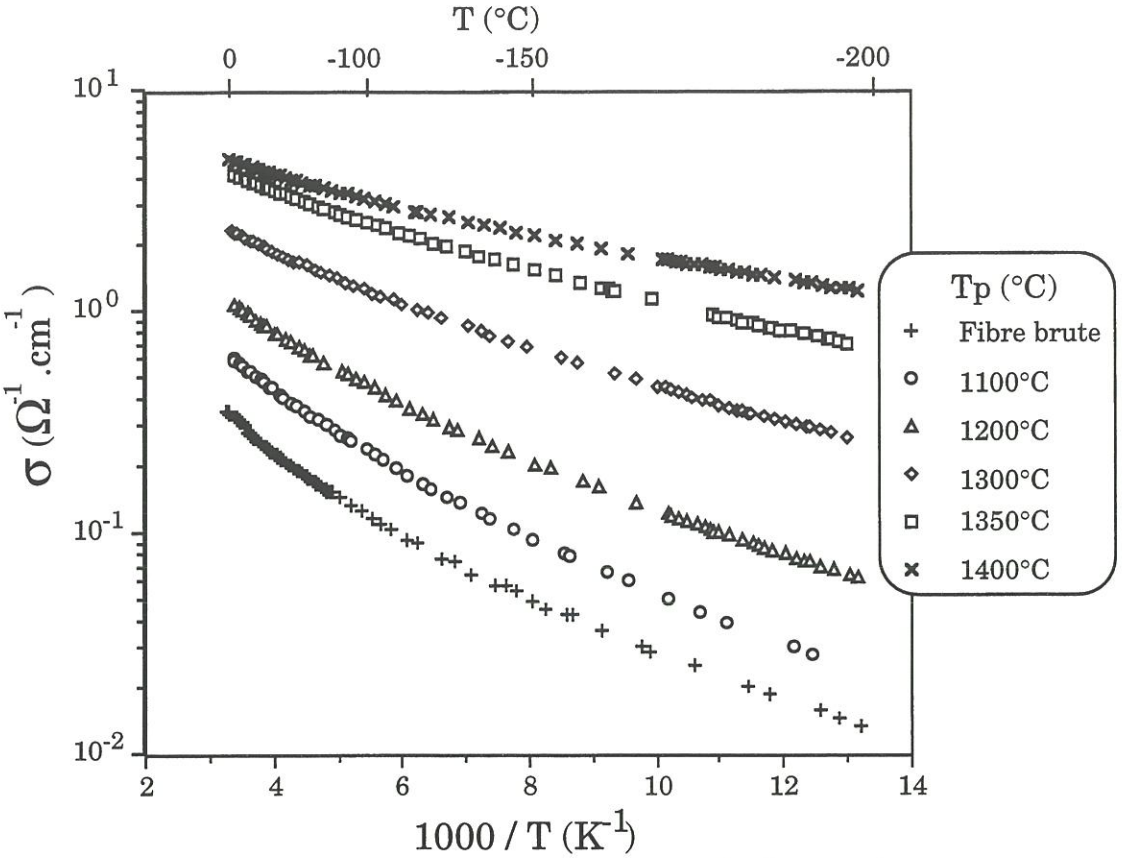


Fig. 52: Comportement thermique de la conductivité électrique des fibres Tyranno Lox-E en fonction de la température de traitement sous argon (tp=1h).

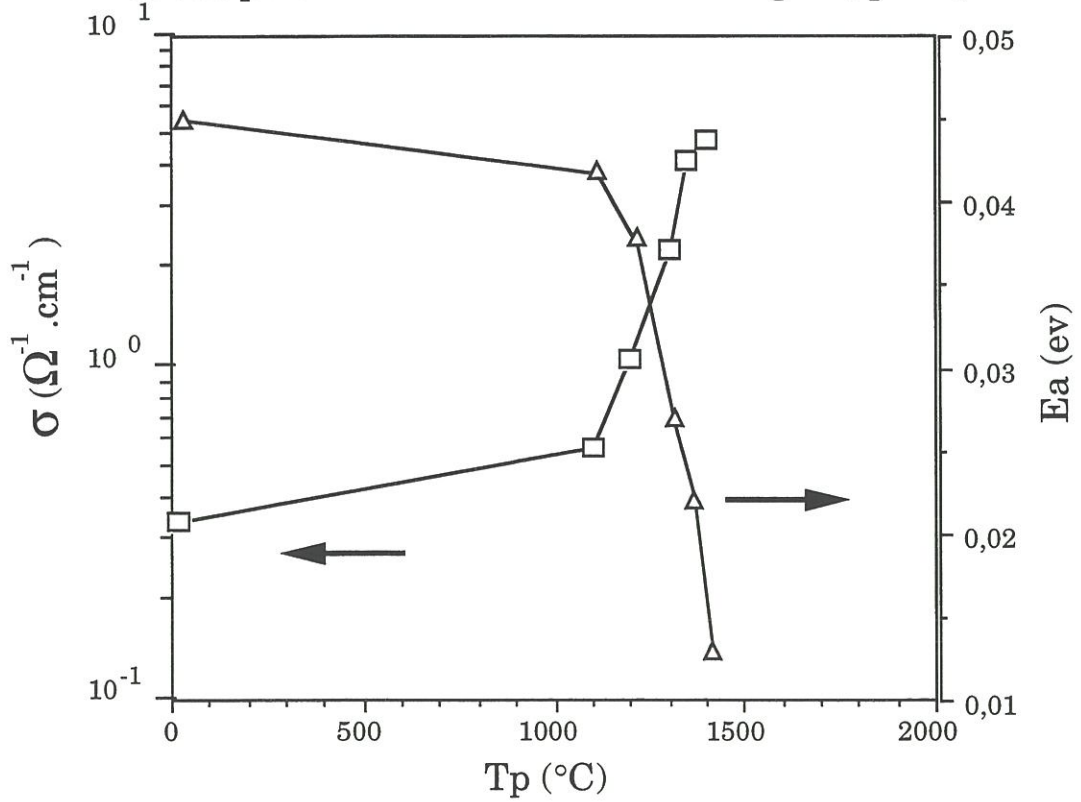


Fig. 53: Conductivité électrique à température ambiante et énergie d'activation apparente (dans le domaine 200-300 K) des fibres Tyranno Lox-E en fonction de la température de traitement sous argon.

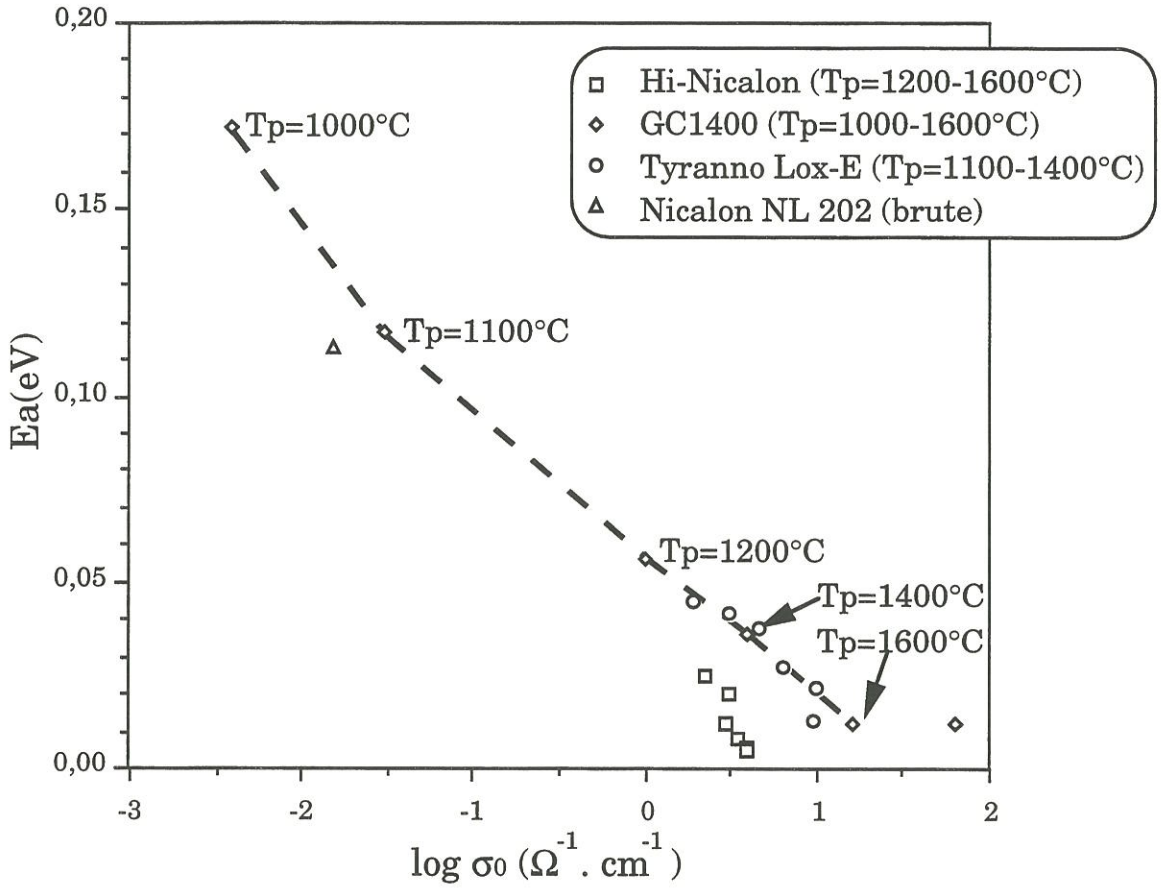


Fig. 54: Evolution du facteur pré-exponentiel (σ_0) et de l'énergie d'activation (Ea) au cours de la pyrolyse des fibres GC et des traitements thermiques des fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E.

brute est supérieure à celle de la fibre Tyranno Lox-E (respectivement $\sigma = 0,8\ \Omega^{-1}$ $cm^{-1} > 0,4\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$), cette hiérarchie s'inverse après un traitement d'une heure à Tp = 1400°C (respectivement $1,9\ \Omega^{-1}\ cm^{-1} < 4,9\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$).

D'une façon analogue à la fibre GC, l'accroissement de la température de traitement se traduit par une diminution des facteurs pré-exponentiels σ_0 relatifs aux fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E. Cette évolution est moins marquée que dans le cas de la fibre GC où les traitements thermiques correspondent en fait à la pyrolyse des fibres. Comme dans le cas précédent, la fibre Hi-Nicalon traitée 10 h à Tp = 1600°C a été partiellement oxydée avant la mesure de σ pour juger de l'influence de la couche de carbone de surface sur le comportement électrique. Aucune influence de ce traitement n'a été montrée dans ce cas.

3 - Discussion

Les valeurs de conductivité électrique à température ambiante des fibres céramiques réticulées par BE (GC 1400, Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E) sont toutes relativement voisines de $1\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Une telle valeur de σ suggère une contribution prépondérante de la phase carbonée libre des fibres dans leur comportement électrique. En effet, la conductivité des matériaux carbonés faiblement organisés se situe à température ambiante, dans une gamme 1 - 100 $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$, selon la température de traitement thermique [27, 37], alors que celle d'un monocristal de SiC a été évaluée à $\sigma = 5.10^{-5}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Ainsi, bien que la fraction volumique de carbone libre soit inférieure à celle du SiC, le fait que la valeur de σ soit plus proche de celle des matériaux carbonés que celle du SiC suppose une continuité de la phase carbonée libre entre les grains de SiC. Dans l'hypothèse simplificatrice d'un mélange de particules isolantes (grains de SiC) et conductrices (domaines aromatiques), ceci suggère que la fraction volumique de carbone libre soit suffisante pour franchir le seuil de percolation de la phase conductrice [37]. La fibre Nicalon NL 202 brute qui possède une quantité de carbone libre voisine de celle de la fibre Hi-Nicalon (en % atomique) présente une conductivité très inférieure à celle des fibres réticulées par BE ($\sigma \approx 2.10^{-4}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$). Une explication possible d'un tel comportement pourrait être dans ce cas la discontinuité de la phase carbonée, qui placerait la fibre Si-C-O en dessous du seuil de percolation du carbone. La conductivité électrique serait, comme cela semble être le cas, dominée par le

continuum Si-O-C incluant les grains de SiC et l'oxycarbure $SiO_xC_{(1-\frac{x}{2})}$. Le carbone libre est en effet souvent décrit dans cette fibre comme constitué d'USB isolées et noyées au sein de la phase oxycarbure de silicium [22-24]. Cette faible valeur de σ pourrait être également liée à une température maximale d'élaboration de la fibre Si-C-O faible, conduisant à une phase carbonée faiblement structurée et riche en hydrogène résiduel.

Les ATG des diverses fibres laissent supposer que la fibre Tyranno Lox-E est moins stabilisée que la fibre Nicalon NL 202. En effet, une perte de masse intervient à partir d'une température plus basse pour la première ($T \approx 1050°C$), liée à un départ probable d'hydrogène. La fibre Tyranno Lox-E présente toutefois une conductivité nettement plus élevée que celle de la fibre Nicalon Nl 202, ce qui tend à accréditer l'hypothèse des domaines aromatiques isolés dans la fibre Si-C-O.

Les fibres réticulées par BE se caractérisent par un comportement de type semi-conducteur qui est d'autant plus marqué que les fibres ont été soumises à une température de traitement élevée. Un tel comportement est souvent rencontré dans le cas des carbones. Il ne peut être interprété par un modèle de bandes classique des semi-conducteurs. En effet, si la plupart des matériaux semi-conducteurs à l'état cristallin conserve cette propriété à l'état désordonné, tel n'est pas le cas des carbones qui possèdent à l'état graphitique un comportement quasi-métallique. Ces matériaux sont décrits par le modèle de la barrière de mobilité (ou de Mott-CFO) qui permet de rendre compte, d'une manière analogue aux semi-conducteurs classiques, de la mesure d'une énergie d'activation apparente de la conduction électrique (eq. (17)) [27-37]. Cette loi n'est vérifiée que pour les températures élevées (E_a a été expérimentalement évaluée de 200 à 300 K).

L'interprétation qualitative des propriétés électriques des fibres pendant la pyrolyse (fibres GC) peut être faite sur la base d'une étude portant sur la carbonisation de cokes d'anthracène [37]. La phase carbonée libre dans la fibre pour $T > 1000°C$ peut être décrite comme le mélange d'un milieu conducteur (les empilements turbostratiques de plans aromatiques) et d'un milieu isolant (carbone fauté et hydrogéné en bordure des plans aromatiques et porosité entre les domaines).

La pyrolyse des fibres se traduit après l'apparition des domaines aromatiques conducteurs de faibles dimensions ($T \leq 850°C$ [6]), (i) par l'élimination des atomes d'hydrogène de bordure des plans aromatiques, ce qui par conséquent, donne lieu à

la formation de radicaux libres, puis (ii) à la condensation de ces nano-domaines entre eux pour former des entités conductrices légèrement plus étendues, associée à la diminution du nombre de radicaux libres. D'un point de vue macroscopique, la coalescence des domaines conducteurs au-delà d'une fraction volumique limite (seuil de percolation) donne lieu à une évolution brutale de la conductivité électrique (de Tp = 1100 à 1200°C).

Ce processus intervient également dans le cas des fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E qui sont soumises à des traitements thermiques, mais dans une mesure moindre. Elles ont en effet été préparées à des températures telles que le post-traitement n'a qu'un effet modéré sur l'évolution de leurs propriétés électriques. Une augmentation de la conductivité et une diminution de E_a sont néanmoins observées dès Tp = 1100°C pour la Tyranno Lox-E et Tp = 1200°C pour la Hi-Nicalon.

Le nombre de centres paramagnétiques évolue diversement selon les fibres. Il augmente pour la première pour Tp = 1400°C et diminue pour la seconde pour Tp = 1600°C. En dépit du fait que les températures de traitement soient différentes, ce phénomène illustre les deux mécanismes successifs et antagonistes précédents : (i) une augmentation du nombre de centres paramagnétiques due aux ruptures des liaisons C-H et (ii) une diminution de ce nombre, due à la condensation des domaines.

Ainsi la fibre Tyranno Lox-E, du fait de sa teneur en hydrogène résiduel, s'inscrit pour Tp = 1400°C, principalement dans le premier cas de figure et corrobore les observations en MET qui ne montrent qu'une faible évolution de la longueur des domaines carbonés. Par contre, la fibre Hi-Nicalon évolue pour Tp = 1600°C majoritairement selon le second mécanisme, du fait de son très faible taux d'hydrogène, alors que l'organisation de la phase carbonée est visiblement plus grande que celle de la Tyranno Lox-E (comme le montrent la MET et la spectrométrie Raman). Il apparaît à la vue des propriétés électriques, que des deux fibres, la fibre Hi-Nicalon est de loin la plus "achevée", grâce à la structuration plus grande de sa phase carbonée.

CHAPITRE DE SYNTHESE

CHAPITRE V

Propriétés thermomécaniques des fibres réticulées par BE

CHAPITRE V

Propriétés thermomécaniques des fibres réticulées par BE

Le chapitre V est consacré aux propriétés thermomécaniques des fibres issues de précurseurs organosiliciés et réticulées par BE.

La première partie de l'étude porte sur l'influence de traitements thermiques des fibres sous atmosphère inerte (Tp) sur leurs caractéristiques mécaniques à température ambiante (essentiellement la contrainte à rupture (σ^R) et le module d'Young (E)).

La deuxième partie est plus particulièrement consacrée aux propriétés mécaniques à haute température (T) sous atmosphère inerte ou sous air. La contrainte à rupture et le module d'Young des fibres ont également été évalués en fonction de T, ainsi que le comportement au fluage et à la relaxation de contrainte.

Enfin des tests conjuguant à la fois les effets des températures de mesure (T) et de traitement thermique (Tp) ont été effectués.

L'ensemble des résultats a été discuté sur la base des analyses chimiques et structurales évoquées lors des chapitres précédents.

Dans ce chapitre, l'effet de la température a été mis en évidence de deux façons différentes : (i) à l'aide de traitements thermiques pendant une durée tp à une température constante Tp et (ii) en testant les propriétés mécaniques des fibres à haute température (T). La première approche consiste à caractériser à une même température des échantillons préalablement vieillis (Tp; tp). Elle constitue une méthode de choix pour caractériser la thermostabilité des fibres au point de vue mécanique. La deuxième approche consiste à tester un même lot de fibres (brut ou traité thermiquement à (Tp; tp)) à différentes températures (T).

Il est important de dissocier ces deux effets qui peuvent selon les cas se conjuguer. Par exemple en choisissant T << Tp (test à température ambiante de fibres pyrolysées ou vieillies) ou sinon, en utilisant des durées de test à haute température très brèves, de manière à pouvoir négliger l'effet du vieillissement (tp) pendant l'essai.

1 - Résultats

1.1 - Propriétés mécaniques à température ambiante de fibres pyrolysées ou vieillies pendant tp à Tp

Des monofilaments ont été testés à l'aide d'une machine de microtraction qui a été décrite par Villeneuve et al. [47]. L'objectif des essais est d'établir pour un lot de fibres donné les valeurs moyennes de la contrainte à rupture (σ^R) et du module d'Young (E) des monofilaments. Ainsi, un échantillonnage d'une vingtaine de fibres a été testé mécaniquement après avoir mesuré leur diamètre respectif par interférométrie laser. Du fait des faibles quantités disponibles, les fibres GC ont été caractérisées en utilisant une longueur de jauge de 10 mm. Une longueur de jauge de 25 mm a été employée pour les autres fibres (Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E). La contrainte à rupture des filaments a été calculée à partir de la force enregistrée à la rupture et de la section moyenne de la fibre testée. Le module d'Young a été calculé à partir de la contrainte et de la déformation à la rupture (corrigée de l'allongement du dispositif expérimental (méthode de la complaisance [47]) en faisant l'hypothèse que le comportement demeure élastique linéaire jusqu'à la rupture.

1.1.1 - Influence des conditions de pyrolyse sur les propriétés mécaniques des fibres GC

Outre l'effet de la température de pyrolyse Tp (tp = 15 min.), celui de la concentration en oxygène initiale des fibres a été aussi analysé. En effet, si les fibres GC réticulées par BE sous atmosphère inerte ont conduit après pyrolyse à des fibres céramiques contenant ≈ 3 % at. d'oxygène, ce ne fut pas le cas pour un lot ayant été accidentellement exposé à l'air pendant l'irradiation (les fibres pyrolysées contenaient alors 9 % at. d'oxygène).

Trois fibres issues du même PCS et contenant des concentrations en oxygène différentes ont été étudiées : (i) la fibre GC à 3 % at. d'oxygène (réticulation par BE), (ii) la fibre à 9 % at. d'oxygène (réticulation mixte O_2/BE) et (iii) en référence, une fibre à 19 % at. d'oxygène (réticulation par O_2) [5].

Fibres pyrolysées sous argon

La contrainte à rupture (σ^R) mesurée à l'ambiante augmente lorsque Tp passe de 1000 à 1400°C avec une valeur maximale proche de 1700 MPa pour les fibres réticulées par BE et de 1400 MPa pour celles qui sont réticulées par O_2/BE (fig. 55). Une chute importante de σ^R est observée pour Tp = 1600°C pour les deux fibres, à une valeur de 800 MPa pour la fibre à 3 % at. d'oxygène et pratiquement nulle pour la fibre à 9 % at. d'oxygène. A titre de comparaison, la contrainte à rupture d'une fibre réticulée exclusivement par l'oxygène est maximale ($\sigma^R \approx 2100$ MPa) pour Tp = 1200°C puis diminue fortement pour Tp = 1400°C comme celà a déjà été établi par de nombreux expérimentateurs, notamment pour la fibre Nicalon NL 202 [48-51].

Le module d'Young (E) des fibres augmente régulièrement avec Tp jusqu'à Tp = 1400°C puis demeure à peu près constant pour Tp = 1600°C (E ≈ 250 GPa), à la fois pour les fibres à 3 et 9 % at. d'oxygène. La fibre à 19 % at. d'oxygène possède, par contre, un module d'Young beaucoup plus faible, qui passe par un maximum (E = 180 GPa) à Tp = 1200°C puis diminue de façon très importante au delà.

Fibres pyrolysées sous azote

La contrainte à rupture des fibres à 3 et 9 % at. d'oxygène pyrolysées sous azote demeure pratiquement inchangée pour Tp ≤ 1600°C, avec des valeurs respectives proches de 1800 MPa et 1400 MPa pour Tp = 1600°C. Dans le cas de la

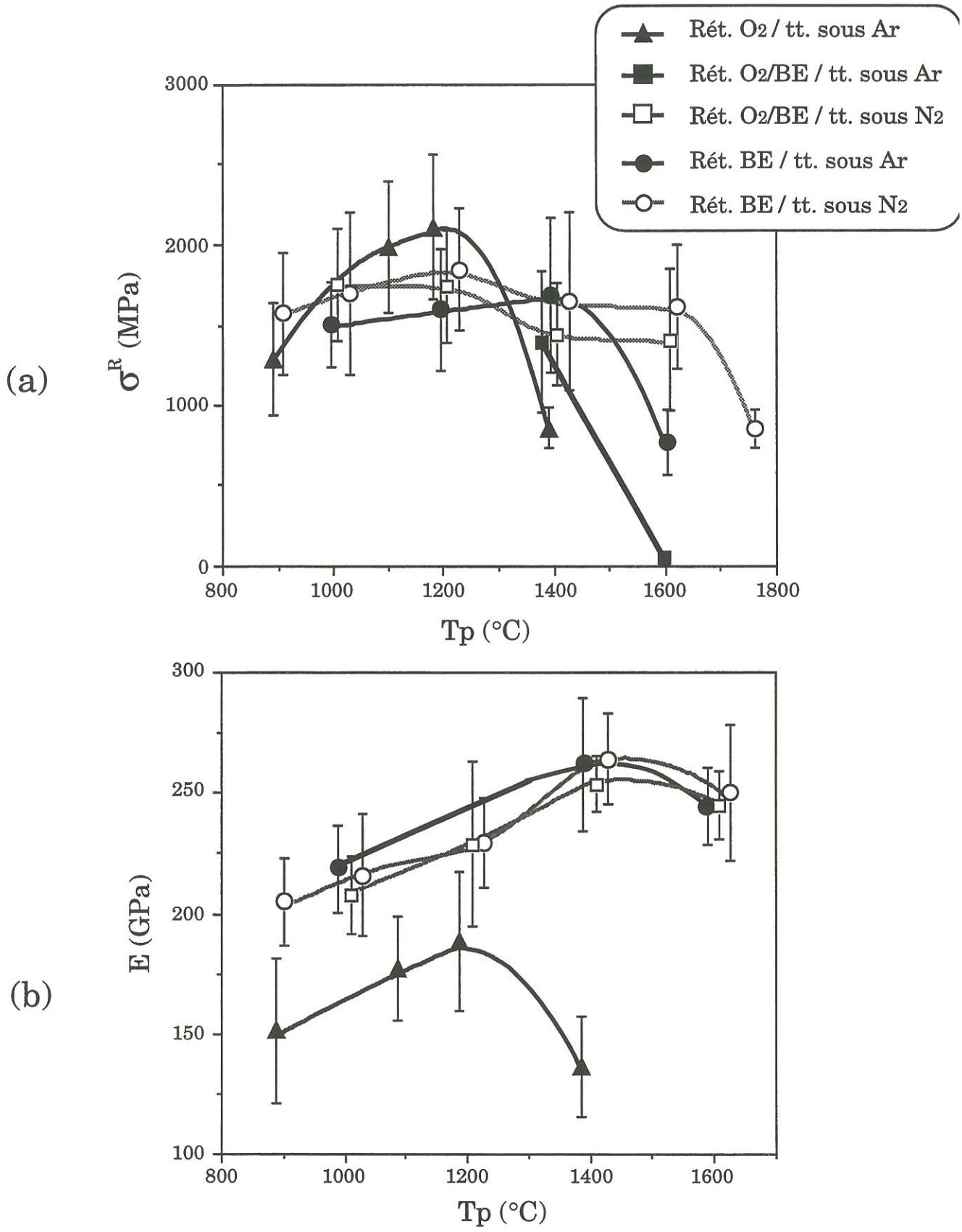


Fig. 55: Evolution de la contrainte à rupture (a) et du module d'Young (b) à température ambiante des fibres Si-C-O réticulées par O2 ($C_{(o)}$=19 at.%), par O2/BE ($C_{(o)}$=9 at.%) et par BE ($C_{(o)}$=3 at.%) en fonction de la température de traitement (Tp) sous argon ou sous azote (100 kPa).

fibre réticulée par BE, σ^R a diminué déjà fortement (≈ 800 MPa) pour Tp = 1750 °C et tp = 1h. Le module d'Young des fibres pyrolysées sous azote est comparable à celui des fibres traitées à la même température sous argon.

1.1.2 - Influence des conditions de vieillissement sur les propriétés mécaniques des fibres Hi-Nicalon

La contrainte à rupture à l'ambiante des fibres est pratiquement inchangée pour Tp ≤ 1500°C (tp = 1h) (fig. 56). Une légère diminution de σ^R intervient pour Tp = 1600°C (d'environ 15 % de la valeur de la fibre brute), qui s'accentue largement pour une durée de traitement plus longue (σ^R chute de moitié pour Tp = 10h à Tp = 1600°C).

Le module d'Young -beaucoup plus élevé que celui des fibres contenant de l'oxygène- évolue peu avec Tp. Une très légère augmentation de E est observée à partir de Tp = 1200°C.

1.1.3 - Influence des conditions de vieillissement sur les propriétés mécaniques des fibres Tyranno Lox-E

σ^R à l'ambiante est pratiquement constante pour Tp ≤ 1300°C (tp = 1h). Elle décroît rapidement pour des valeurs de Tp supérieures (à partir de Tp = 1350°C) pour atteindre lorsque Tp = 1400°C, le quart de la valeur de σ^R de la fibre brute (fig. 57).

Le module d'Young de la fibre Tyranno Lox-E est particulièrement faible pour la fibre brute et augmente régulièrement lorsque Tp croît jusqu'à Tp = 1300°C, puis chute brutalement au-delà de cette température de traitement.

1.2 - Propriétés mécaniques à haute température

1.2.1 - Tests de relaxation en flexion

Des études antérieures ont montré qu'un essai de relaxation de contrainte en flexion était un moyen simple et efficace pour comparer la résistance au fluage de

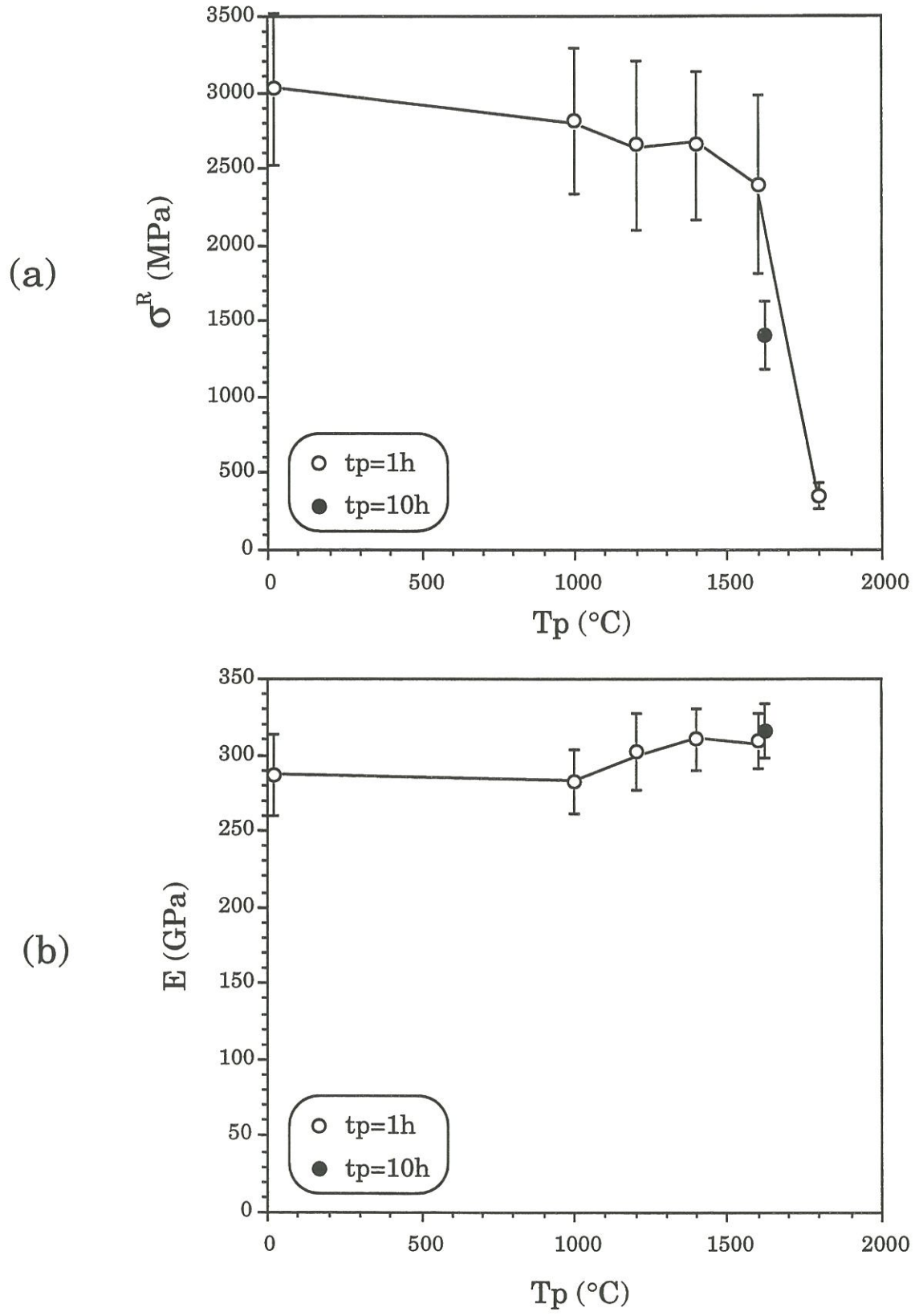


Fig. 56: Evolution de la contrainte à rupture (a) et du module d'Young (b) à température ambiante des fibres Hi-Nicalon en fonction de la température de traitement (Tp) sous argon (100 kPa).

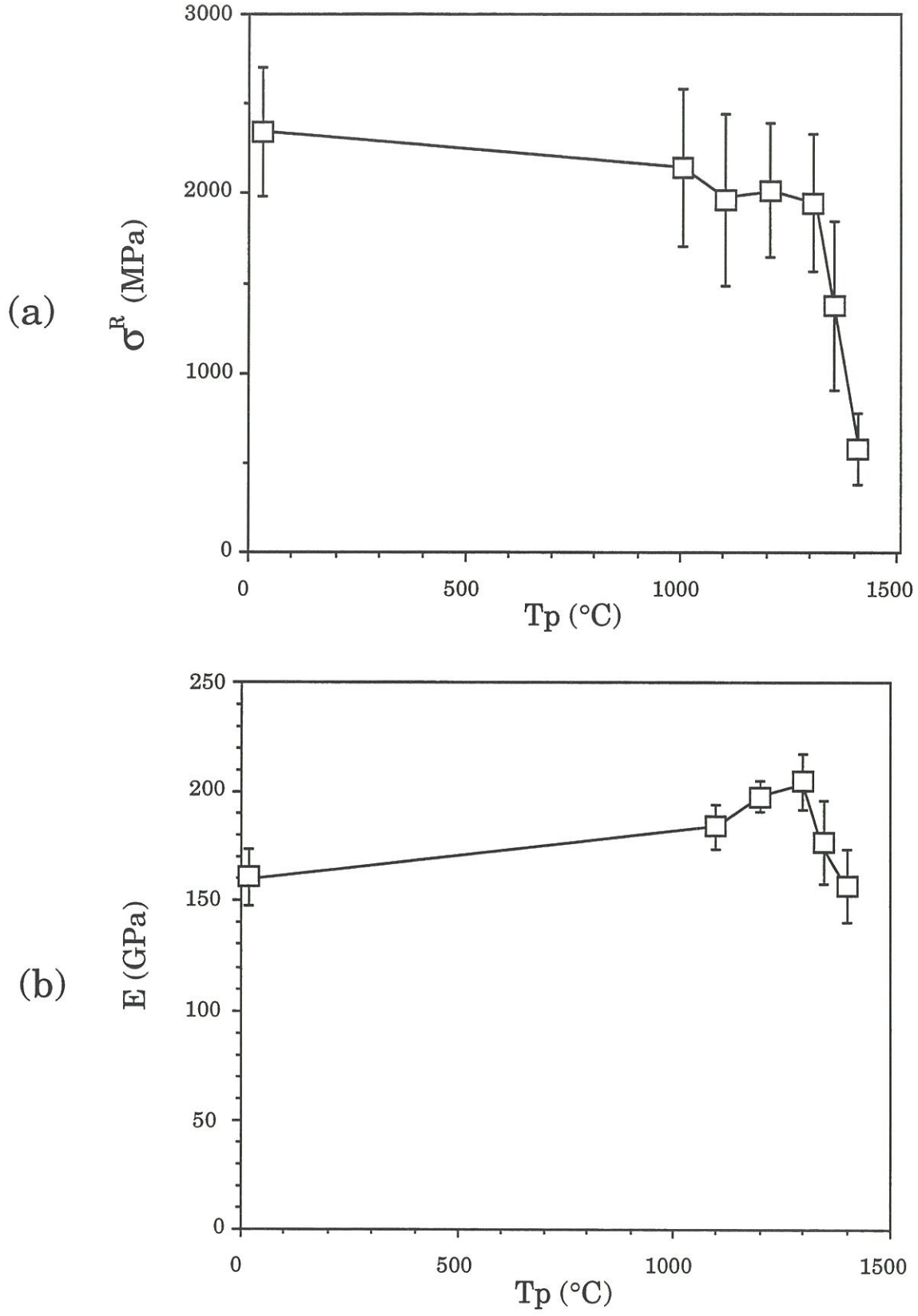


Fig. 57: Evolution de la contrainte à rupture (a) et du module d'Young (b) à température ambiante des fibres Tyranno Lox-E en fonction de la température de traitement (Tp), pour tp=1h, sous argon (100 kPa).

fibres céramiques et, dans certains cas, pour évaluer sa dépendance vis à vis du temps et de la température [52-53].

Une contrainte de flexion est appliquée à la fibre (qui est initialement rectiligne) en lui imposant un rayon de courbure R_0 constant (fig. 58). Elle est ensuite soumise à un recuit d'une heure sous atmosphère contrôlée. Après retour à température ambiante, le traitement a pour effet d'imprimer à la fibre une courbure résiduelle dont le rayon est R. Le taux de relaxation de contrainte peut être quantifié par le paramètre m qui relie les rayons de courbure initial R_0 et final R et s'exprime par : $m = 1 - R_0/R$. Ainsi à une température donnée, une valeur de m proche de zéro caractérise un matériau apte à se déformer plastiquement sous l'effet d'une contrainte (à priori peu résistant au fluage). Par contre, une valeur de m proche de 1 est caractéristique d'un matériau plutôt résistant au fluage.

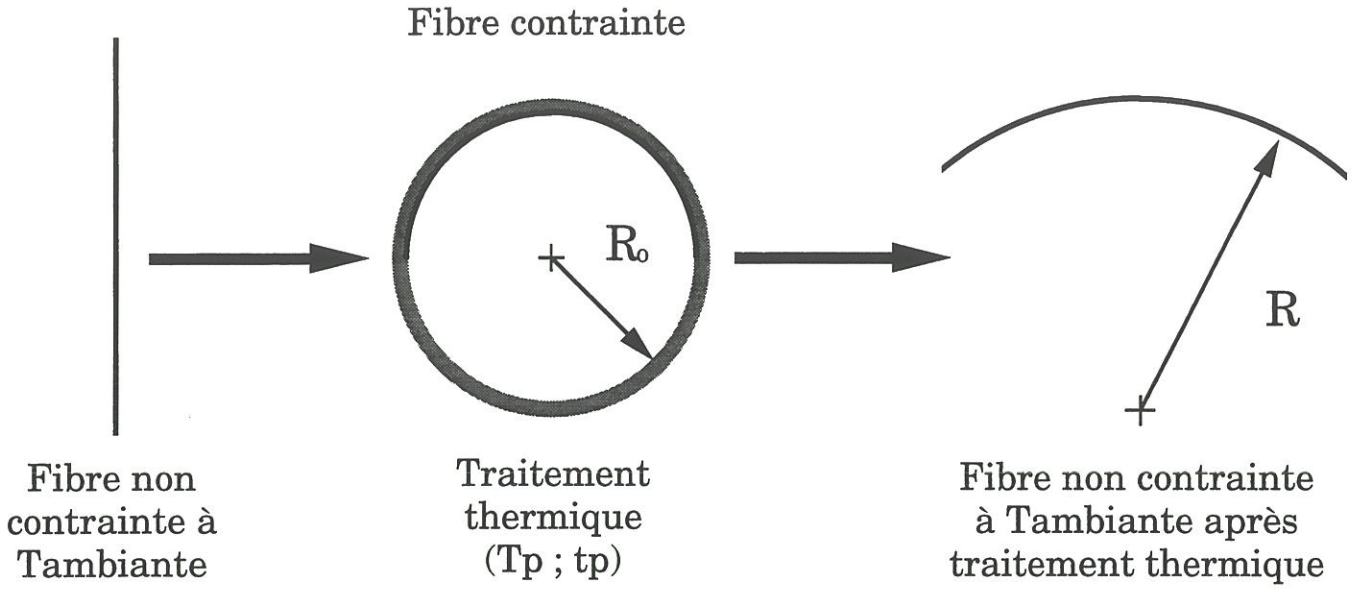
La figure 58b représente l'évolution du paramètre m en fonction de la température de traitement pour les fibres Nicalon NL 202 et Hi-Nicalon brutes et traitées 1h à 1600°C. Les résultats relatifs à la fibre Nicalon NL 202 sont en bon accord avec ceux publiés récemment par d'autres auteurs [53].

Une déformation résiduelle apparaît à partir de 1100°C dans le cas de la fibre Hi-Nicalon. De manière générale, la fibre Hi-Nicalon possède un meilleur comportement en relaxation que la fibre NL 202, dans le sens où la déformation résiduelle mesurée après recuit -pour une contrainte, un temps et une température donnés- est inférieure à celle de la fibre Nicalon standard.

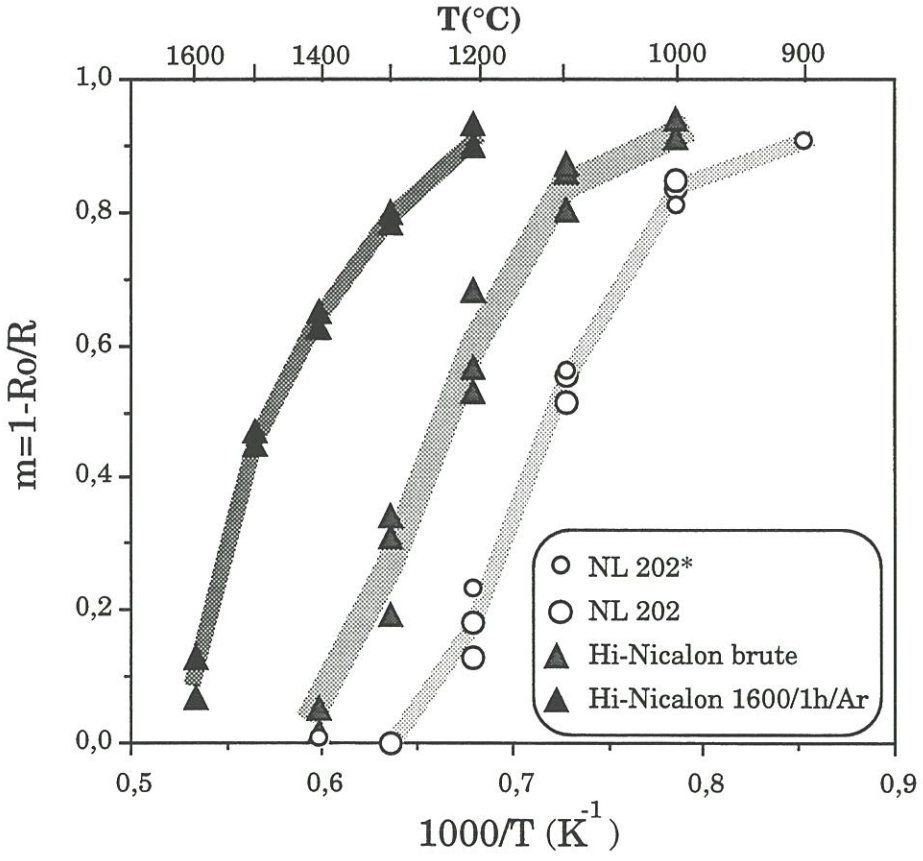
Le traitement thermique de la fibre à 1600°C se traduit par une résistance à la relaxation accrue d'environ 200°C par rapport à la fibre brute. Ainsi, la valeur m = 0,5 est obtenue respectivement à ≈ 1100°C pour la fibre NL 202, ≈ 1220°C pour la fibre Hi-Nicalon et ≈ 1480°C pour la fibre Hi-Nicalon qui a été vieillie 1h à 1600°C préalablement au test.

1.2.2 - Tests de fluage sous argon

Les essais de fluage ont été réalisés sur des échantillons monofilamentaires d'une longueur d'environ 160 mm. Les fibres sont fixées sur des plaquettes d'alumine à l'aide d'une colle réfractaire et leur diamètre mesuré par interférométrie laser. De façon à minimiser les fluctuations de la contrainte appliquée le long de la



(a)



(b)

Fig. 58: Caractérisation de la résistance au fluage par test de relaxation: (a) Principe du test (test BSR) d'après [52], (b) Influence de la température de pyrolyse sous argon (100kPa, tp=1h) sur la relaxation de contrainte de fibres Nicalon NL 202, Hi-Nicalon brutes et Hi-Nicalon pré-traitée 1h à 1600°C sous argon (* (○) d'aprés Tressler et al.).

fibre, seuls les échantillons ayant un diamètre constant sur toute la longueur testée ont fait l'objet d'un essai.

L'appareillage utilisé a été décrit par ailleurs [54]. La fibre est suspendue au couvercle de l'enceinte et fixée à l'extrémité d'un balancier horizontal dont l'autre extrémité est reliée à l'âme d'un capteur de déplacement qui enregistre l'allongement de la fibre. L'ensemble est équilibré et la charge, calculée en fonction de la contrainte souhaitée, est appliquée en suspendant une nacelle lestée dans l'axe de la fibre.

L'environnement de la fibre est contrôlé par une chambre évacuée à l'aide d'une pompe turbomoléculaire (pression résiduelle 10^{-5} Pa). L'enceinte est ensuite remplie d'argon de haute pureté avec une pression de 10^5 Pa.

La fibre est portée à la température de l'essai à l'aide d'un système de chauffage inductif. Des profils de température ont été réalisés le long de l'axe de la fibre pour différentes températures d'essai. La vitesse de montée en température de la fibre est élevée (70°C/min.) de façon à limiter l'évolution et la déformation de la fibre avant le début de l'essai.

Un dispositif complémentaire a été adapté permettant d'appliquer la charge par l'intermédiaire d'un système de translation étanche, actionné de l'extérieur de l'enceinte. La contrainte peut, le cas échéant, n'être appliquée que lorsque la température de l'essai est atteinte et ainsi éviter que la fibre ne se déforme lors de la montée en température. Ce dispositif permet en outre d'appliquer à la fibre des cycles de charge-décharge et d'alterner les mesures de déformation en fluage et de recouvrance.

Les essais ont été réalisés dans une gamme de température allant de 1000 à 1600°C et pour des contraintes appliquées de 0,1; 0,5 et 1GPa.

Les fibres ont été soumises à deux types d'essais : (i) des essais de fluage classiques comportant une montée en température rapide (70°C/min.) suivie d'un palier à la température de l'essai prolongé jusqu'à la rupture et (ii) des essais comportant dans le temps une série de segments isothermes de température croissante, réalisés sur une même fibre (fig. 59). Dans ce dernier cas, la durée de chaque palier a été choisie de façon à enregistrer, pour chaque température, le domaine de fluage secondaire. L'avantage de cette méthode est de pouvoir déterminer pour une seule fibre et une contrainte donnée, l'évolution de la vitesse de déformation en régime stationnaire en fonction de la température.

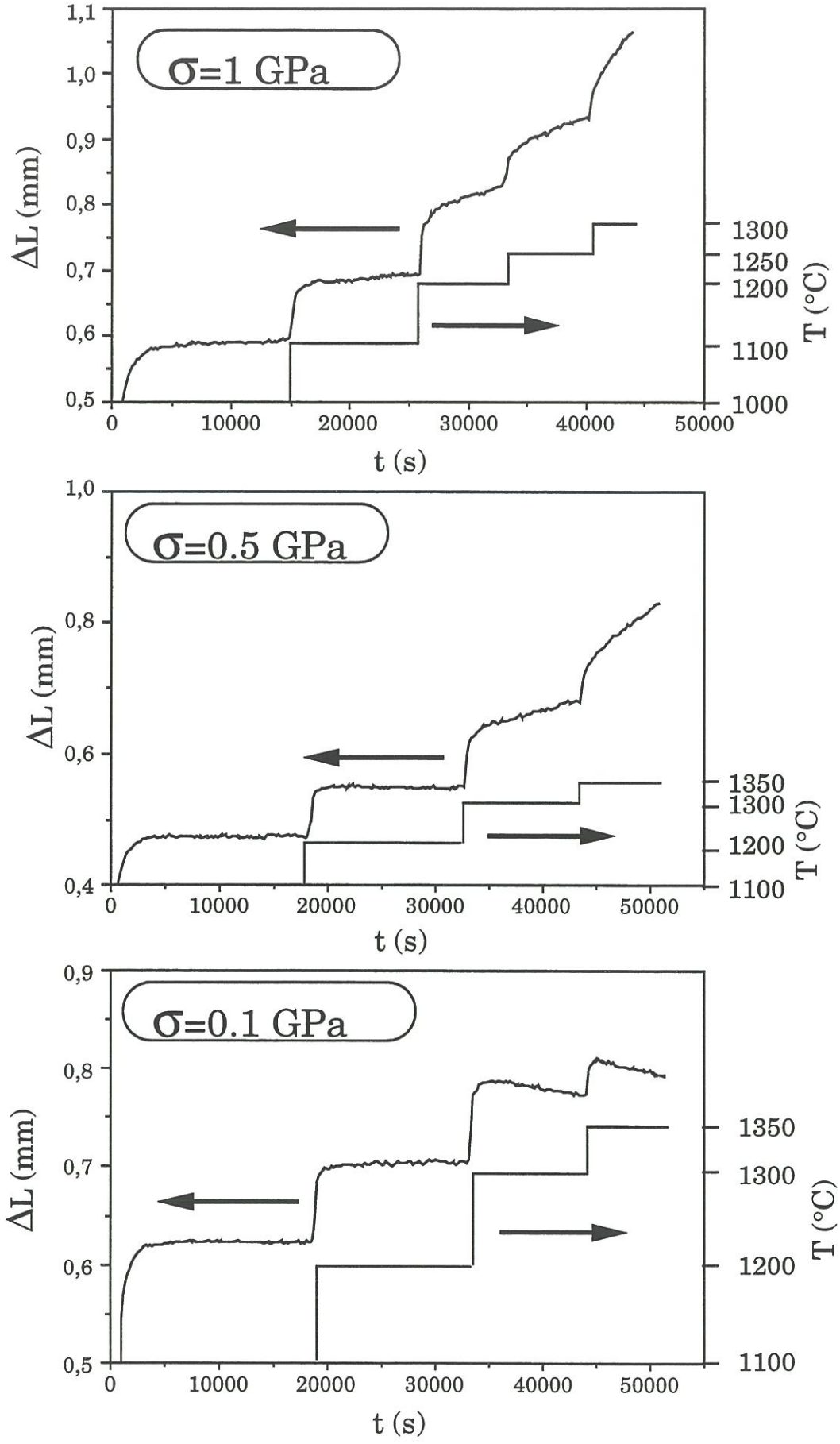


Fig. 59: Allongement de la fibre Hi-Nicalon en fonction du temps, de la contrainte appliquée et de la température.

Fibre Hi-Nicalon brute

Le dispositif de mise sous tension de la fibre, décrit précédemment, permet de mettre en évidence la déformation élastique puis la déformation en fluage primaire et éventuellement secondaire dans son intégralité (fig. 60). En effet, lorsque la contrainte est appliquée à la fibre dès la température ambiante, une déformation peut être enregistrée au cours de la montée en température et conduire ainsi à une sous-estimation de la déformation en fluage, en particulier lorsque Te > 1400°C.

Les mesures d'allongement en fonction du temps pour une contrainte imposée de 1GPa et pour des températures d'essai allant de Te=1200 à 1600°C sont reportées à la figure 61. D'une manière générale, à charge constante, l'élévation de la température se traduit comme on pouvait l'attendre par une vitesse d'allongement croissante et un temps de rupture plus court. Un domaine de fluage stationnaire (vitesse d'allongement sensiblement constante) est observable dans tous les cas où la température d'essai est inférieure ou égale à Te = 1400°C. Pour les températures supérieures, la vitesse d'allongement décroît progressivement jusqu'à la rupture ce qui suggère un fluage de type primaire. Les vitesses d'allongement en fonction de la température sont représentées dans un diagramme $\ln(\dot{\Delta L}_{oT}) = f(1/T)$ à la figure 62.

Les allongements, en fonction du temps, des fibres qui ont été soumises à des paliers de température croissante (fig. 59) font apparaître comme précédemment un domaine de fluage primaire suivi d'un régime de fluage stationnaire jusqu'à 1350°C. Les vitesses d'allongement correspondantes ont pu être déterminées à partir de 1000°C pour une contrainte de 1 GPa et de 1300°C pour une contrainte de 0,5 GPa. Les valeurs obtenues pour une contrainte de 1GPa sont en bon accord avec celles qui ont été établies lors des essais précédents. Ceci traduit le fait que pour une température d'essai peu élevée (T ≤ 1350°C), les essais antérieurs à des températures inférieures n'affectent pas la vitesse d'allongement vis à vis de celle qui a été mesurée à l'aide d'un essai "classique". Par contre, pour T≥1400°C, le domaine de fluage secondaire est plus restreint et conduit à des vitesses d'allongement plus faibles.

Afin d'évaluer l'influence de la température seule sur la déformation de la fibre, des essais équivalents ont été réalisés en appliquant une très faible contrainte à la fibre (σ = 0,1GPa), pour des températures comprises entre 1100 et 1350°C (fig. 59). Aucune déformation n'est enregistrée en fonction du temps en dessous de

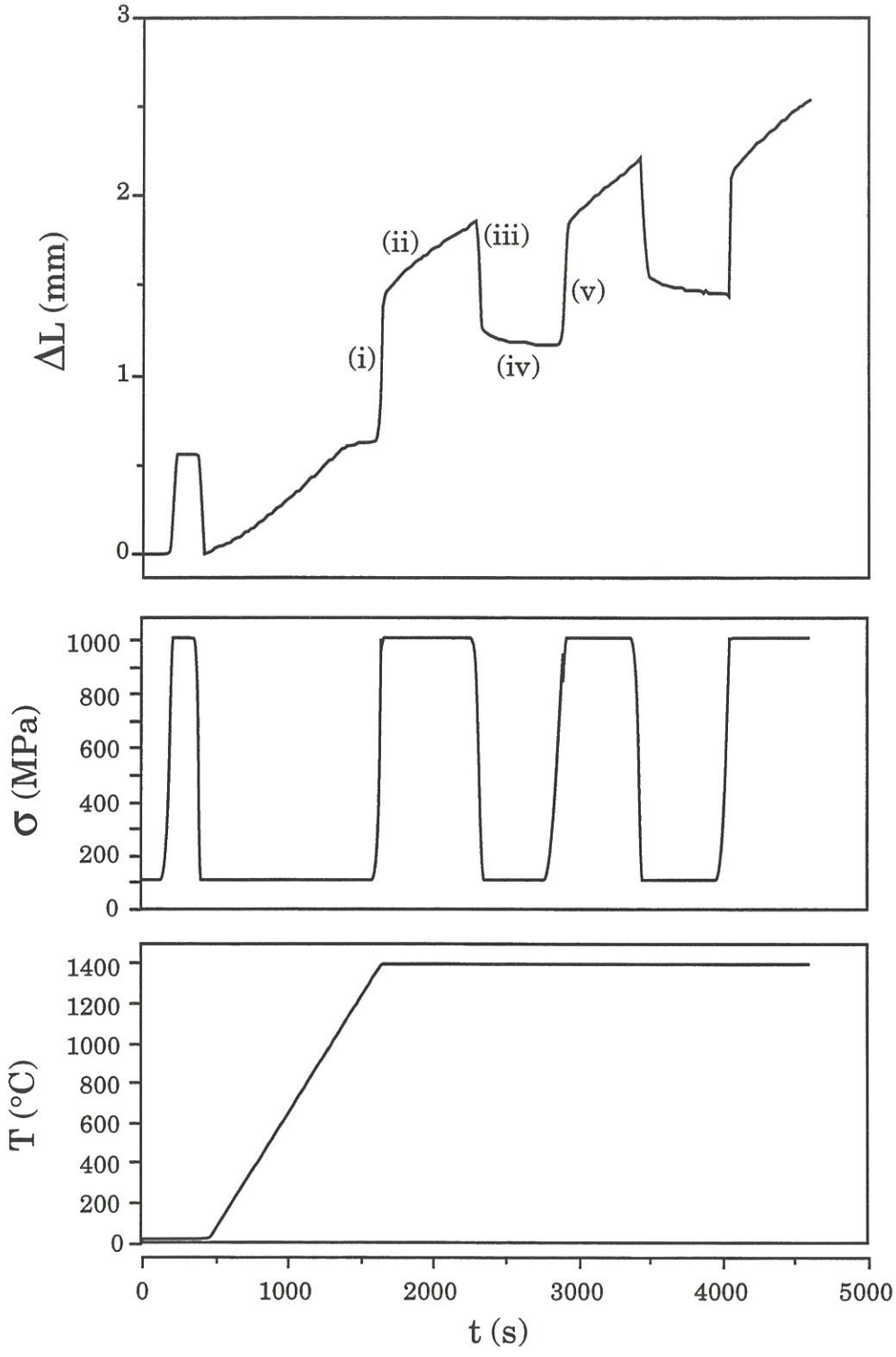


Fig. 60: Allongement de la fibre Hi-Nicalon en fonction du temps, de la contrainte appliquée et de la température.

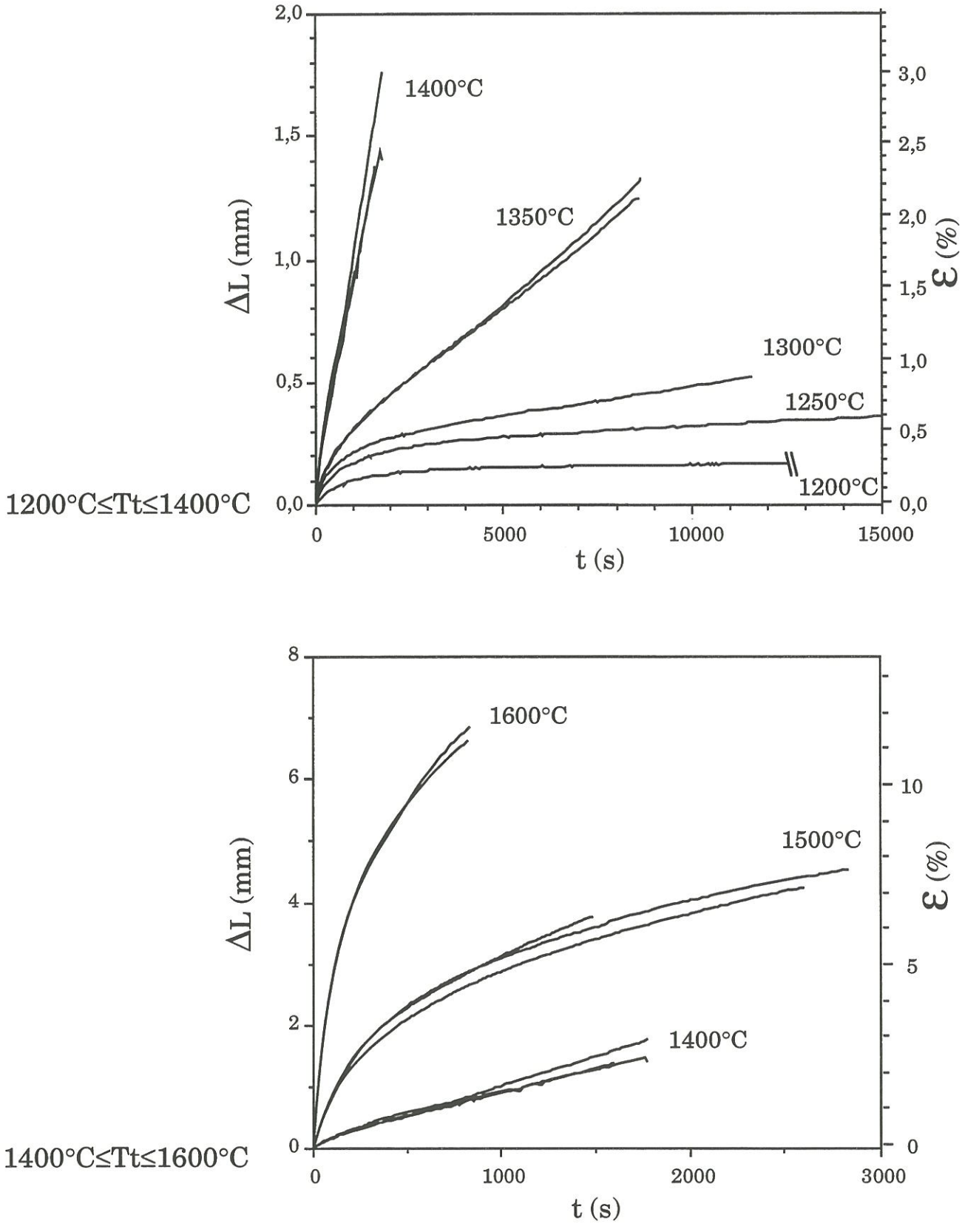


Fig. 61: Allongement (ΔL) et déformation (ε) des fibres Hi-Nicalon en fonction de la température d'essai (Te) sous argon (100kPa) et sous une contrainte appliquée de 1GPa.

1300°C. Pour Tt = 1300°C et au delà, la fibre se contracte progressivement et d'autant plus rapidement que la température est élevée.

L'allongement enregistré pendant un essai de fluage à 1400°C sous l'effet d'une contrainte alternant entre 0,1 et 1 GPa (fig. 60) permet de distinguer : la première composante élastique (i) lors de la mise sous charge, l'allongement en fluage primaire et stationnaire (ii) pour une contrainte de 1GPa, la composante élastique (iii) due au déchargement, la recouvrance de l'allongement (iv) pour une faible contrainte, etc... Il est intéressant de noter que la première déformation élastique (i) lors de la mise sous charge soit supérieure aux suivantes (en chargement ou déchargement e.g., (v)), suggérant que le premier cycle donne lieu à une augmentation de la rigidité de la fibre. D'autre part, il apparaît que la recouvrance de la déformation sous très faible contrainte n'est pas totale, ce qui confirme le fait que le fluage induit une déformation permanente. La déformation comporte donc à la fois une composante viscoélastique (recouvrance) et viscoplastique (déformation permanente).

Pour une contrainte appliquée de 1 GPa, les vitesses d'allongement en régime stationnaire ($\dot{\Delta L}_{oT}$), reportées dans un diagramme d'Arrhénius ($\ln(\dot{\Delta L}_{oT}) = f(1/T)$) (fig. 62) font apparaître deux domaines linéaires de variation thermique correspondant à des énergies d'activation apparentes (Q_{ap}) différentes. De 1000 à 1250°C, l'énergie d'activation apparente est de 220 $kJ.mol^{-1}$, alors qu'à partir de 1300°C, le phénomène devient beaucoup plus sensible à l'effet de la température (Q_{ap} = 680 $kJ.mol^{-1}$).

Tenant compte du fait que la température n'est pas uniforme le long de la fibre (mors froids), les valeurs des vitesses d'allongement en régime stationnaire $\dot{\Delta L}_{oT}$ en fonction de la température d'essai ont été utilisées pour calculer (i) l'(les) énergie(s) d'activation (Q) du fluage, (ii) les longueurs de jauge équivalentes (L_{eT}) et enfin, (iii) les vitesses de déformation en régime stationnaire (fig. 62) (voir annexe I du troisième projet de publication). En outre, les courbes complètes de déformation en fluage (fluage primaire et secondaire) ont été calculées à partir des valeurs de L_{eT} (fig. 61).

L'énergie d'activation déduite de la variation thermique des vitesses de déformation en régime stationnaire pour une contrainte de 1GPa est de Q = 220±17

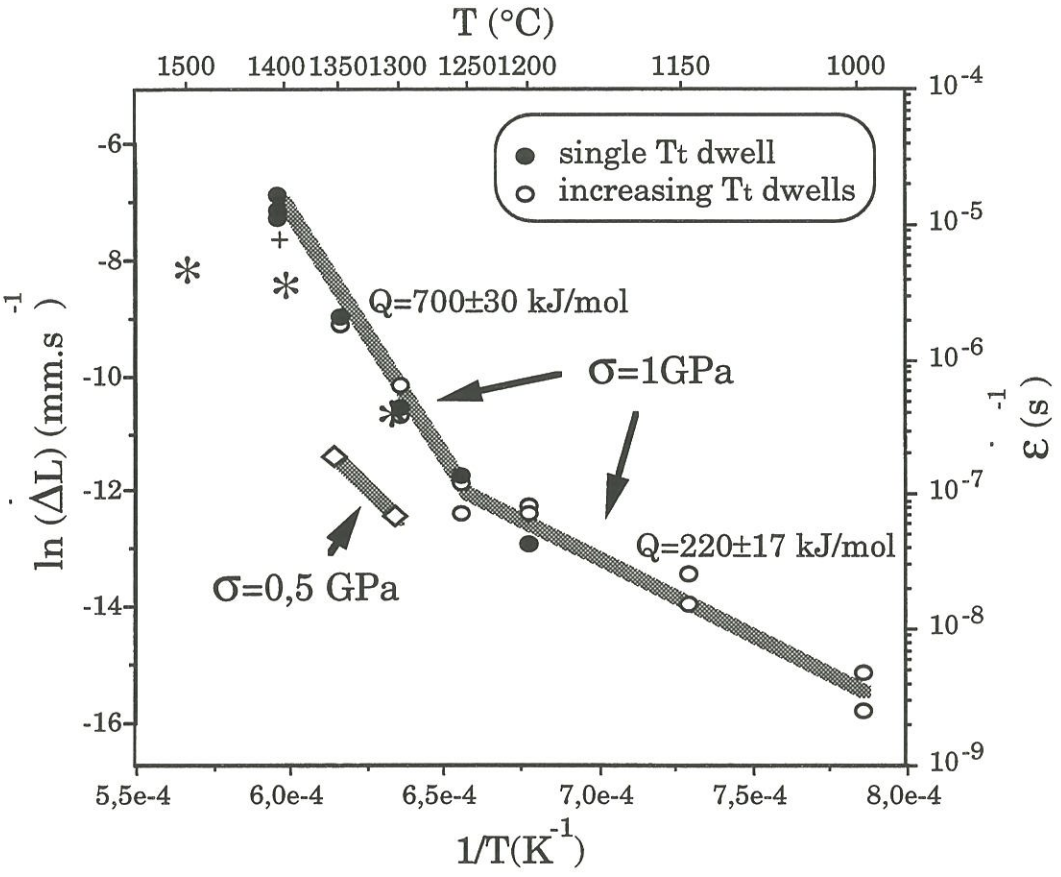


Fig. 62: Vitesse d'allongement en régime stationnaire en fonction de la température d'essai (Tt) et vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon}$) en fonction de la température, pour les fibres Hi-Nicalon brutes (○ ;●) et traitées (1400°C/1h/Ar) (+) et (1600°C/1h/Ar) (*).

$kJ.mol^{-1}$ pour $1000 \leq T \leq 1250°C$ et $Q = 700 \pm 30$ $kJ.mol^{-1}$ pour $1250 \leq T \leq 1400°C$ (fig. 62).

Fibre Hi-Nicalon vieillie 1h à 1600°C sous argon

Des tests de fluage ont également été réalisés dans des conditions analogues (Te=1400°C, σ=1GPa) sur des fibres *préalablement* pyrolysées 1h à Tp=1400 et 1600°C sous argon. L'objectif de ces essais était de mettre en évidence si les modifications structurales de la fibre avec Tp influaient sur leur comportement en fluage. Les courbes de fluage (exprimées directement en déformation, i.e. après calcul de la longueur de jauge équivalente, comme indiqué plus haut) des fibres brutes et pyrolysées sont reportées à la figure 63. Comme précédemment, elles font apparaître un domaine de fluage primaire puis stationnaire quelle que soit Tp. Il apparaît que la vitesse de déformation en régime stationnaire diminue de manière notable lorsque Tp augmente. La durée de vie sous charge des fibres pyrolysées à 1400°C est supérieure à celle des fibres brutes alors que pour Tp=1600°C elle est considérablement réduite.

Les courbes de fluage pour une contrainte de 1GPa relatives aux fibres brutes et traitées 1h à 1600°C sous argon, en fonction de la température de l'essai ($1200 \leq Tt \leq 1500°C$) sont reportées à la figure 64. D'une part, la déformation des fibres préalablement traitées à haute température est inférieure à celle des fibres brutes, quelle que soit la température d'essai. Ceci est manifeste à hautes températures (Tt=1400-1500°C), pour lesquelles la résistance au fluage de la fibre traitée est considérablement plus grande. Il apparaît, d'autre part, que la déformation en fluage de la fibre traitée comporte un domaine stationnaire jusqu'à une température de 1500°C, alors qu'il n'était observé que jusqu'à 1400°C pour la fibre brute.

Fibre Tyranno Lox-E brute

Les fibres Tyranno Lox-E ont également été soumises à des essais de fluage sous argon à des températures allant de 1100 à 1250°C. Les allongements en fonction du temps, de la température d'essai et pour une charge constante de σ=1GPa sont reportés à la figure 65a. Comme pour la fibre Hi-Nicalon, une augmentation de la vitesse de l'allongement et une diminution de la durée de vie de la fibre résultent de l'élévation de la température d'essai. L'allongement et la vitesse d'allongement pour une température et un temps donnés sont considérablement plus

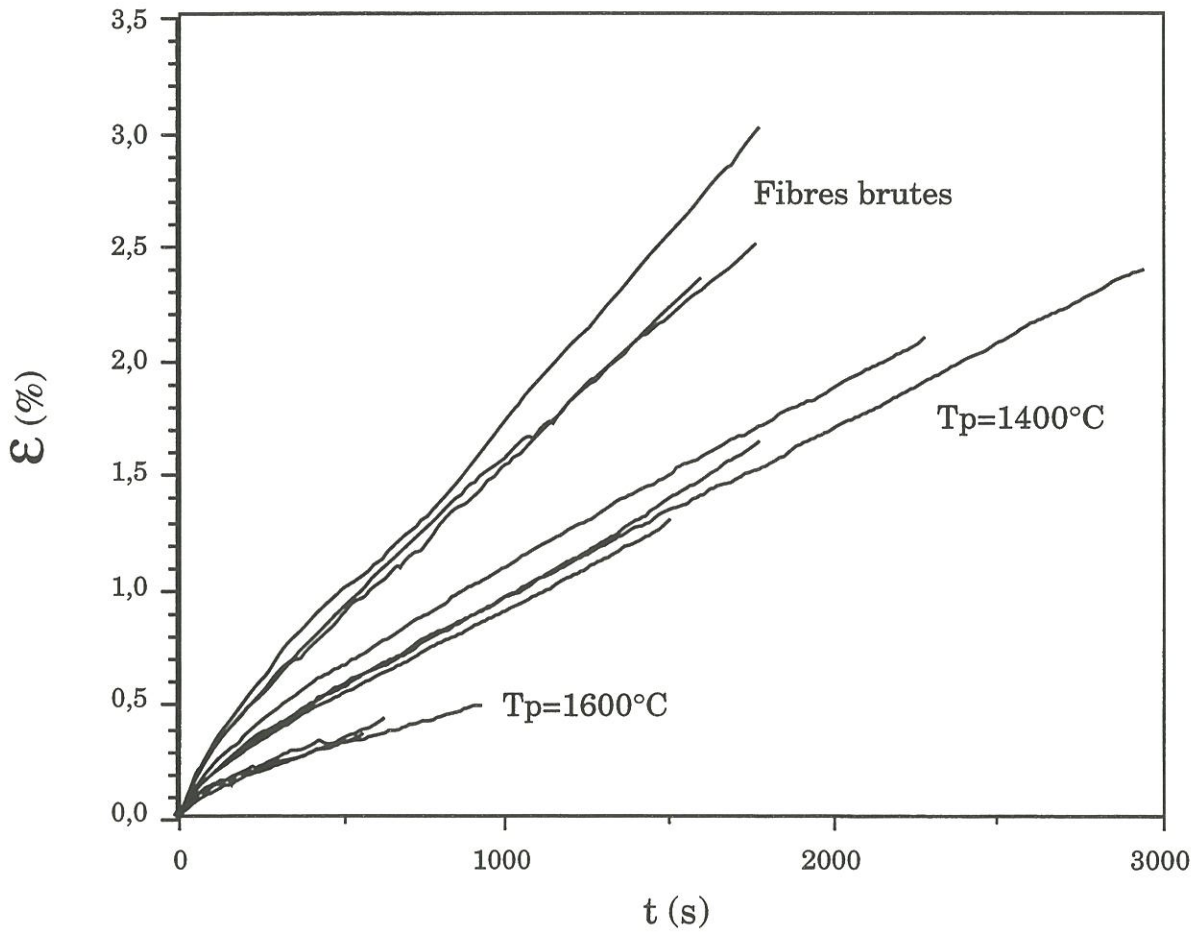


Fig. 63: Influence de la température de pré-traitement thermique Tp sur la déformation en fluage à 1400°C de la fibre Hi-Nicalon. Traitements sous argon (100kPa), Tp=1400-1600°C, tp=1h. Tt=1400°C, σ=1 GPa.

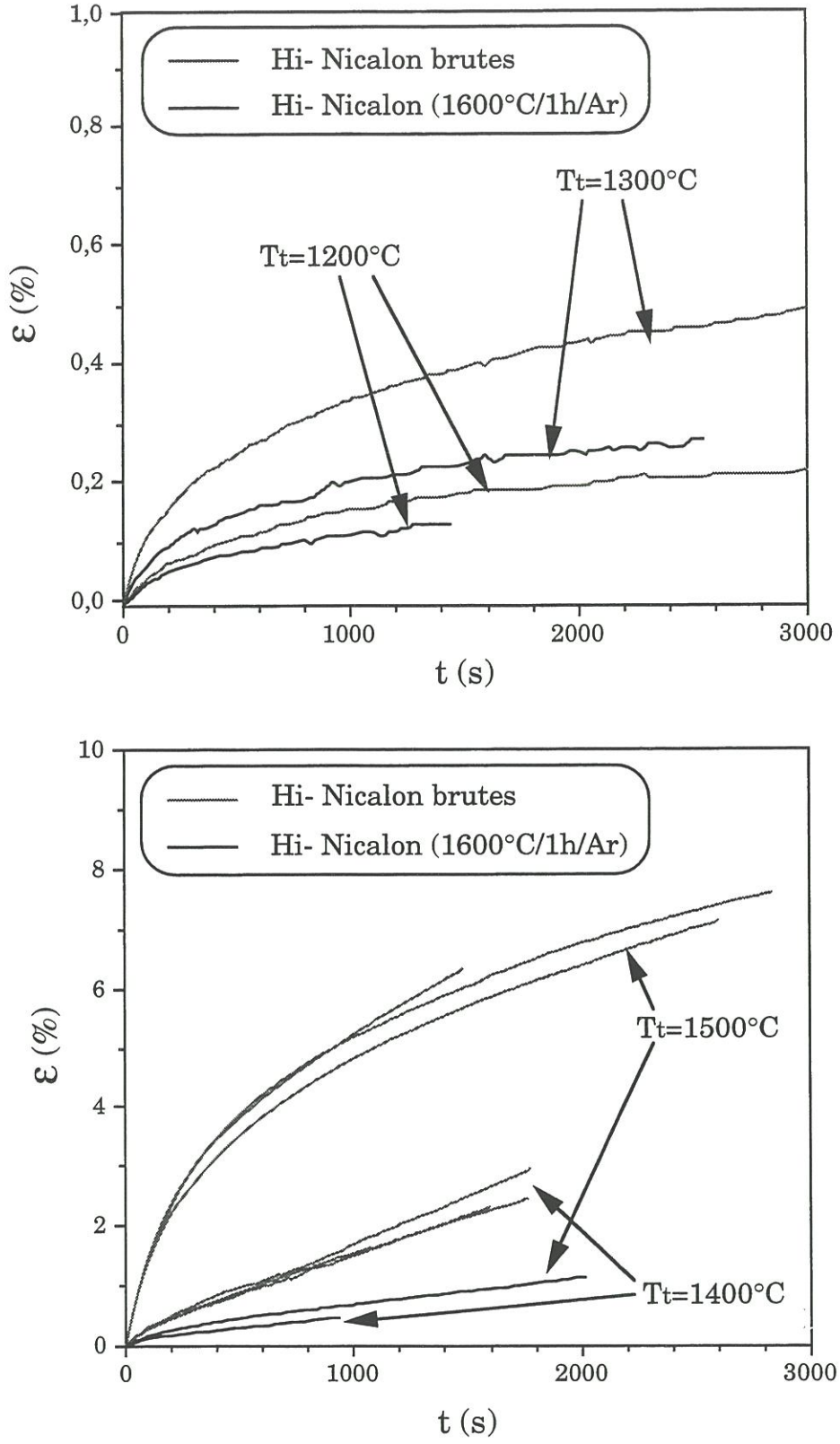


Fig. 64: Influence du pré-traitement thermique sous argon (Tp=1600°C, tp=1h) et de la température d'essai sur la déformation en fluage de la fibre Hi-Nicalon. Tt=1200-1500°C, σ=1 GPa.

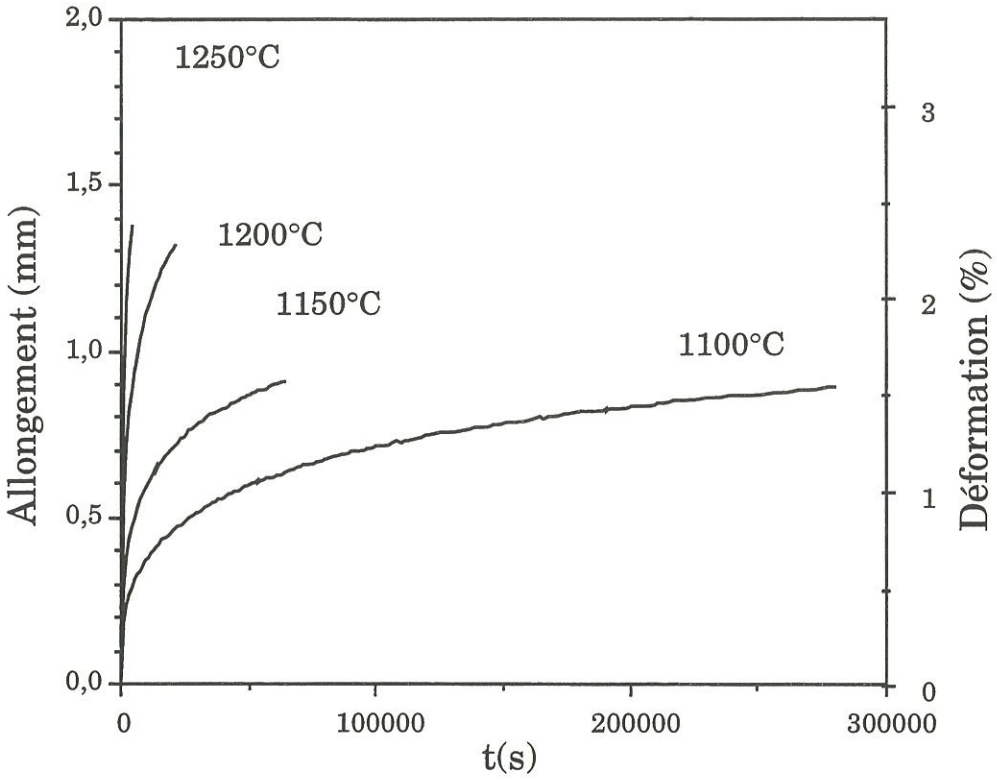


Fig. 65a: Courbes de fluage sous argon des fibres Tyranno Lox-E. Allongement et déformation en fonction de la température et du temps (σ=1GPa).

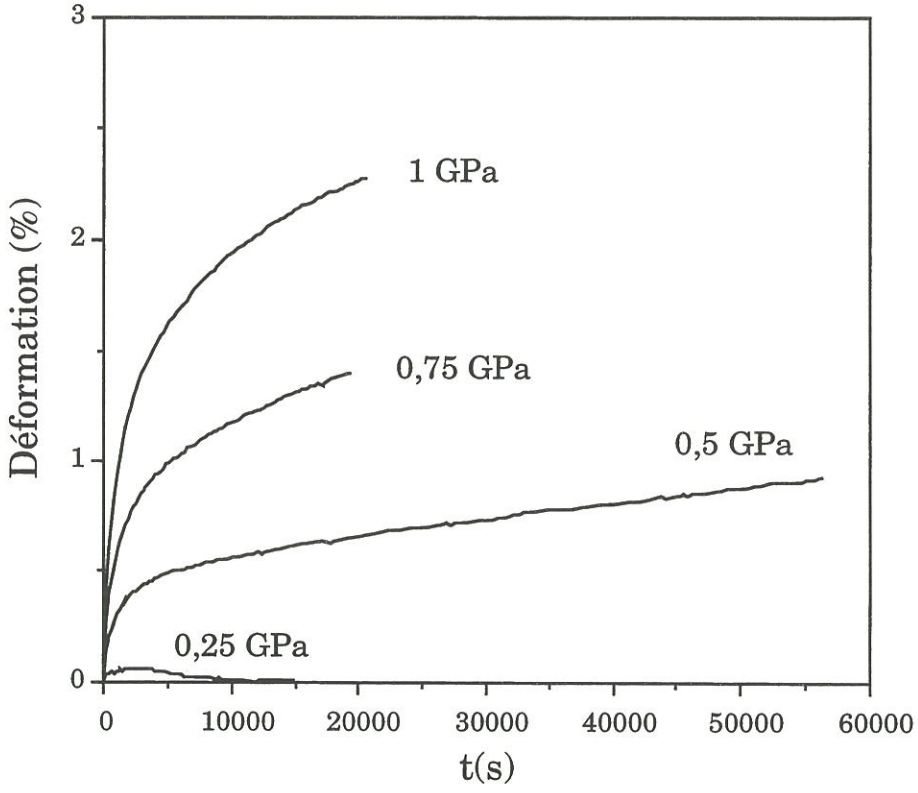


Fig. 65b: Courbes de fluage des fibres Tyranno Lox-E. Déformation en fonction de la contrainte appliquée et du temps (Tt=1200°C).

grands dans le cas de la fibre Tyranno Lox-E que dans celui de la fibre Hi-Nicalon. En outre, la fibre Tyranno Lox-E se distingue par l'absence de domaine de fluage stationnaire rigoureux, y compris pour les températures testées les plus faibles, comportement qui rappelle celui de la fibre Nicalon NL 202 [55]. Les vitesses d'allongement qui ont été mesurées soit lors d'un domaine "pseudo-stationnaire" précédant la rupture (Tt = 1100 et 1150°C), soit au moment de la rupture (Tt > 1150°C) sont reportées dans un diagramme $\ln(\dot{\Delta L}_{oT}) = f(1/T)$ à la figure 66. La méthode de calcul des déformations n'étant dans ce cas pas applicable (voire annexe I du troisième projet de publication), une valeur arbitraire de longueur de jauge équivalente de 60mm (proche de celles calculées dans le cas de la fibre Hi-Nicalon) a été choisie, de façon à évaluer approximativement la valeur de la vitesse de déformation au moment de la rupture. Cette dernière est thermiquement activée, selon une loi empirique

$$\dot{\varepsilon}_{(rupture)} = A.\exp\left(\frac{-Q_{ap}}{RT_t}\right) \qquad (14)$$

avec une valeur de Q_{ap} de 580±35 $kJ.mol^{-1}$.

Par ailleurs, l'influence de la contrainte appliquée sur la déformation, pour une température d'essai de 1200°C a été étudiée (fig. 65b). Une augmentation de la contrainte appliquée à la fibre se traduit par une vitesse de déformation plus grande et une durée de vie plus courte. Alors qu'aucun fluage stationnaire n'existe pour σ=1GPa, la diminution de la contrainte appliquée se traduit par l'apparition d'un domaine de fluage secondaire, d'autant plus durable que σ est faible (σ=0,75 puis 0,50 GPa). Par contre, pour une contrainte très faible (σ=0,25 GPa), un effet de contraction de la fibre s'oppose à la déformation en fluage.

1.2.3 - Tests de traction à haute température

Des tests de traction à *chaud (Tt ≤ 1450°C) sous air* ont été choisis pour caractériser la résistance et la rigidité des fibres en fonction de la température. Étant donnée la brièveté de l'essai (la traction ayant lieu aussitôt après que la température souhaitée ait été atteinte soit environ 1-2min.) et compte tenu de la

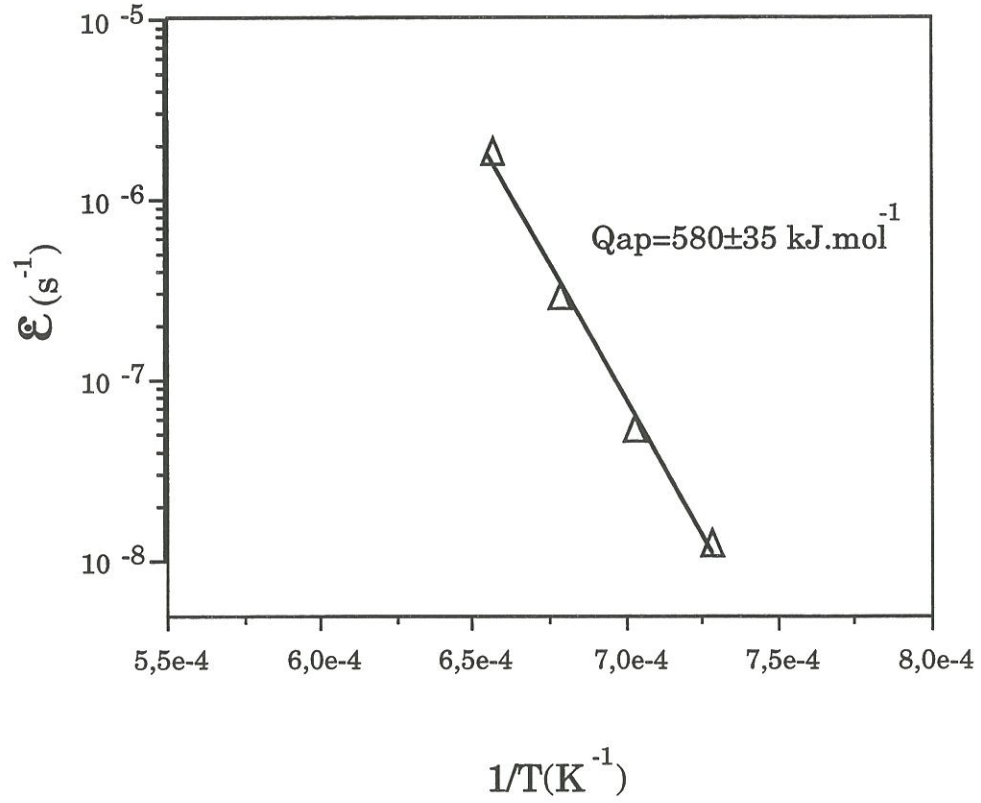


Fig. 66: Vitesse de déformation en régime stationnaire sous argon (100kPa) des fibres Tyranno Lox-E (1GPa).

thermostabilité et la résistance à l'oxydation des fibres, les effets de l'atmosphère oxydante et du vieillissement ne sont pas supposés modifier les propriétés thermomécaniques de la fibre de façon notable.

Une méthode de traction utilisant des mors chauds peut comporter deux inconvénients inhérents au système de collage : (i) une réaction entre le ciment (à base d'alumine) et la fibre à haute température, susceptible de provoquer ainsi une rupture prématurée (ii) le fluage de la colle à haute température, rendant hasardeuse l'estimation de la déformation de la fibre.

Un système de caractérisation faisant appel à des *mors froids* a donc été utilisé afin de s'affranchir des artefacts dus à la fixation de la fibre.

Le système de caractérisation des fibres est analogue à celui développé par Villeneuve et al. [47] à l'exception du système de chauffage qui a été modifié. Le four permettant de porter les échantillons à la température de l'essai (Tt) est ici résistif et ouvrant, ce qui autorise une rapide montée en température de la fibre avant la traction (1 à 2 minutes). La longueur de jauge des échantillons (Lo) est de 200 mm, de sorte que les mors de l'appareillage de traction soient situés en zone froide quelle que soit Tt. Les fibres sont collées à l'aide de colle céramique. La vitesse de traction des fibres est de 1 mm/min.

La morphologie des filaments testés a été caractérisée par MEB, lorsque les extrémités des fibres rompues ont pu être récupérées.

Diverses fibres ont été testées : (i) les fibres Hi-Nicalon brutes préalablement désensimées à l'air à 600°C pendant 3 minutes, (ii) ces mêmes fibres, traitées en température à 1400°C et 1600°C sous argon pendant 1 heure, afin de mettre en évidence l'effet d'un traitement thermique sur les propriétés thermomécaniques des fibres et enfin les fibres Tyranno Lox-E brutes.

Fibre Hi-Nicalon brute

La contrainte à rupture et le module d'Young de la fibre brute ont été déterminés à température ambiante pour la longueur de jauge et la vitesse de déplacement utilisées dans cette étude. Les courbes contrainte/allongement (fig. 67) mettent en évidence le caractère élastique fragile de ces fibres. La contrainte à rupture est particulièrement élevée (≈2500 MPa), malgré la longueur de jauge importante. Les courbes de traction de la fibre testée à Te=1400°C font apparaître trois faits importants : (i) la contrainte à rupture chute de façon significative (fig. 67

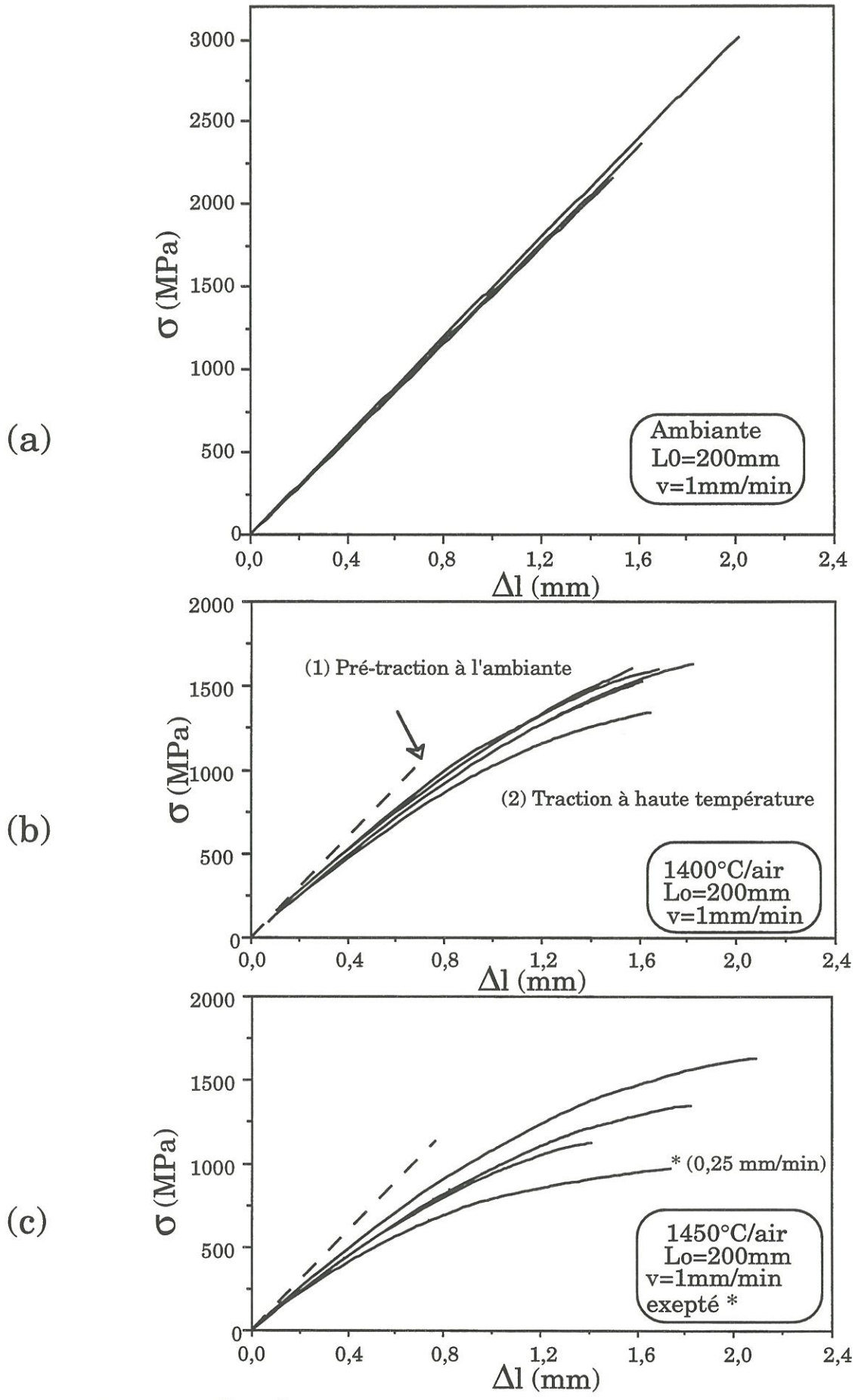


Fig. 67: Courbes contrainte/élongation sous air à haute température des fibres Hi-Nicalon (système de mors froids)

et 70), (ii) la courbe contrainte/déplacement présente un caractère inélastique marqué et (iii) la rigidité de la fibre (mesurée dans la zone de déformation linéaire) diminue de façon sensible.

Le fait d'augmenter la température d'essai se traduit par une amplification de ces trois phénomènes. En outre, le caractère inélastique augmente lorsque la vitesse de traction diminue (fig. 67c).

Un essai de cyclage réalisé sur une fibre (succession de charges et de décharges) confirme ce caractère (fig. 68a). Chaque cycle introduit une nouvelle déformation résiduelle, importante pour le premier cycle puis plus faible mais constante pour les suivants. Par ailleurs, la rigidité de la fibre, mesurée lors de la mise en charge, augmente d'environ 5% entre le premier et le deuxième cycle puis reste constante pour les cycles suivants.

Finalement, un essai de relaxation de contrainte à déplacement fixé a été effectué à Te=1450°C. Malgré le fait que la fibre ne soit pas portée à une température uniforme, il apparaît que la contrainte se relaxe rapidement au cours du temps (fig. 69a).

Fibre Hi-Nicalon vieillie sous argon

Les fibres traitées sous argon à Tp=1400 et 1600°C ont été caractérisées par des essais analogues à ceux décrits précédemment. Les courbes contrainte/déplacement font apparaître les caractéristiques suivantes : (i) la contrainte à rupture est inférieure à celle des fibres non traitées, testées dans les mêmes conditions (fig. 70-71), (ii) le caractère inélastique de la fibre s'estompe sensiblement après traitement à 1400°C (fig. 71b) et pour Tp=1600°C, elle conserve un comportement élastique jusqu'à la rupture (fig. 71c) et (iii) la chute de rigidité due à l'effet de la température est inférieure à celle observée dans le cas de la fibre brute.

Un essai de cyclage, réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites plus haut montre qu'après traitement à 1600°C, la fibre a perdu son caractère inélastique (fig. 68b). La fibre conserve son élasticité au cours des cycles de charge-décharge et ne présente pas de déformation résiduelle après cyclage.

Le fait que la fibre perde son caractère viscoplastique marqué après traitement à 1600°C est également démontré par un essai de relaxation (fig. 69b).

(a)

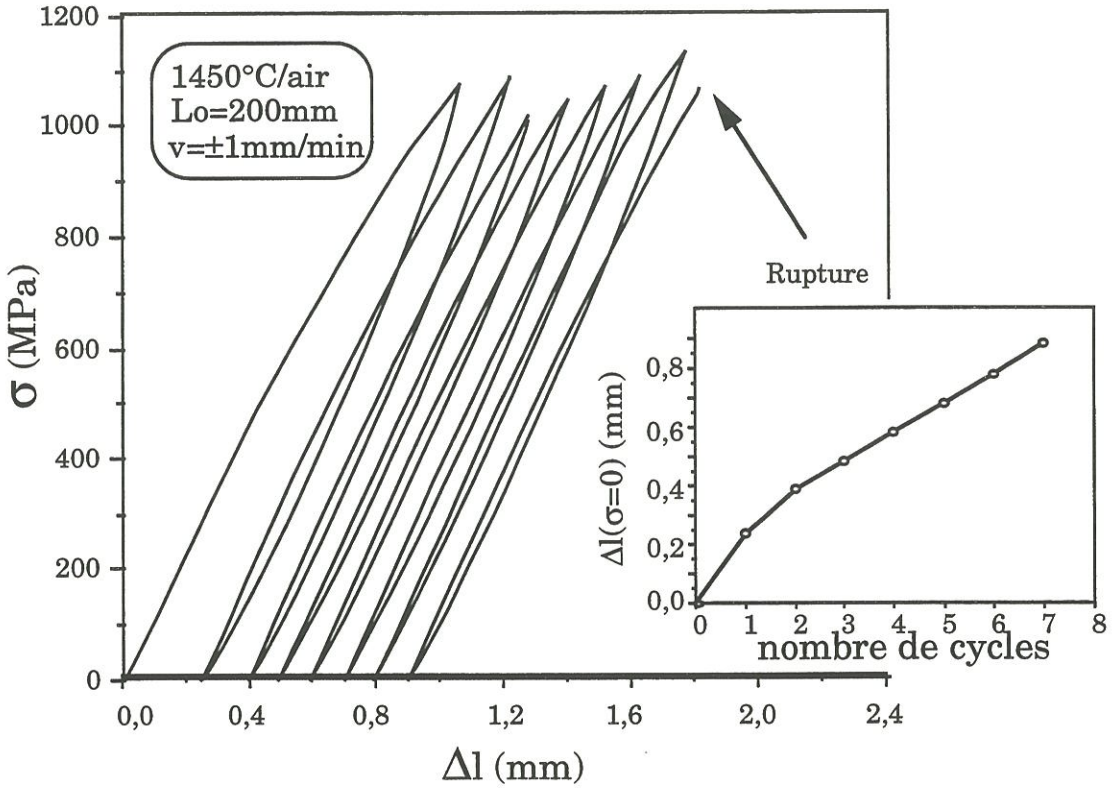


Fig. 68a: Courbe de cyclage sous air à 1450°C d'une fibre Hi-Nicalon
Encart: déformation résiduelle en fonction du nombre de cycles.

(b)

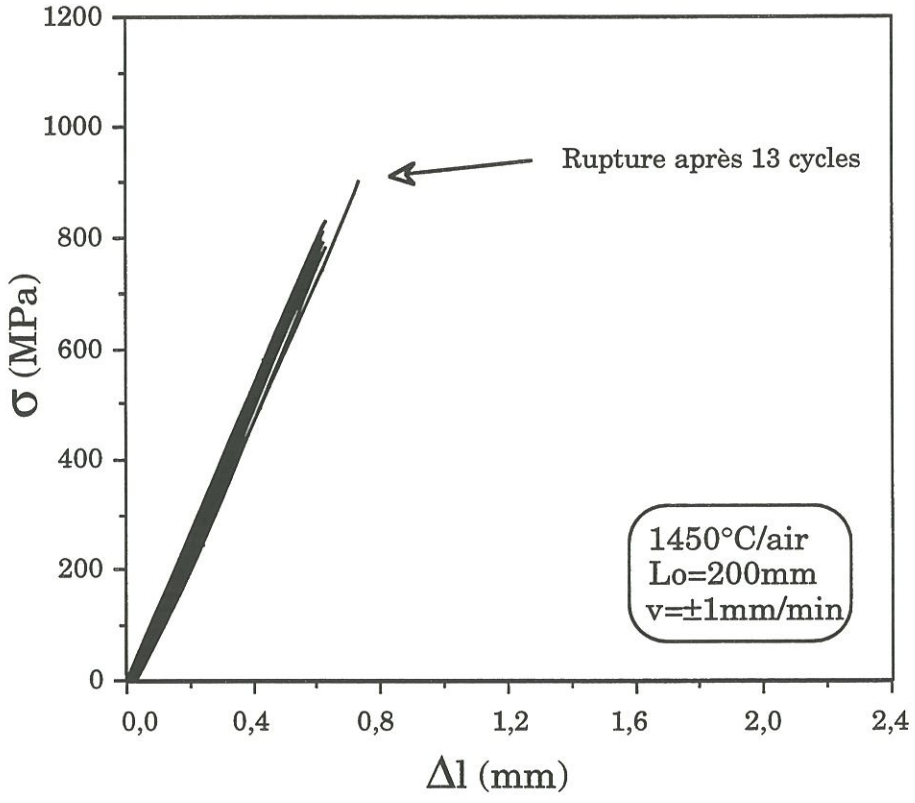


Fig. 68b: Courbe de cyclage sous air à 1450°C d'une fibre Hi-Nicalon pyrolysée 1h à 1600°C sous argon.

(a)

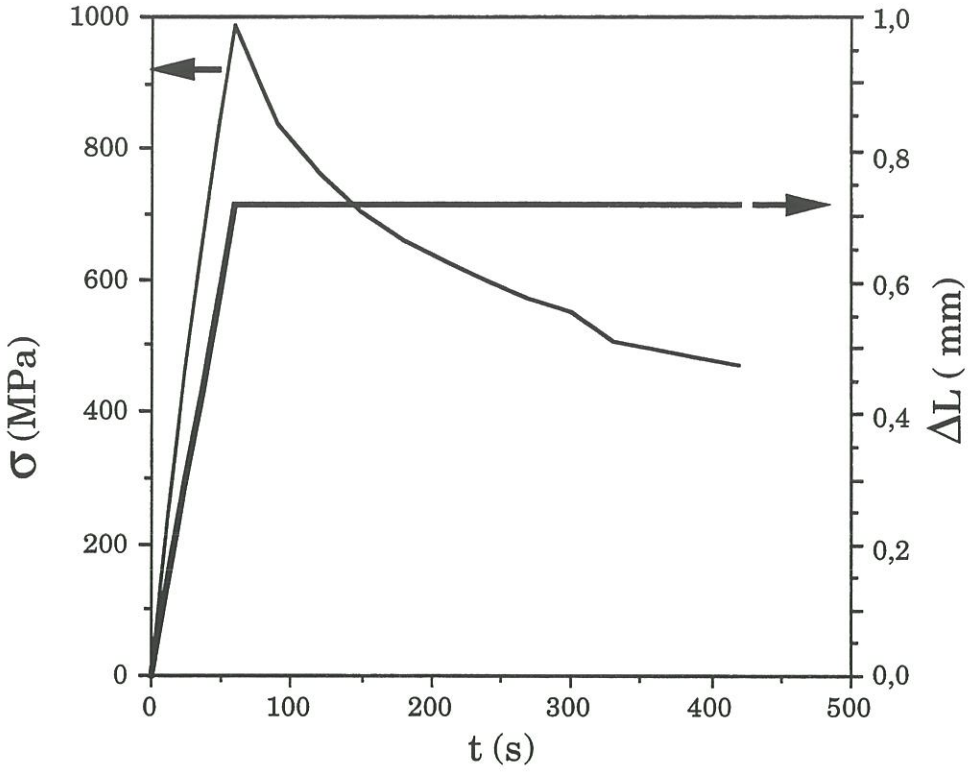


Fig. 69a: courbe de relaxation de contrainte d'une fibre Hi-Nicalon brute, sous air, à 1450°C.

(b)

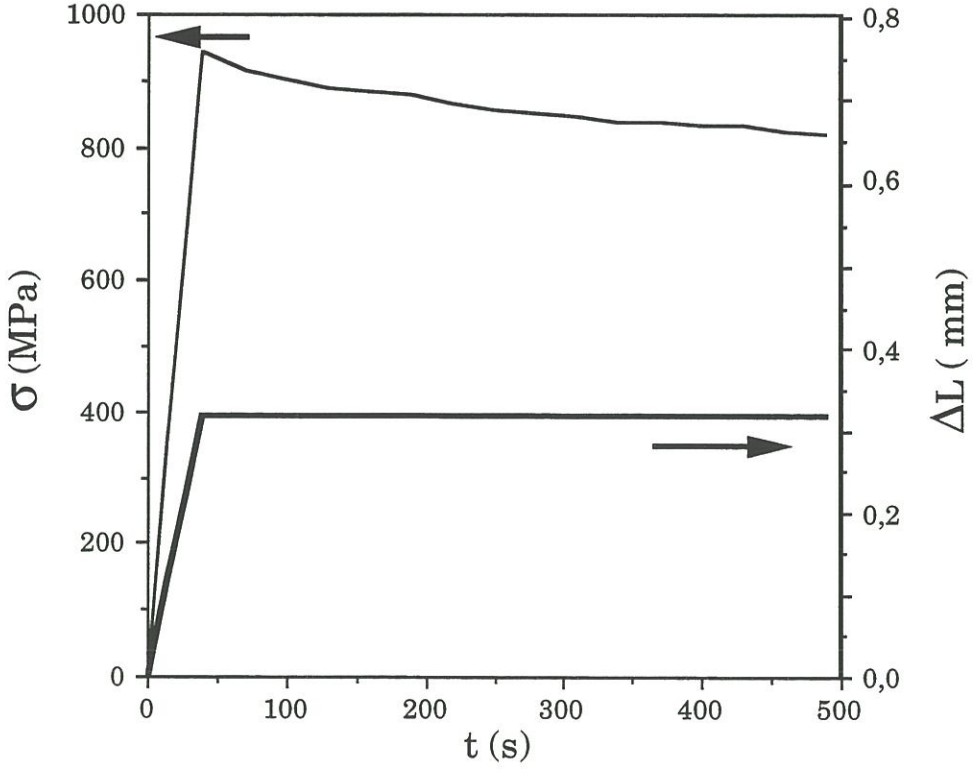


Fig. 69b: courbe de relaxation de contrainte sous air à 1450°C d'une fibre Hi-Nicalon traitée 1h à 1600°C.

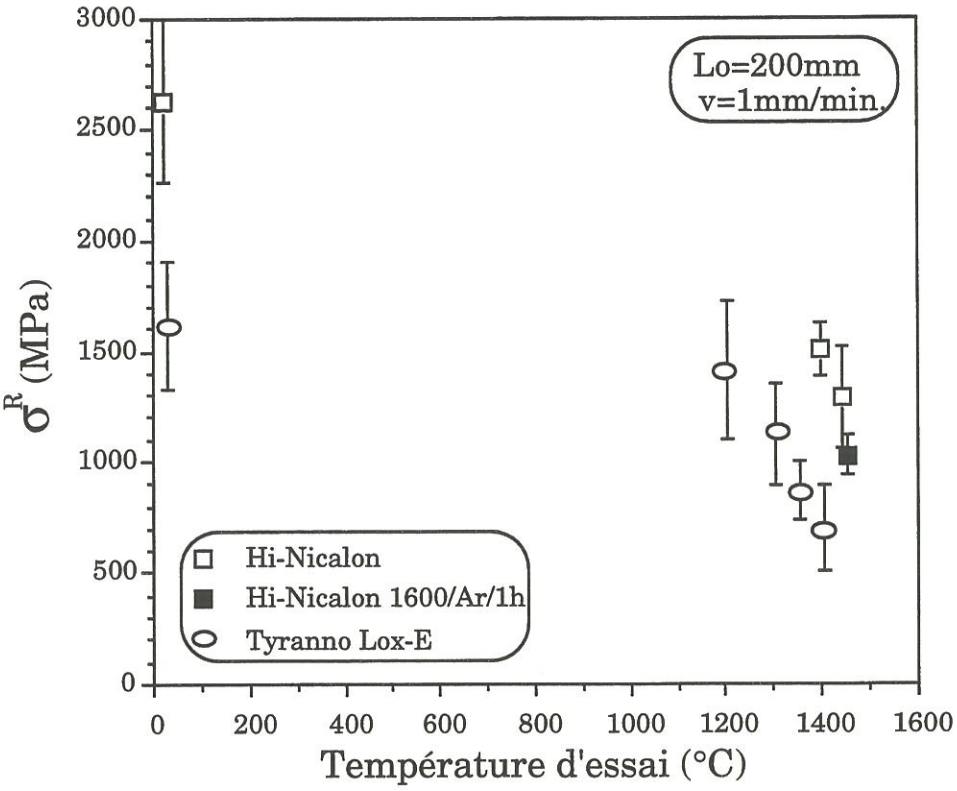
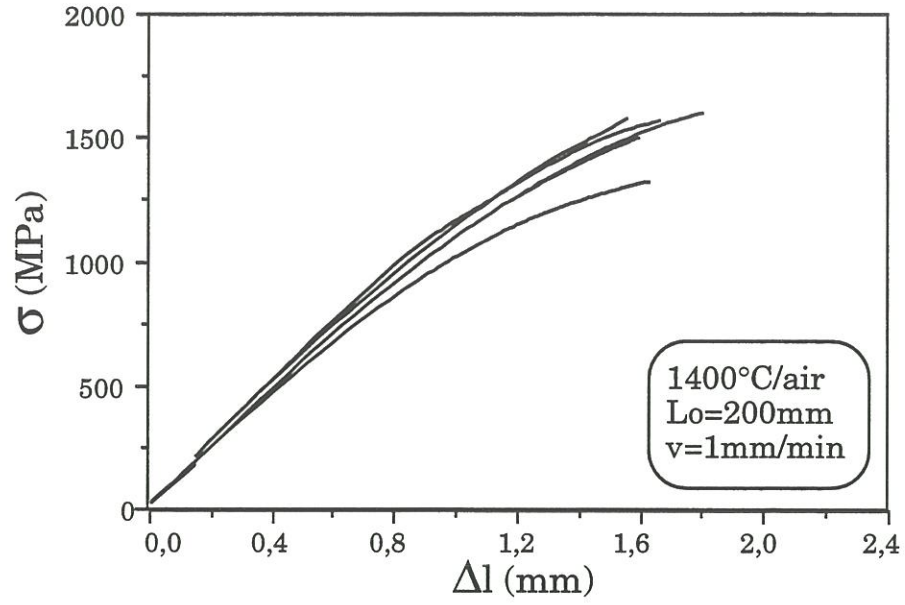
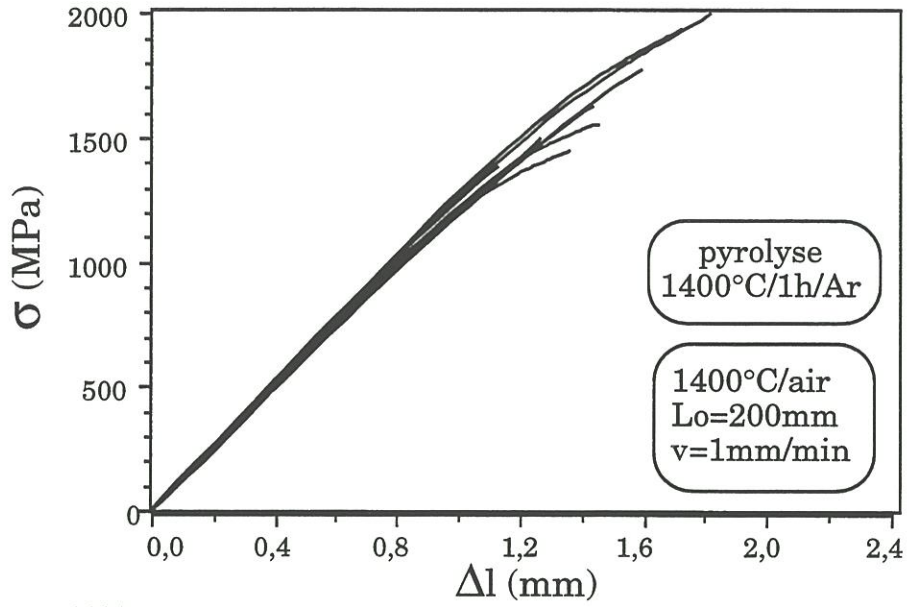


Fig. 70: Contrainte a rupture des fibres Hi-Nicalon brute et traitée et Tyranno lox-E, sous air à haute température (mors froids).

(a)



(b)



(c)

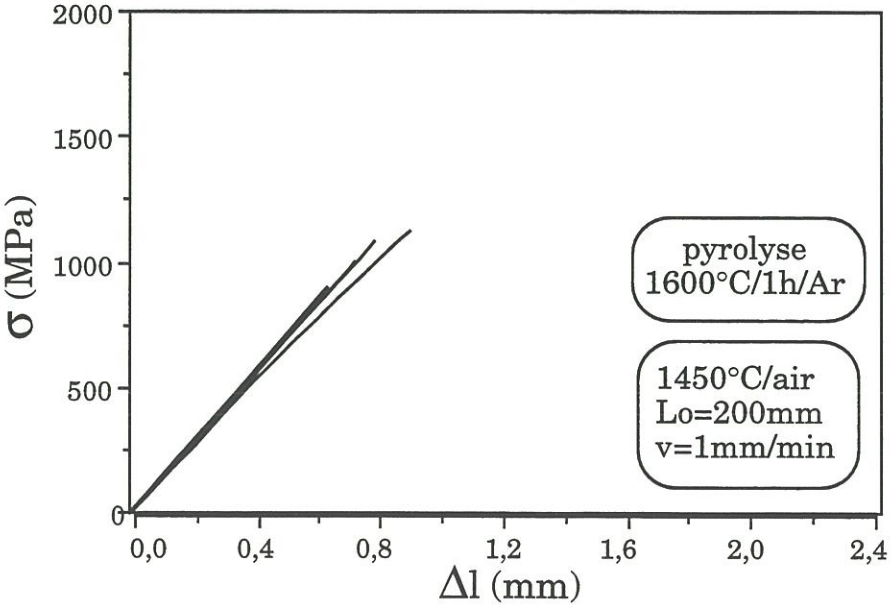


Fig. 71: Courbes contrainte/élongation sous air à haute température des fibres Hi-Nicalon traitées.

Fibre Tyranno Lox-E brute

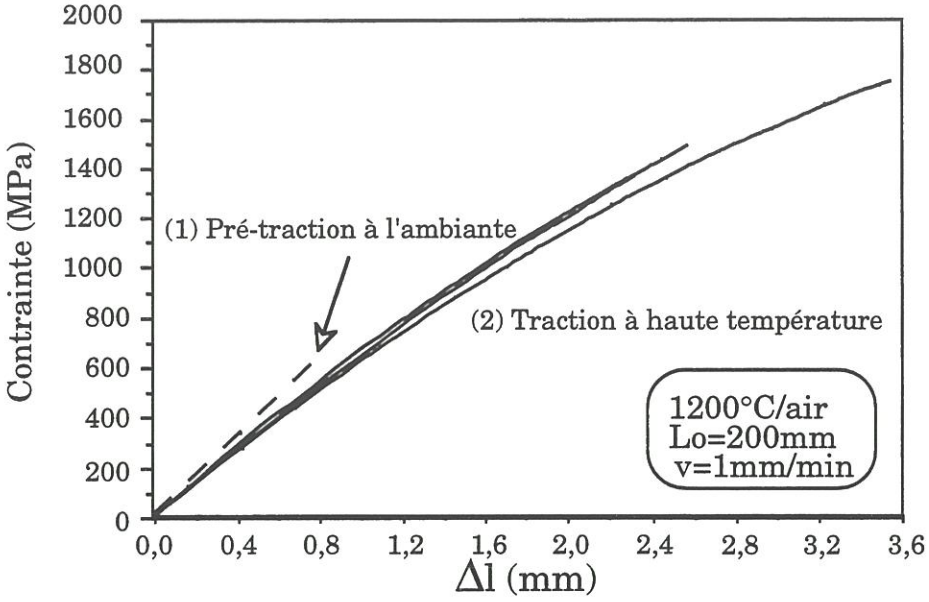
Les courbes contrainte/allongement enregistrées à haute température caractéristiques des fibres Tyranno Lox-E font apparaître un caractère inélastique marqué pour une température au moins égale à 1200°C et qui s'accentue à plus haute température (fig. 72). Ce phénomène s'accompagne comme pour la fibre Hi-Nicalon, d'une chute importante de la rigidité de la fibre avec Tt. La contrainte à rupture évolue peu à 1200°C par rapport à la valeur à l'ambiante mais chute rapidement pour des valeurs de Tt plus élevées (fig. 70).

Afin d'évaluer l'effet de la température sur la rigidité des fibres brutes ou traitées, des essais successifs de charge-décharge sur une même fibre à des températures croissantes et dans le domaine élastique, ont été effectués. Si l'on reporte les variations du module apparent (rapport entre la contrainte et l'allongement total de la fibre rapporté à la longueur de jauge) en fonction de la température de l'essai (fig. 73a), il ressort que la rigidité des fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E brutes diminue de façon importante dès Tt=800°C et chute brutalement à partir de Tt=1200°C. La rigidité des fibres Hi-Nicalon traitées au préalable à Tp=1600°C, par contre, est moins affectée par la température. Néanmoins, elle diminue faiblement de Tt=1000 à 1300°C, puis plus largement pour Tt=1400°C.

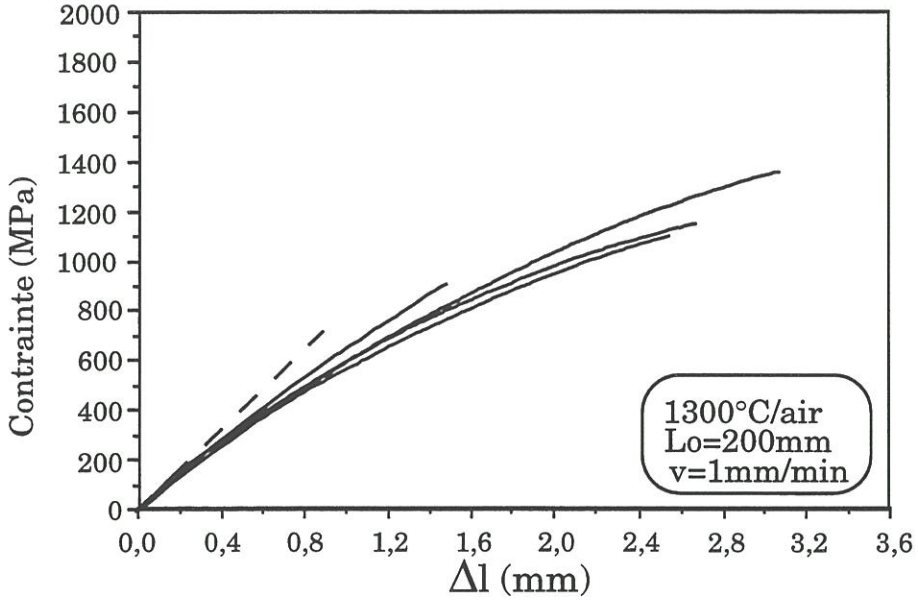
Un calcul correctif, fondé sur la connaissance des gradients thermiques dans le four a été effectué (il est développé dans l'annexe II du troisième projet de publication) afin d'estimer le module d'Young réel en fonction de la température T. Selon les résultats obtenus, le module d'Young des fibres chute environ de 45% de sa valeur à l'ambiante pour la fibre non traitée, et de 25% pour celles traitées à Tp=1600°C.

L'observation par MEB des filaments testés en température permet de vérifier que la couche de silice formée à haute température est faible et qu'elle n'intervient pas de façon notoire sur les propriétés thermomécaniques des fibres.

(a)



(b)



(c)

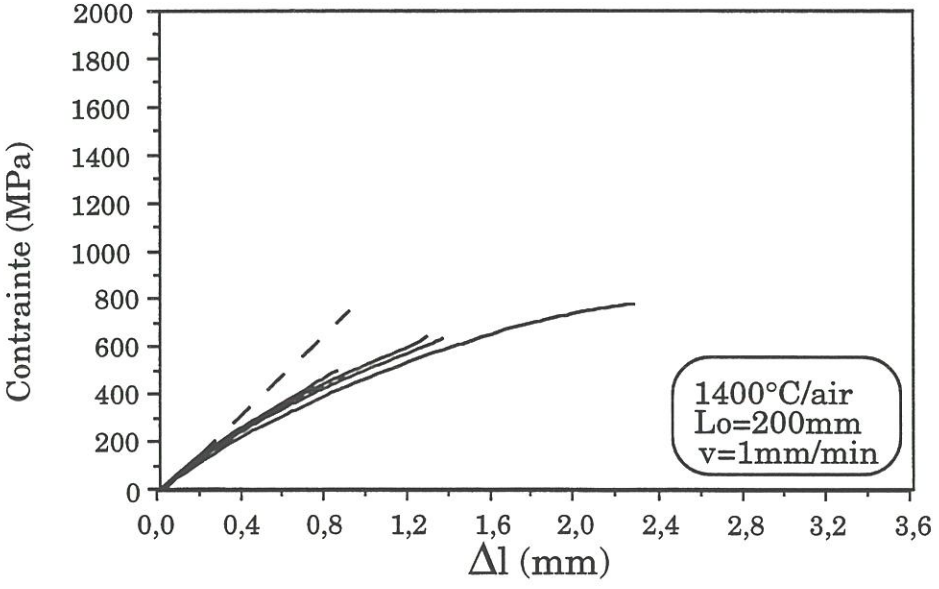


Fig. 72: Courbes de traction des fibres Tyranno lox-E sous air à haute température.

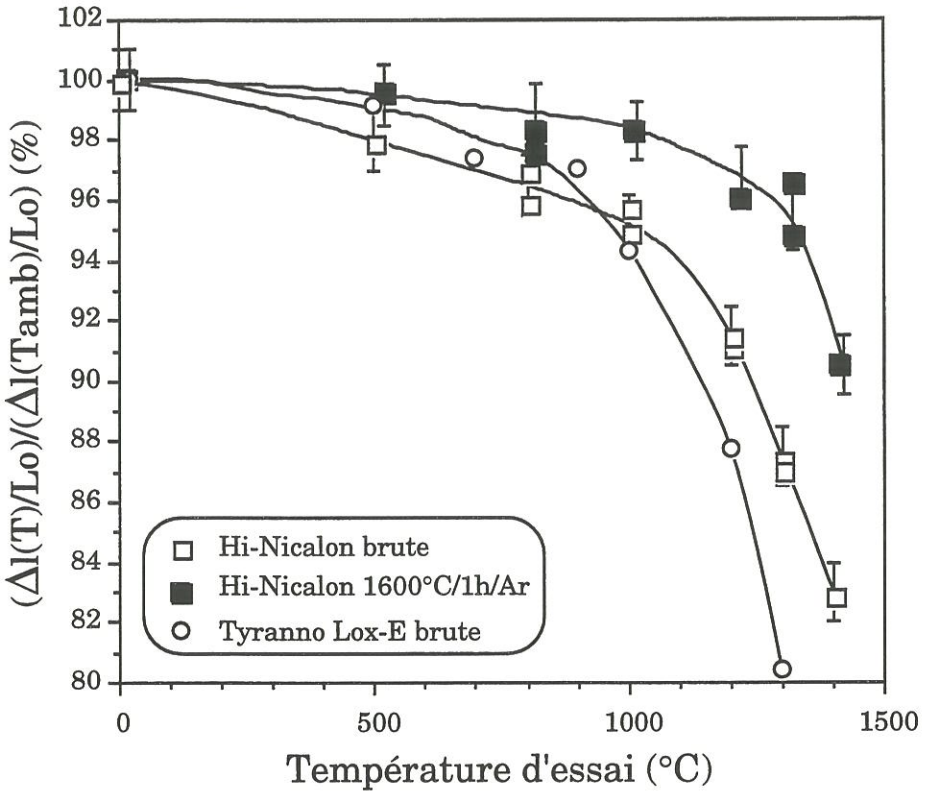


Fig. 73a: Evolution de la rigidité relative en fonction de la température d'essai, pour les fibres Hi-Nicalon brutes et traitées 1h à 1600°C et Tyranno Lox-E brute (système de mors froids).

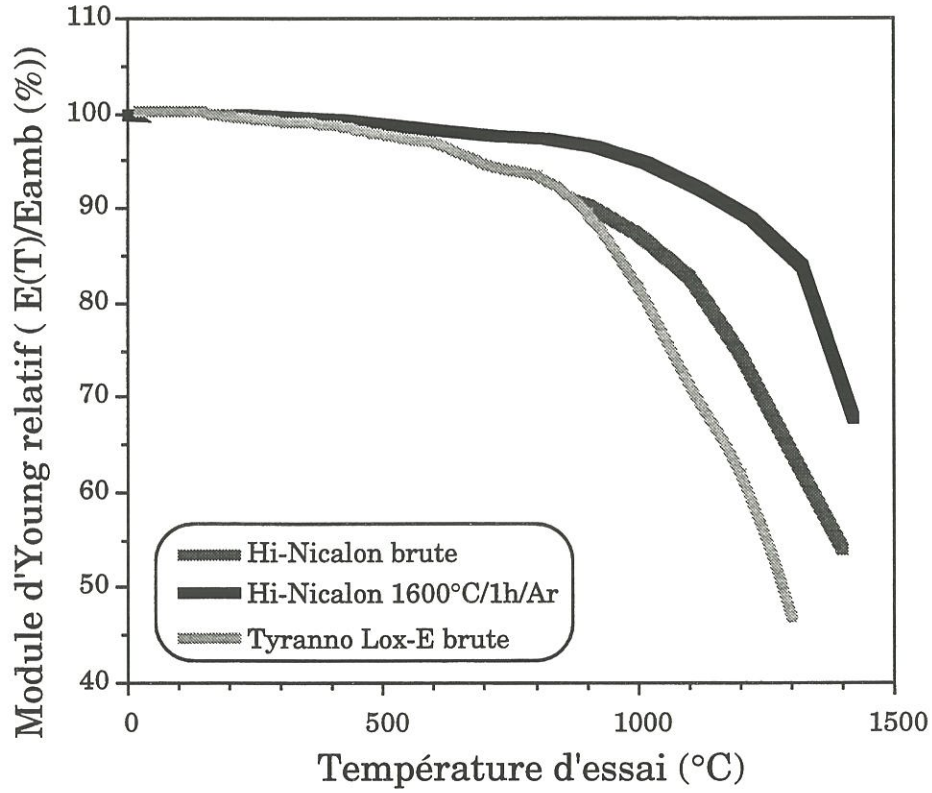


Fig. 73b: Evolution du module d'Young relatif des fibres Hi-Nicalon brute et traitée et Tyranno Lox-E, en fonction de la température d'essai.

2 - Discussion

Propriétés mécaniques à température ambiante après traitement à haute température

Il faut distinguer dans l'étude des différentes fibres, l'effet des traitements thermiques (Tp) qui sont selon les cas (i) des traitements de céramisation et constituent la dernière étape de l'élaboration (fibres G.C.) ou bien (ii) des traitements de vieillissement de fibres céramiques (Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E) dont on ne connaît pas de façon précise la température d'élaboration).

L'évolution progressive de la contrainte à rupture et du module d'Young des fibres GC pour Tp croissant de 800 à 1200°C correspond à la fin de la transformation du précurseur polymérique en céramique. Cette étape est associée à la densification du matériau et à l'élimination de l'hydrogène résiduel qui est présent pour Tp = 800°C en quantités relativement importantes (l'analyse de résidus de PCS pyrolysés à 850°C montre que cette teneur est d'environ 12% at. [6]). De plus, le matériau qui est amorphe pour Tp = 800-1000°C devient nanocristallisé pour Tp = 1200°C, ce qui se traduit par une augmentation de la rigidité et de la résistance des fibres.

A plus hautes températures, Tp ≥ 1200°C, il a été établi par de nombreux auteurs que les fibres réticulées par l'oxygène subissent une dégradation de leurs propriétés mécaniques [48-51]. Ce phénomène s'explique par la décomposition de l'oxycarbure de silicium avec une émission de monoxydes de carbone et de silicium [40-44]. Il est effectivement observé ici dans le cas des fibres ex-PCS réticulées par O_2 [5], dont la teneur en oxygène est particulièrement grande (19 % at.), et pour laquelle une chute brutale de la contrainte à rupture et du module d'Young intervient pour Tp croissant de 1200 à 1400°C (fig. 55). La fibre qui a été réticulée par BE en présence d'oxygène (O_2/BE) est par contre un peu plus résistante à l'effet de la température que la première, du fait de sa plus faible teneur en oxygène (9 % at.). La fibre Tyranno Lox-E subit elle aussi une chute de σ^R à partir de Tp=1350-1400°C. Ainsi, en dépit du procédé de réticulation par BE qui vise à limiter l'introduction d'oxygène au cours de l'élaboration, cette fibre est, elle aussi, sujette à une dégradation significative de ses propriétés mécaniques. L'oxygène contenu dans la fibre, s'il n'est pas introduit lors de la réticulation, provient du précurseur polymérique (PTCS) (voir chapitre II). Il est ainsi en quantité trop importante (6 % at.), pour que la décomposition thermique de l'amorphe $SiTi_xC_yO_z$ ne se répercute

pas sur les propriétés mécaniques. La composition chimique à coeur n'évolue pas à cette température, mais l'analyse par SEA montre qu'il s'agit d'une décomposition localisée à la surface de la fibre, dès Tp = 1300°C. La formation des défauts qui en résultent provoque ainsi une chute de la contrainte à rupture des fibres (fig. 57).

Les fibres ex-PCS de type GC qui sont réticulées par BE sous une atmosphère neutre ont une thermostabilité accrue par rapport aux fibres réticulées exclusivement ou partiellement par l'oxygène (O_2/BE), puisque la contrainte à rupture demeure stable pour Tp = 1400°C (fig. 55). D'une façon analogue au cas de la fibre Tyranno Lox-E, la plupart de l'oxygène introduit dans la fibre (3 % at.) provient du précurseur. Cette concentration résiduelle est vraisemblablement à l'origine de la diminution de la contrainte à rupture des fibres pour Tp = 1600°C.

Parmi les fibres étudiées, il est clair que la fibre Hi-Nicalon possède la thermostabilité la plus élevée, particulièrement au point de vue mécanique. Sa contrainte à rupture est pratiquement inchangée jusqu'à Tp = 1600°C pour tp=1h, et ne diminue que pour des durées ou des températures supérieures (fig. 56). Cette stabilité tant au plan mécanique que chimique ou structural, est indiscutablement à mettre au compte du très faible taux d'oxygène de la fibre (<1 % at.). Non seulement il limite presque totalement les conséquences d'une décomposition due à l'oxygène résiduel, mais il situe ce matériau quasiment dans le système SiC-C (les mélanges SiC+C étant thermodynamiquement stables à haute température). La fibre Hi-Nicalon brute présente une fine couche de surface enrichie en oxygène. Un traitement d'une heure à Tp = 1200°C suffit pour éliminer l'oxyde avec dégagement de SiO et CO, sans que la résistance des fibres ne soit affectée. La composition de la surface est alors proche de celle du coeur.

La module d'Young des fibres réticulées par BE est, d'une manière générale, supérieur à celui d'une fibre réticulée par l'oxygène (par ex. Nicalon NL 202 ou ex-PCS [5]), sauf dans le cas de la fibre Tyranno Lox-E. Les fibres Hi-Nicalon et GC1400 (qui sont assez proches aux points de vue chimique et structural) ont des modules d'Young respectivement de 280 et 260 GPa, i.e., très supérieurs à celui d'une fibre Si-C-O (E ≈ 200GPa). Une telle différence de rigidité est à mettre au compte de la taille moyenne des grains et surtout de la fraction volumique de SiC qui sont plus grandes dans les fibres Si-C que dans les fibres Si-C-O. Elle est également liée à la quasi-absence de la phase SiO_xC_y dont le module d'Young devrait être intermédiaire entre ceux de la silice (particulièrement bas) et de SiC.

La faible valeur du module de la fibre Tyranno Lox-E (inférieure à celle de la fibre Si-C-O de type Nicalon NL 202) pourrait provenir de la faible taille de grains du carbure de silicium, de l'existence d'une phase amorphe $SiTi_xC_yO_z$, et de la faible organisation de la phase carbonée. Elle est non seulement plus abondante, mais aussi poreuse, encore riche en hydrogène résiduel et par conséquent peu dense.

L'augmentation du module d'Young de la fibre Tyranno Lox-E sous l'effet de traitements thermiques à des températures croissantes (fig. 57), illustre son insuffisante stabilisation (voir chapitre III). En revanche, cette augmentation est à peine perceptible dans le cas de la fibre Hi-Nicalon (fig. 56).

L'analyse par SEA montre que malgré leur faible taux d'oxygène, les fibres ex-PCS G.C. (3 % at.) et Hi-Nicalon (< 1% at.) subissent une légère décomposition de surface. Elle se traduit par la formation d'une couche enrichie en carbone, d'autant plus épaisse que la température ou la durée du traitement thermique sont grandes. Ce phénomène qui serait lié à une décomposition du SiC de la surface, éventuellement accrue par un mécanisme d'oxydation active, pourrait être à l'origine de la chute de la contrainte à rupture des fibres pour Tp ≥ 1400°C. Dans l'hypothèse d'une oxydation active, l'oxygène du coeur bien qu'en faible proportion, pourrait être impliqué dans cette décomposition. D'autre part, la présence de traces d'oxygène dans l'atmosphère de pyrolyse n'est pas exclue.

Il est à noter que lorsque les fibres ex-PCS à 3 % at. d'oxygène (G.C.) sont pyrolysées sous une atmosphère d'azote (au lieu d'argon), la contrainte à rupture de la fibre demeure stable y compris pour Tp = 1600°C. Ce phénomène est à rapprocher de l'étude faite par Jaskowiack [56]. En effet, des traitements thermiques de fibres Nicalon NL202 sous de fortes pressions d'azote (au lieu d'argon) ont pour effet de retarder leur décomposition. Ces traitements provoquent une nitruration des fibres Si-C-O qui a été également observée dans le cas présent pour les fibres de type GC. Il semblerait que l'introduction d'azote à la surface des fibres compense le déficit local d'oxygène consécutif à la décomposition de surface pour Tp = 1600°C.

Propriétés mécaniques à hautes températures

Les divers essais mécaniques qui ont été réalisés sur les fibres réticulées par BE ont montré qu'elles possèdent une meilleure résistance à la rupture et au fluage et qu'elles sont moins sensibles à la relaxation de contrainte que les fibres Si-C-O. Ces observations sont vérifiées en particulier dans le cas de la fibre Hi-Nicalon, dont

le meilleur comportement thermique se démarque davantage de ceux de la fibre Si-C-O Nicalon NL 202 et de la fibre Si-C-O-Ti Tyranno Lox-E. Néanmoins, ces essais ont établi que la fibre Hi-Nicalon (et a fortiori la fibre Tyranno Lox-E) est (faiblement) sensible au fluage (fig. 58-66) et à la relaxation de contrainte dès 1000°C. En outre, elle perd son caractère élastique-linéaire au moins à 1400°C et fait preuve d'un comportement viscoélastique (fig. 67). De plus, le fluage et la relaxation de contrainte sont tous deux largement activés par la température.

La dégradation des propriétés thermomécaniques des fibres Si-C-O est liée principalement à la présence de la phase SiO_xC_y amorphe qui entoure les grains de SiC de la fibre [22-23]. Lorsqu'il est soumis à une contrainte, l'oxycarbure de silicium se déforme d'une manière visqueuse pour $T \leq 900\text{-}1000°C$. Ainsi, est-il à l'origine de la faible résistance des fibres Si-C-O au test de relaxation de contrainte (BSR) [53], au fluage [54-55] et donne lieu à un comportement inélastique lors d'essais de traction [57].

La fibre Hi-Nicalon qui est pratiquement dépourvue de phase SiO_xC_y amorphe est par conséquent considérablement plus résistante au fluage que les fibres Si-C-O. Ce n'est, par contre, pas le cas de la fibre Tyranno Lox-E dont la concentration en oxygène est relativement élevée (6 % at.). La présence d'une phase amorphe $SiTi_xO_yC_z$, la faible densité de la fibre et la petite taille des cristaux de SiC sont là encore responsables de sa faible résistance au fluage.

Malgré son faible taux d'oxygène, la fibre Hi-Nicalon n'est pas pour autant insensible au fluage qui se manifeste dès 1000°C. Le mécanisme mis en jeu lors des déformations en fluage ou en traction à haute température pourrait ne pas être a priori lié à la présence de la phase amorphe SiO_xC_y intergranulaire [58].

La fibre Hi-Nicalon est composée d'une phase SiC nanocristallisée majoritaire ($\approx$ 76 % vol.) formée de grains d'une taille moyenne voisine de 5 nm. Ces grains pourraient être interconnectés (joints de grains), comme le laisserait supposer la fraction volumique élevée de SiC et/ou liés entre eux par le carbone libre qui formerait un réseau continu entre les grains (voir chap. 2). Une très faible quantité d'oxygène est également présente dans la fibre, probablement liée à la surface des grains de SiC sous forme de liaisons Si-O-Si.

Les essais de fluage interrompu et de cyclage de la fibre Hi-Nicalon montrent qu'elle présente un caractère viscoélastique à haute température. Étant donnée la continuité de la phase carbonée intergranulaire, une telle propriété de la fibre

impliquerait que le carbone libre se déforme lui-même d'une façon irréversible. D'autre part, dans l'hypothèse où les cristallites de SiC sont interconnectés, la phase SiC aurait elle aussi un caractère viscoplastique. Étant donné les températures mises en jeu, ces déformations irréversibles seraient rendues possibles par le glissement des grains les uns par rapport aux autres le long des joints de grains plutôt que par la déformation plastique des grains eux-mêmes. Enfin, l'aptitude de la fibre à se déformer pourrait être largement accrue par l'existence d'interactions faibles entre grains de SiC et carbone libre.

Dans une étude concernant les propriétés thermomécaniques de fibres de carbone issues de rayonne, Bacon et Smith signalent qu'elles présentent à partir de 900°C un comportement non-linéaire qui s'accentue avec la température [59]. Des essais analogues à ceux réalisés dans la présente étude (mais sous atmosphère inerte) (traction, cyclage, relaxation de contrainte, fluage) montrent que cette fibre de carbone présente un caractère viscoplastique qui devient particulièrement marqué à 1900°C, la température maximale d'élaboration. Il est par ailleurs notable que la structure de cette fibre n'est pas très différente de celle de la phase carbonée dans la fibre Hi-Nicalon. Ces fibres de carbone ont en effet une faible densité (d = 1,4) et sont constituées de domaines carbonés de La = 1-10 nm et de 3 à 4 couches de carbone aromatique.

La température à partir de laquelle se manifeste le comportement inélastique de la fibre de carbone est considérablement plus élevée que dans le cas de la fibre Hi-Nicalon. Toutefois, elle correspond dans les deux cas à des domaines de température proches de la température maximale d'élaboration. La mobilité des domaines carbonés qui est requise lors de la structuration apparente du carbone libre (par déplissement et/ou association des domaines) pour Tp = 1400°C, pourrait être également à l'origine de la diminution de la viscosité de la fibre à 1400°C. Cette propriété a par ailleurs été montrée lors de l'étirage d'une fibre ex-PAN pendant une rapide carbonisation (T = 1500°C). Une orientation préférentielle légèrement plus importante des domaines carbonés le long de l'axe de la fibre a ainsi été enregistrée par rapport à une fibre traitée dans les mêmes conditions sans contrainte [60].

Dans le cas où la phase majoritaire SiC est interconnectée, avec existence de joints entre les grains de SiC, le mécanisme de fluage le plus probable, compte tenu des températures mises en jeu, est le glissement aux joints de grains [61]. D'une manière générale, lorsque les matériaux polycristallins possèdent une phase

secondaire initialement amorphe, c'est elle qui contrôle la déformation en fluage, dont l'amplitude dépend de sa viscosité et de sa fraction volumique. C'est la cas de la fibre Si-C-O (NL 202) où l'oxycarbure de silicium est particulièrement abondant [54-55] mais aussi probablement celui de la fibre Tyranno Lox-E. Lorsque le matériau ne présente pas de phase vitreuse, pour de faibles contraintes, le fluage peut être contrôlé par la diffusion aux joints de grains [61]. Ainsi, dans l'hypothèse de l'interconnexion des grains de SiC dans la fibre Hi-Nicalon, les glissements puis l'accommodation des contraintes de blocage pourrait être contrôlés par un mécanisme de diffusion. Les valeurs des énergies d'activation d'auto-diffusion et de diffusion aux joints de grains, (i) du carbone (respectivement Ead = 841 $kJ.mol^{-1}$ et Ejg = 563 $kJ.mol^{-1}$) [62] et (ii) du silicium (Ead = 912 $kJ.mol^{-1}$) [63] dans le SiC sont en effet relativement proches de l'énergie d'activation du fluage des fibres dans le domaine $1250 \leq T \leq 1400°C$.

La présence d'oxygène (même en faible quantité) à la surface des grains de SiC pourrait intervenir dans le mécanisme de glissement entre les grains. Si l'on peut raisonnablement considérer l'existence d'oxycarbure amorphe au contact des grains de SiC dans la fibre Tyranno Lox-E (les surfaces communes entre grains sont faibles du fait de la présence de carbone libre intergranulaire), cela ne peut être le cas de la fibre Hi-Nicalon. La présence d'atomes d'oxygène, du fait de l'instabilité des liaisons siloxanes, pourrait toutefois accélérer les processus de transport de matière en phase solide, par diffusion le long des joints de grains, voire même en phase gazeuse, par l'intermédiaire de $SiO_{(g)}$ et $CO_{(g)}$ (voir chapitre III).

Compte tenu de la très faible taille des grains de SiC dans les fibres, il est fort probable que l'interface entre SiC et carbone libre joue un rôle prépondérant dans l'amplitude des déformations en fluage. En effet, d'une part sa surface spécifique est considérable et, d'autre part, la cohésion entre SiC et carbone libre est probablement faible (les couches de carbone sont le plus souvent disposées à plat à la surface des grains). Toutefois, si les glissements à l'interface SiC/C_l facilitent les déformations en fluage, ils ne peuvent à eux seuls expliquer les déformations inélastiques irréversibles (viscoplasticité) qui résultent des déformations de la phase carbonée intergranulaire, dues à l'accommodation des contraintes entre les cristallites de SiC.

Dans le cas de la fibre Hi-Nicalon brute, le changement de régime enregistré dans la dépendance de la vitesse de fluage stationnaire avec la température, n'est pas aisé à interpréter, compte tenu de l'incertitude des mécanismes gouvernant le

fluage. Il pourrait, d'une part, provenir d'une diminution de la viscosité de la phase carbonée. La température de transition est en effet voisine de la température maximale d'élaboration probable de la fibre Hi-Nicalon au delà de laquelle, la plasticité de la phase carbonée pourrait apparaître [59-60]. Cette transition de l'énergie d'activation pourrait, d'autre part, provenir d'un changement du régime diffusionnel du carbure de silicium.

Les propriétés thermomécaniques des fibres Hi-Nicalon évoluent considérablement lorsqu'elles sont préalablement traitées à haute température: (i) le caractère non-linéaire des courbes de comportement contrainte/allongement s'estompe pour Tp = 1400°C puis disparaît pour Tp = 1600°C, (ii) les tests de cyclage ne font plus apparaître de déformations résiduelles pour Tp = 1600°C, (iii) la vitesse de fluage stationnaire à température et contraintes fixées diminue progressivement avec Tp et (iv) pour Tp fixée (Tp = 1600°C), la vitesse de fluage stationnaire de la fibre traitée est inférieure à celle de la fibre brute pour toutes les températures testées.

Il est évident qu'un tel changement des propriétés thermomécaniques est lié directement à l'évolution structurale de la fibre pendant le traitement thermique, i.e. (i) la croissance de la taille moyenne des grains de SiC (de 5 à 9 nm), (ii) la légère structuration de la phase carbonée avec une augmentation de La (de 2-3 à 5-10 nm), de N (de 5-8 à 7-12) et (iii) la densification de la fibre (de d=2,77 à 2,86). L'ensemble de ces caractéristiques tend à réduire l'aptitude de la fibre au fluage, quel que soit le mécanisme effectivement mis en jeu. Il est ainsi difficile de distinguer parmi les causes possibles celle qui est de façon prépondérante, à l'origine de l'évolution des propriétés thermomécaniques avec Tp.

Les traitements thermiques ont pour effet de stabiliser la fibre du point de vue structural. Alors que le régime de fluage stationnaire n'est observable que pour $T \leq 1400°C$ dans le cas de la fibre brute, il est enregistré y compris pour T = 1500°C lorsque la fibre est préalablement traitée à Tp = 1600°C.

Outre le fait que les fibres réticulées par BE fassent preuve d'un comportement non-linéaire à haute température, une perte de rigidité est également mise en évidence par des essais de traction et de cyclage interrompu. D'une manière générale, l'apparition d'un caractère inélastique (viscoélastique ou viscoplastique) d'un matériau correspond aussi à une diminution de sa rigidité. Ainsi, Pysher et al. ont montré que les fibres Si-C-O ont un comportement non-linéaire à 1200°C qui

s'accompagne d'une diminution importante du module d'Young [57]. De même, Bacon et Smith signalent que la transition élastique-linéaire/inélastique de la fibre de carbone issue de rayonne coïncide avec une diminution de la rigidité à haute température [59].

Alors que le carbure de silicium polycristallin ne montre qu'une perte de rigidité modérée à haute température [61], la présence d'un matériau intergranulaire vitreux (SiO_xC_y dans la fibre Si-C-O) ou de silicium libre (fibre SiC-CVD [64-65]) induit une diminution de la rigidité à haute température.

Le comportement élastique des carbones est plus complexe, puisqu'une augmentation ou une diminution de la rigidité (voire même une évolution non monotone de E) avec T, peuvent être observées selon la nature du matériau. Les carbones graphitables se caractérisent par un accroissement de E avec T au dessous de la température maximale de traitement, alors que les carbones non graphitables montrent une diminution continue de E avec T [66]. Ce comportement n'est pas sans rappeler le comportement de la fibre de carbone ex-rayonne et de la fibre Hi-Nicalon.

Enfin, le rôle de l'interface SiC/C_l pourrait également contribuer à l'influence de la température sur la rigidité de la fibre.

CHAPITRE DE SYNTHESE

CHAPITRE VI

Résistance à l'oxydation des fibres Si-C à faible taux d'oxygène

CHAPITRE VI

Résistance à l'oxydation des fibres Si-C à faible taux d'oxygène

Le chapitre VI est consacré à l'étude du comportement des fibres à faible taux d'oxygène sous atmosphère oxydante à haute température. Il comprend essentiellement une étude cinétique de la croissance de la couche d'oxyde formé à la surface des fibres en fonction de la température.

Les moyens d'investigation comprenaient des analyses thermogravimétriques sous oxygène pur d'échantillons de fibres, la mesure directe des épaisseurs d'oxyde par MEB et des analyses morphologiques et structurales des filaments oxydés par MEB et diffraction des rayons X.

Un calcul fondé sur des hypothèses simples et validé par les mesures par MEB a permis de relier la masse relative des fibres à un instant donné à l'épaisseur de l'oxyde formé.

La résistance à l'oxydation des fibres SiC a été évaluée à l'aide d'analyses thermogravimétriques sous oxygène sec. Les fibres étudiées sont la fibre GC1400 et les fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E brutes d'élaboration.

Les échantillons d'une masse d'environ 50 mg ont été analysés à l'aide d'une thermobalance à fours et suspensions symétriques(*). Ils ont été placés dans un creuset en alumine pure puis exposés, après un dégazage prolongé sous vide, à un balayage ($Q = 1\ l.h^{-1}$; $P = 10^5$ Pa) d'oxygène de haute pureté(**). Ils ont ensuite été rapidement portés à la température du palier isotherme To ($60°C.min^{-1}$) puis maintenus à cette température pendant des durées variables. La masse de l'échantillon a été enregistrée en fonction du temps pendant la durée de l'expérience (précision $\Delta m = \pm 10^{-6}$ g). Afin de s'affranchir d'une éventuelle dérive du signal enregistré et de perturbations (déséquilibre du flux d'oxygène dans les fours), une analyse à blanc a été effectuée dans les mêmes conditions pour chaque essai. Le signal "blanc" a ensuite été retranché du signal d'analyse.

Les épaisseurs de silice formée à la surface des fibres ont été calculées soit à partir des variations de masse soit directement mesurées par MEB à partir des clichés des faciès de rupture. Les observations ont été effectuées en utilisant les modes de détection des électrons secondaires ou rétrodiffusés afin de mettre en évidence le contraste chimique.

1 - Résultats

Les ATG ont été effectuées dans la gamme 1000 - 1400°C pour les fibres GC1400 et Tyranno Lox-E, et dans la gamme 800 - 1600°C pour les fibres Hi-Nicalon. L'évolution de la masse relative ($\Delta m/m_0$) des fibres en fonction du temps est reportée aux figures 74-76.

Une prise de masse est enregistrée pour toutes les températures testées et pour les trois fibres. L'allure des courbes est, d'une manière générale, parabolique pour $T \leq 1400°C$ sauf dans le cas de la fibre Tyranno Lox-E où la cinétique diffère sensiblement de la loi $(\Delta m/m_0)^2 = A + B.t$ dès les basses températures. Pour des températures plus élevées ($T \geq 1500°C$), la vitesse d'oxydation de la fibre Hi-Nicalon

(*) TAG 24, Setaram.
(**) Oxygène N45, Alphagaz

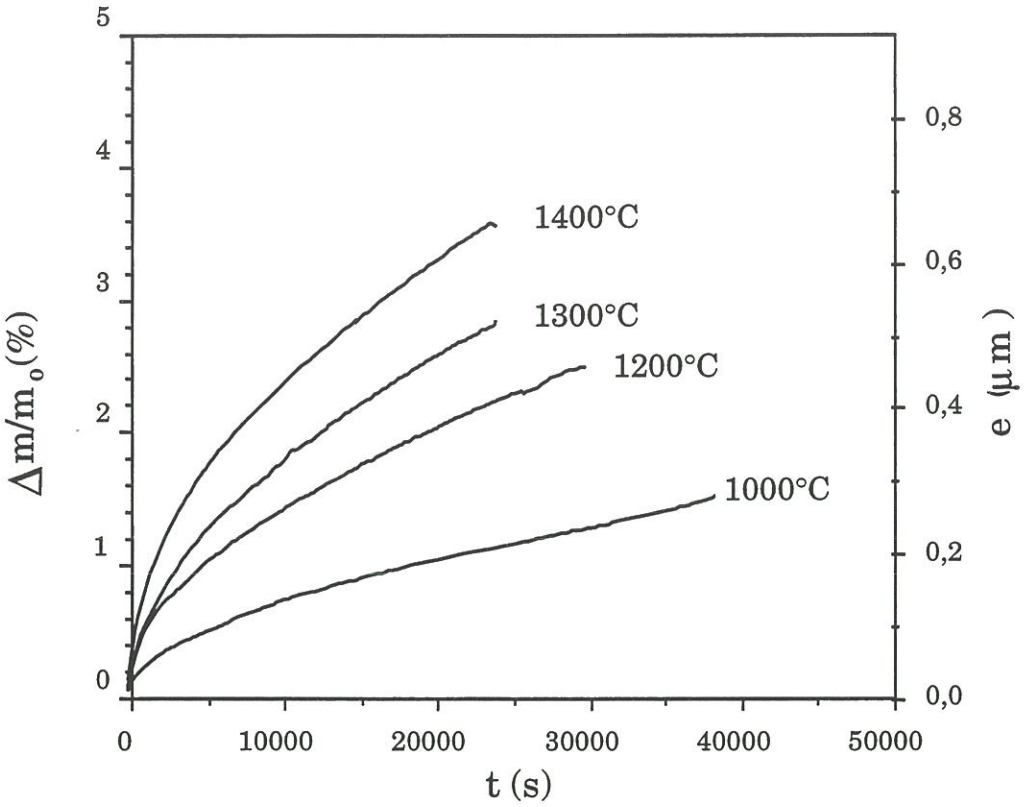


Fig. 74a: Evolution de la masse relative et de l'épaisseur d'oxyde formé à la surface des fibres GC1400, sous oxygène pur (100KPa), en fonction de la température et du temps.

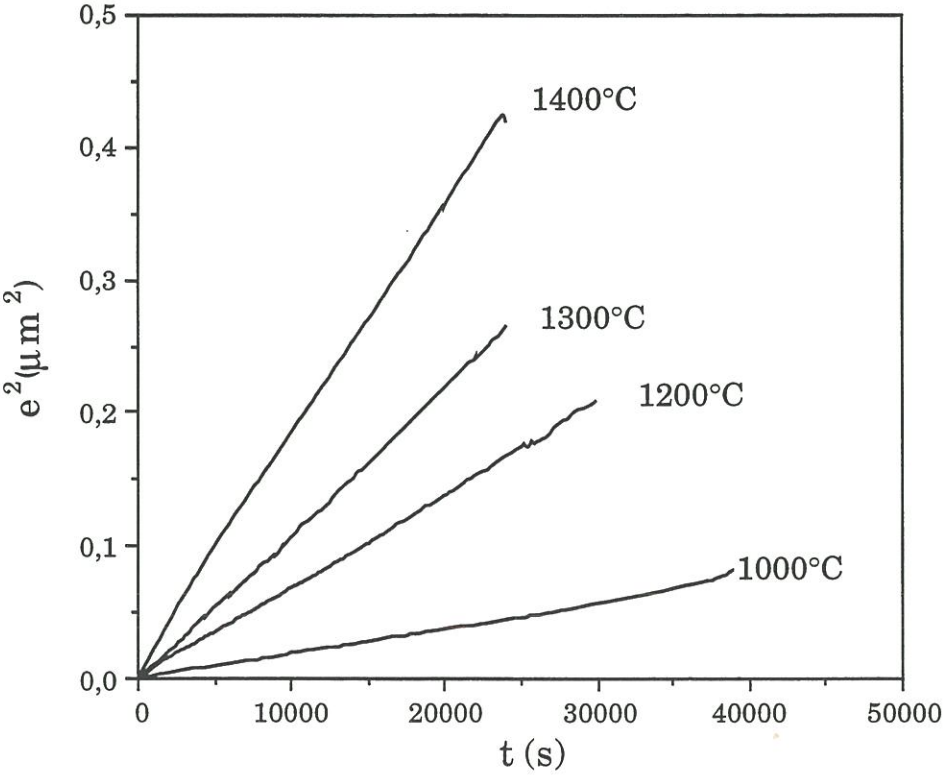


Fig. 74b: Evolution du carré de l'épaisseur d'oxyde de la fibre GC1400 en fonction de la température et du temps.

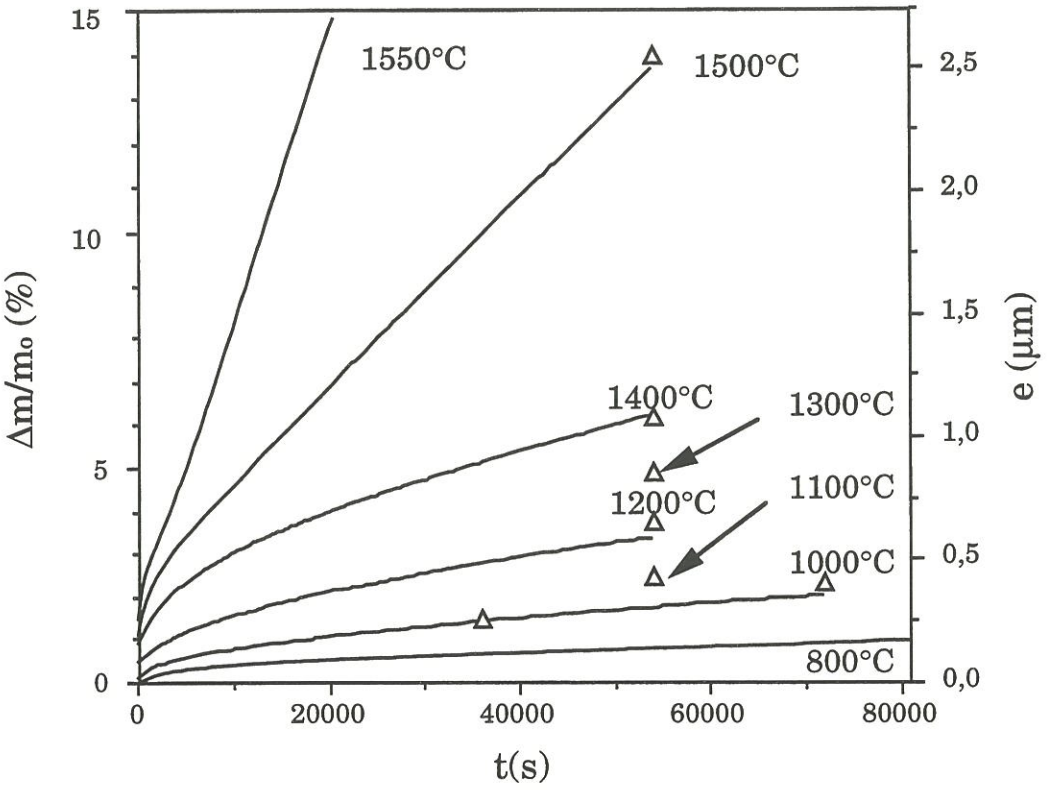


Fig. 75a: Evolution de la masse relative et de l'épaisseur d'oxyde formé à la surface des fibres Hi-Nicalon, sous oxygène pur (100KPa), en fonction de la température et du temps ((Δ) mesures directes par MEB).

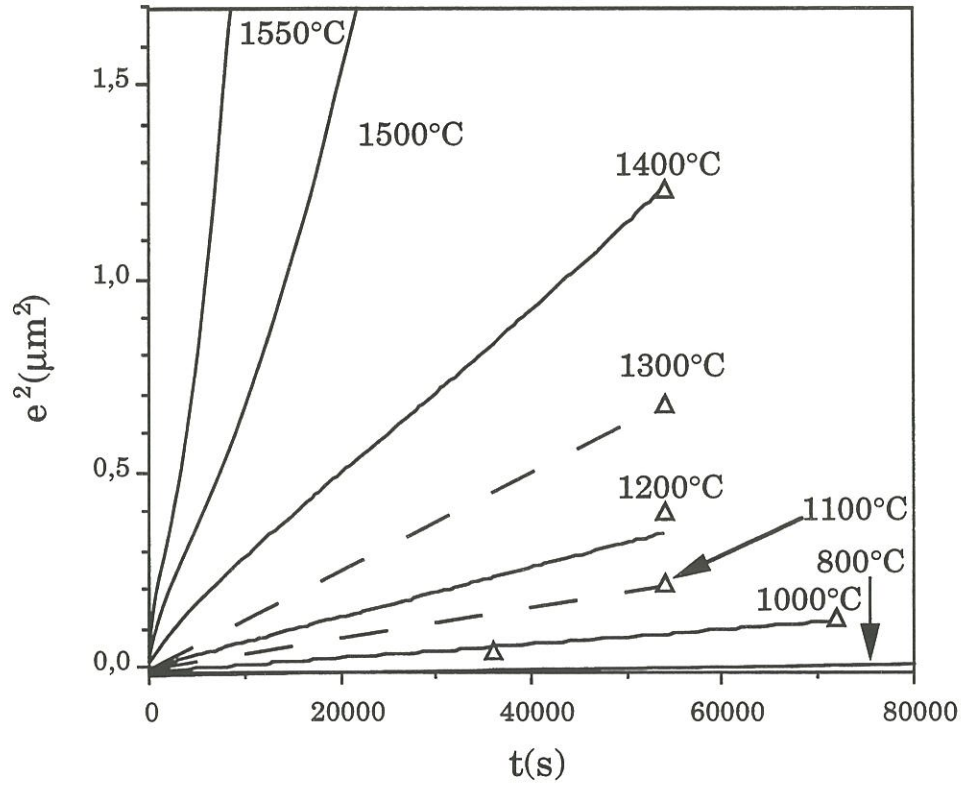


Fig. 75b: Evolution du carré de l'épaisseur d'oxyde de la fibre Hi-Nicalon, sous oxygène pur, en fonction de la température et du temps ((Δ) mesures directes par MEB).

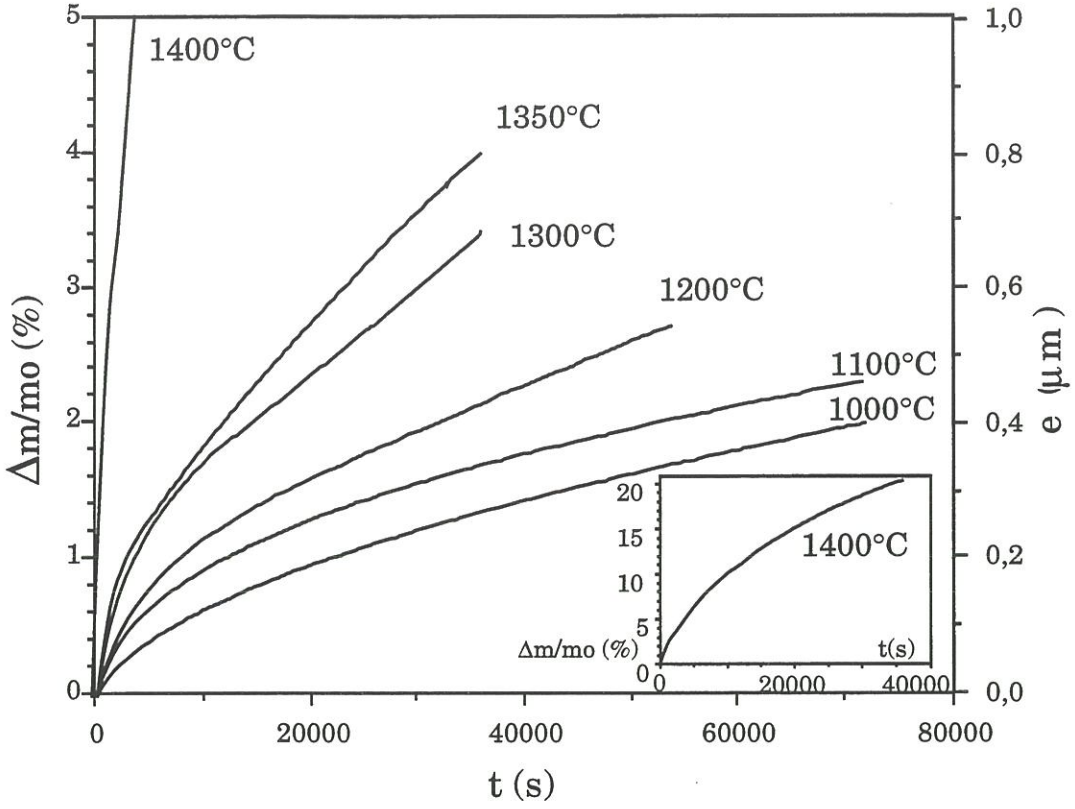


Fig. 76a: Evolution de la masse relative et de l'épaisseur d'oxyde formé à la surface des fibres Tyranno Lox-E, sous oxygène pur (100KPa), en fonction de la température et du temps.

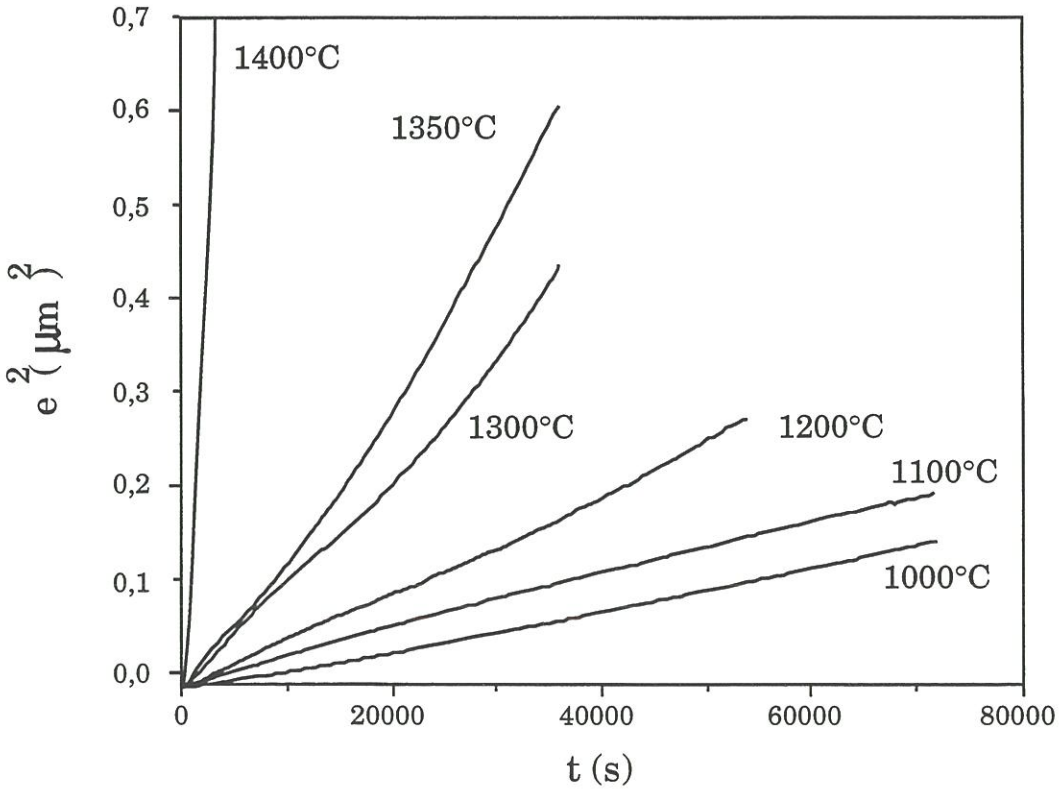


Fig. 76b: Evolution du carré de l'épaisseur d'oxyde de la fibre Tyranno Lox-E en fonction de la température et du temps.

s'éloigne rapidement de la loi parabolique pour atteindre un régime quasi-linéaire de prise de masse en fonction du temps. Si l'on suppose que la densité et la composition chimique de la partie de la fibre non oxydée demeurent constantes pendant l'essai (ou varient faiblement), l'épaisseur de silice formée à un instant donné peut être déterminée plus sensiblement à partir de la prise de masse correspondante. Le calcul conduit, dans le cas d'une fibre appartenant au système Si-C-O, à une relation reliant l'épaisseur d'oxyde (e) à la masse relative ($\Delta m/m_0$) (voir annexe de deuxième projet de publication) qui peut être représentée sous la forme simplifiée, pour de faibles variations de e et de ($\Delta m/m_0$) par :

$$e \approx \frac{1}{2} \cdot r_o \cdot \frac{M_{SiO_2} \cdot C_{Si}}{M_{SiO_2} \cdot C_{Si} - M_{Si}} \cdot \frac{d}{d_{SiO_2}} \cdot \frac{\Delta m}{m_o} \qquad (15)$$

Dans le cas d'un système Si-Ti-C-O (Tyranno Lox-E), la relation simplifiée devient :

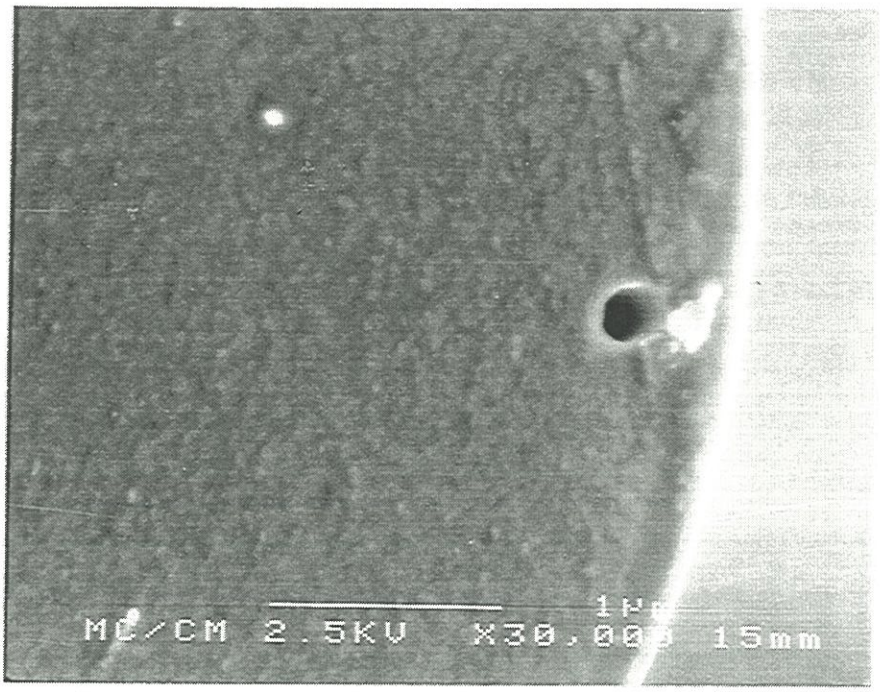
$$e \approx \frac{r_o \cdot d}{2} \cdot \frac{\frac{C_{Si}}{M_{Si}} \cdot \frac{M_{SiO_2}}{d_{SiO_2}} + \frac{C_{Ti}}{M_{Ti}} \cdot \frac{M_{TiO_2}}{d_{TiO_2}}}{\frac{C_{Si}}{M_{Si}} \cdot M_{SiO_2} + \frac{C_{Ti}}{M_{Ti}} \cdot M_{TiO_2} - 1} \qquad (16)$$

Afin de valider la correspondance entre $\Delta m/m_0$ et e, les fibres oxydées ont été observées par MEB afin d'avoir une mesure directe de l'épaisseur d'oxyde formée (tableaux XXIII-XXV) (fig. 77-79). Les valeurs de e mesurées sont en bon accord avec celles calculées à partir des prises de masse établies par ATG pour les fibres GC1400 et Hi-Nicalon. Elles diffèrent sensiblement dans le cas des fibres Tyranno Lox-E.

T (°C)	1000	1400
t (h)	11	7
e_m (µm)	0,25	0,63
e_{cal} (µm)	0,29	0,65

Tableau XXIII Epaisseurs d'oxyde formé à la surface des fibres GC1400 mesurées par MEB et calculées à partir des ATG

(a)



(b)

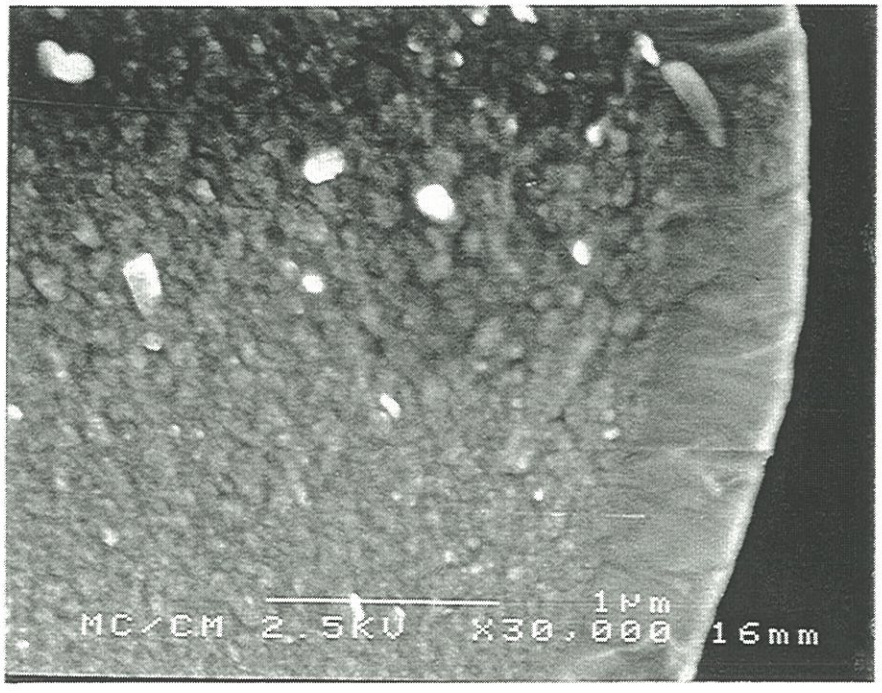
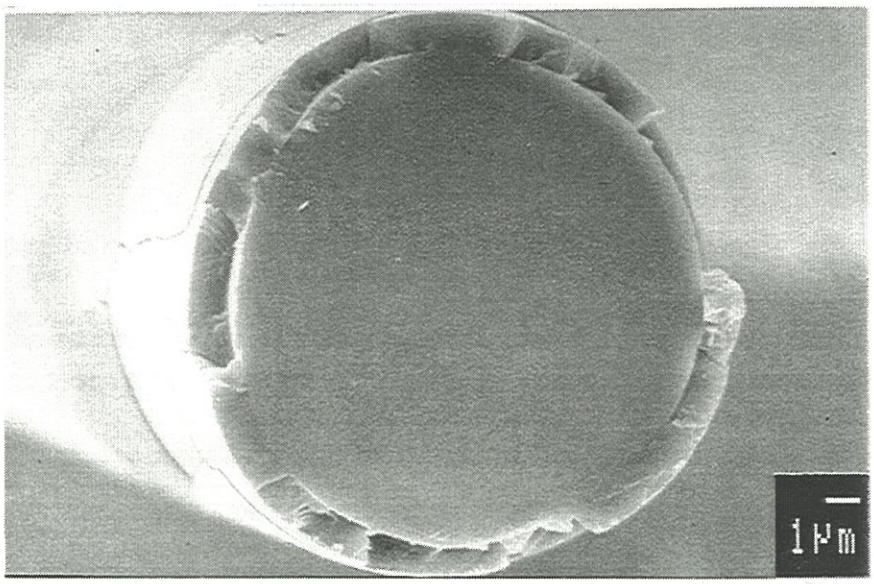
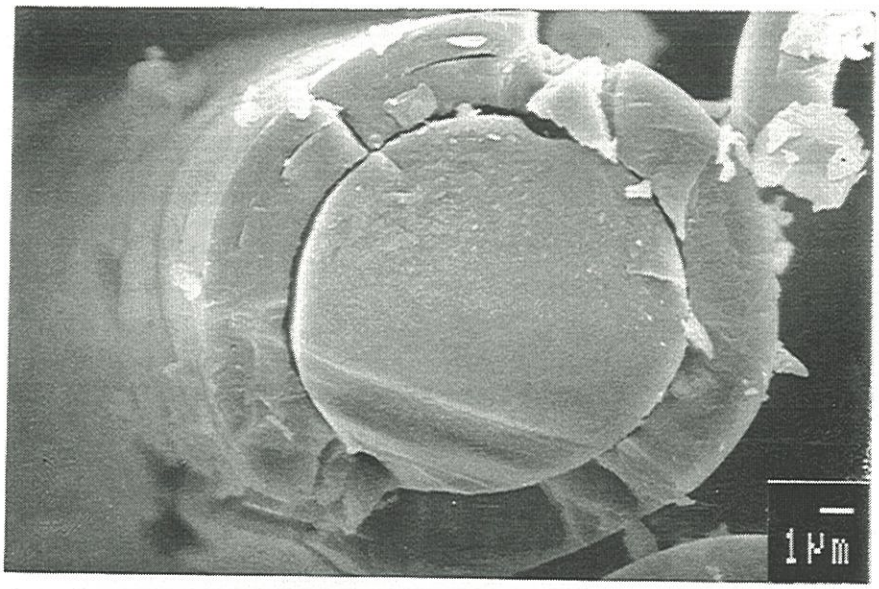


Fig. 77: Micrographies par MEB des faciès de rupture de fibres GC1400 oxydées sous oxygène pur (100 kPa). (a) T=1000°C; t=11h et (b) T=1400°C; t=7h.

(a)



(b)



(c)

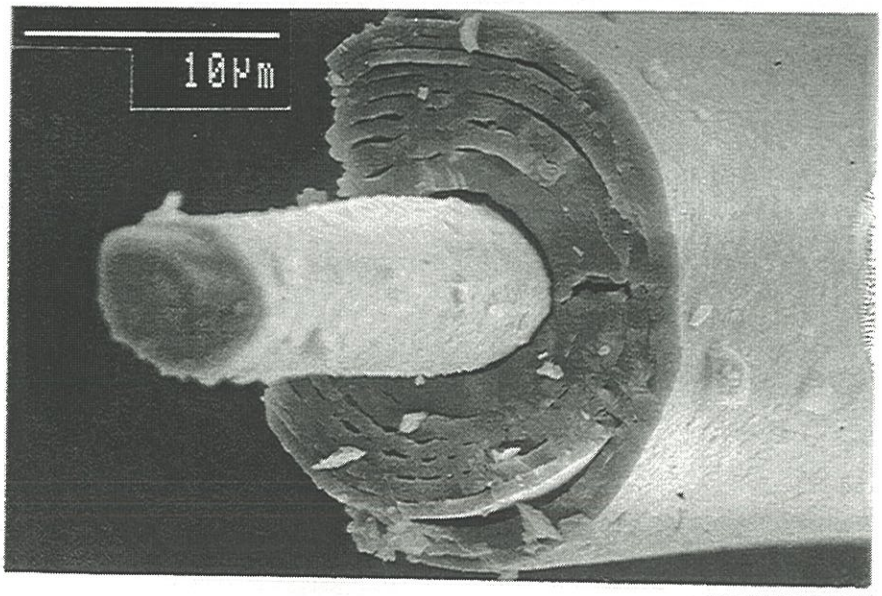
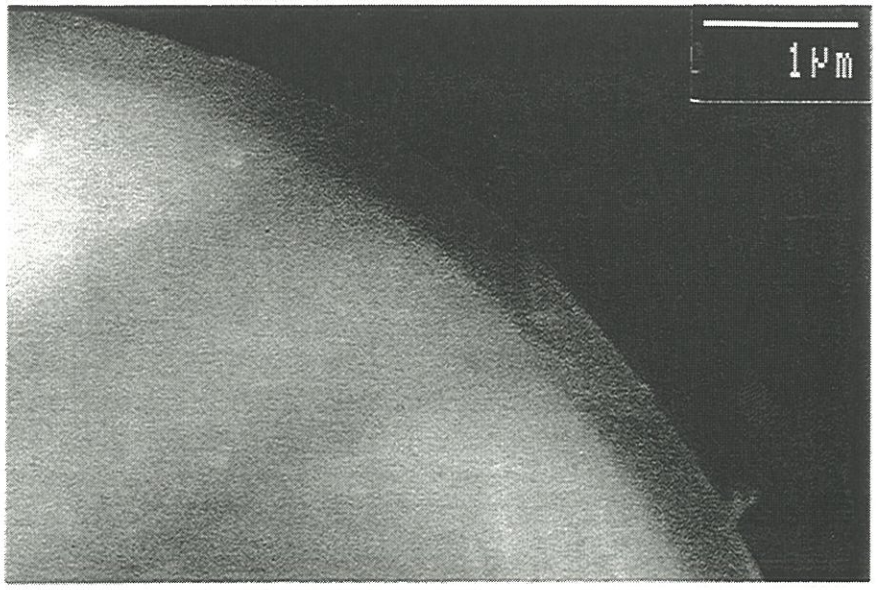


Fig. 78a: Micrographies par MEB (imagerie d'électrons secondaires) des faciès de rupture de fibres Hi-Nicalon oxydées sous oxygène pur (100 kPa). (a) T=1400°C; t=15h, (b) T=1500°C; t=15h, (c) T=1550°C; t=10h.

(a)



(b)

(c)

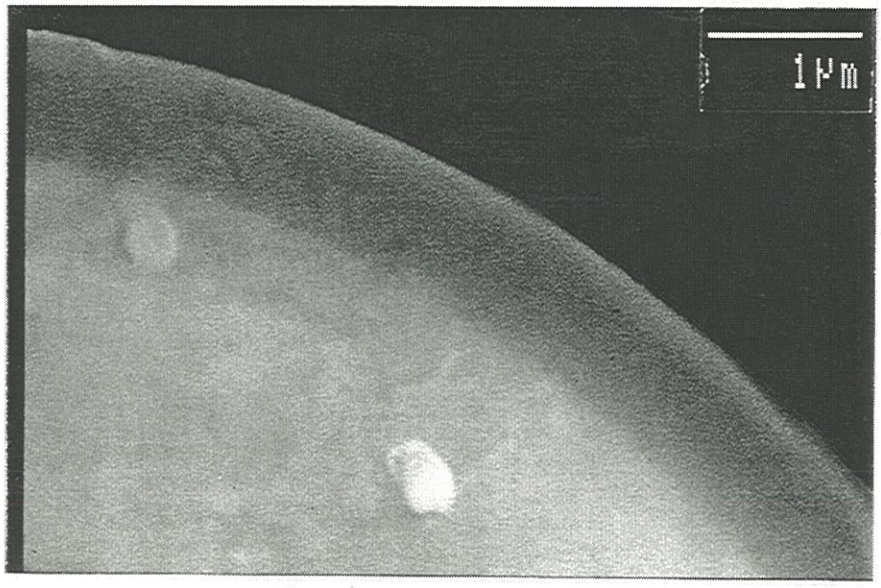
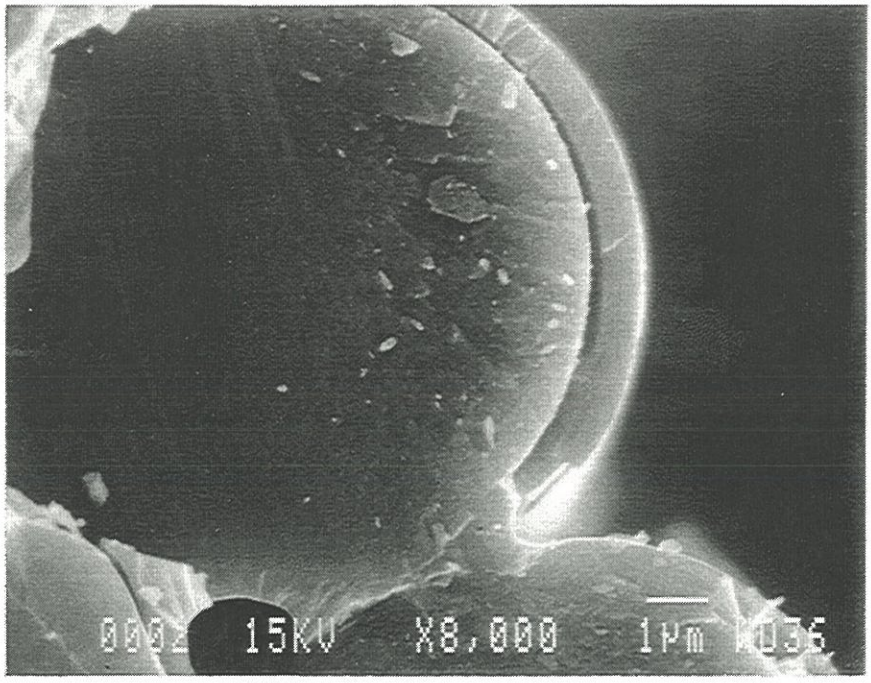


Fig. 78b: Micrographies par MEB (imagerie d'électrons rétrodiffusés) des faciès de rupture de fibres Hi-Nicalon oxydées sous oxygène pur (100 kPa). (a) T=1100°C; t=15h, (b) T=1200°C; t=15h, (c) T=1300°C; t=15h

(a)



(b)

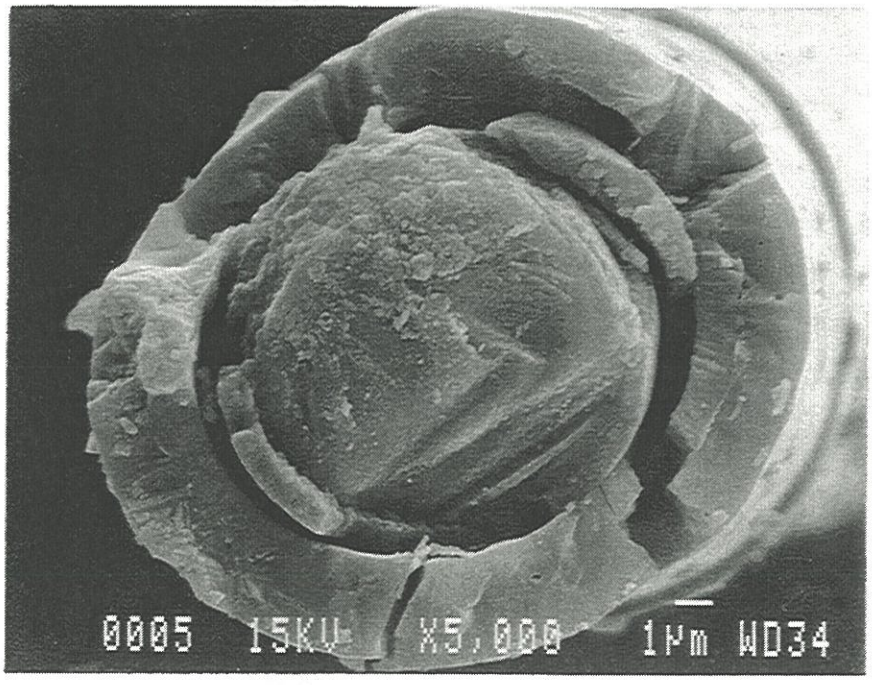


Fig. 79: Micrographies par MEB des faciès de rupture de fibres Tyranno Lox-E oxydées sous oxygène pur (100 kPa). (a) T=1300°C; t=10h, (b) T=1400°C; t=10h.

T (°C)	1000	1000	1100	1200	1300	1400	1500
t (h)	10	20	15	15	15	15	15
e_m (µm)	0,25	0,35	0,45	0,65	0,80	1,10	2,60
e_{cal} (µm)	0,24	0,35	-	0,59	-	1,10	2,48

Tableau XXIV Epaisseurs d'oxyde formé à la surface des fibres Hi-Nicalon mesurées par MEB et calculées à partir des ATG

T (°C)	1100	1300	1350
t (h)	20	10	10
e_m (µm)	0,50	0,70	0,90
e_{cal} (µm)	0,45	0,67	0,79

Tableau XXV Epaisseurs d'oxyde formé à la surface des fibres Tyranno Lox-E mesurées par MEB et calculées à partir des ATG

Pour des épaisseurs d'oxyde faibles, l'épaisseur de silice en fonction du temps suit, comme $(\Delta m/m_0) = f(t)$, une loi parabolique pour $T \leq 1350°C$, pour la fibre Tyranno Lox-E et $T \leq 1400°C$ pour les fibres Hi-Nicalon et GC1400. Cette loi peut être paramétrée par

$$e^2(t) - e_0^2 = K_T \cdot t \qquad (17)$$

où K_T est la constante parabolique à la température T et e_0 l'épaisseur de silice pour t = 0. Les valeurs de K_T (tableaux XXVI-XXVIII) reportées dans le diagramme $\ln(K_T) = f(1/T)$ obéissent à une loi d'Arrhénius pour $T \leq 1350°C$ dans le cas de la fibre Tyranno Lox-E et $T \leq 1400°C$ pour les fibres GC1400 et Hi-Nicalon.

T (°C)	1000	1200	1300	1400
K_T ($\mu m^2.s^{-1}$)	$2,0.10^{-6}$	$6,9.10^{-6}$	$1,1.10^{-5}$	$1,7.10^{-5}$

Tableau XXVI Constantes paraboliques de croissance de la couche d'oxyde formé à la surface des fibres GC1400

T (°C)	1000	1200	1400	1500	1550
K_T ($\mu m^2.s^{-1}$)	$1,8.10^{-6}$	$6,2.10^{-6}$	$2,1.10^{-5}$	$5,7.10^{-5}$	$8,9.10^{-3}$

Tableau XXVII Constantes paraboliques de croissance de la couche d'oxyde formé à la surface des fibres Hi-Nicalon

T (°C)	1000	1100	1200	1300	1350
K_T ($\mu m^2.s^{-1}$)	$2,3.10^{-6}$	$2,9.10^{-6}$	$5,3.10^{-6}$	$1,2.10^{-5}$	$1,7.10^{-5}$

Tableau XXVIII Constantes paraboliques de croissance de la couche d'oxyde formé à la surface des fibres Tyranno Lox-E

La loi d'Arrhénius s'exprime par :

$$\ln K_T = \ln K_\infty - \frac{Ea}{RT} \qquad (18)$$

où K_∞ est le paramètre pré-exponentiel, Ea l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz parfaits et T la température (fig. 80) (tableau XXIX).

	GC 1400 (800≤T≤1400°C)	Hi-Nicalon (800≤T≤1400°C)	Tyranno Lox-E (1000≤T≤1350°C)
K_∞ ($\mu m^2.s^{-1}$)	2.10^{-2}	5.10^{-2}	5.10^{-2}
Ea ($kJ.mol^{-1}$)	96±2	107±4	103±15

Tableau XXIX Constantes pré-exponentielles et énergies d'activation apparentes des constantes paraboliques de croissance de la couche d'oxyde formée à la surface des diverses fibres réticulées par BE

Les vitesses d'oxydation des différentes fibres sont relativement voisines pour une température donnée, de même que les énergies d'activation Ea. Pour des températures supérieures (T = 1400°C), la cinétique d'oxydation de la fibre Hi-Nicalon n'est plus parabolique hormis dans les premiers instants de l'analyse. Les

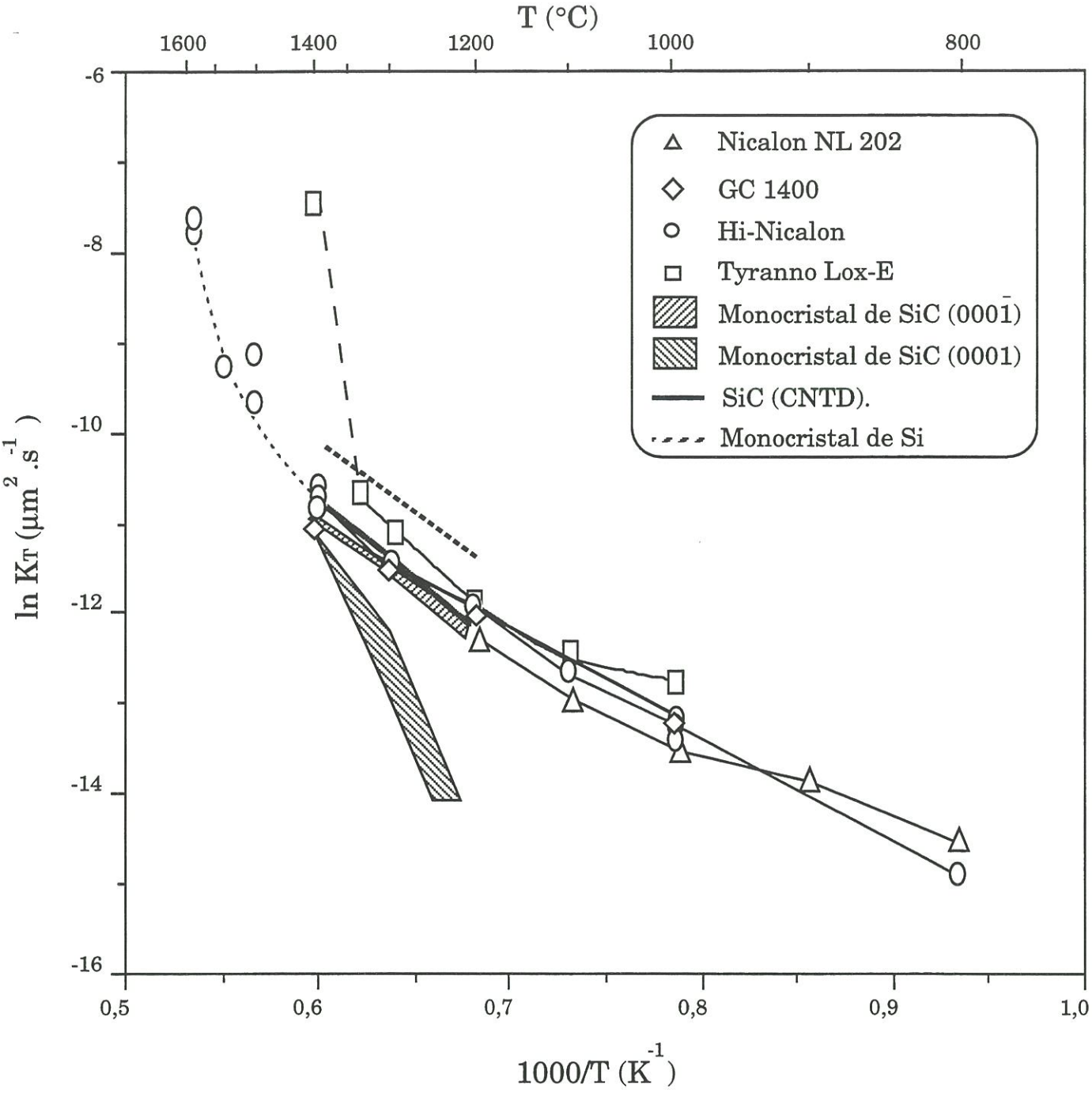


Fig. 80: Evolution thermique des constantes cinétiques d'oxydation de diverses fibres à base de SiC issues de précurseurs organosiliciés.

constantes paraboliques initiales K_T s'écartent malgré tout de la loi d'Arrhénius (elles sont supérieures à leurs valeurs prévues par l'équation (22)) et ce, d'autant plus que la température est élevée. La cinétique devient rapidement linéaire pour T = 1500°C, puis plus complexe pour T= 1550°C, du fait de l'importance des épaisseurs d'oxyde formé.

L'observation par MEB a également permis d'analyser la morphologie de l'oxyde. La silice formée à la surface des fibres est lisse, continue le long de la fibre et d'une épaisseur régulière sur son pourtour, pour une température inférieure ou égale à 1350°C pour la fibre Tyranno Lox-E et 1400°C pour les fibres GC1400 et Hi-Nicalon (fig. 77-78). Pour une température supérieure (T = 1400°C, t = 10h), l'épaisseur formée à la surface de la fibre Tyranno Lox-E est bien supérieure à celle prévue par l'extrapolation de la loi d'Arrhénius déterminée à plus basse température (fig. 79). L'oxyde est de plus abondamment fissuré et apparemment formé de couches concentriques disjointes. Le même phénomène est observé dans le cas de la fibre Hi-Nicalon mais à une température supérieure T = 1500 et 1550°C (fig. 78). L'analyse par DRX des fibres Hi-Nicalon oxydées montre, outre les raies relatives au SiC_β, l'apparition de raies correspondant à la cristoballite-α dès 1200°C, dont l'intensité augmente fortement avec la température (fig. 81)

2 - Discussion.

L'oxydation des matériaux à base de carbure silicium a été largement étudiée [67-77]. La relative inertie de SiC vis à vis de l'oxydation sous une pression partielle d'oxygène élevée est due à la formation d'une couche de silice étanche, qui limite l'accès de l'oxygène vers la céramique. Dans ces conditions (du régime dit "passif") les variations de la vitesse d'oxydation en fonction du temps sont généralement paraboliques, i.e., le carré de l'épaisseur d'oxyde formé varie linéairement en fonction du temps. Cette loi parabolique provient du fait que l'étape limitante dans le mécanisme d'oxydation est en fait la diffusion de l'oxygène (essentiellement à l'état moléculaire) à travers la couche de silice. Deal et Grove ont explicité ce mécanisme dans le cas de l'oxydation du silicium mais il demeure valable pour la plupart des matériaux à base de SiC [78].

Les données bibliographiques montrent que l'énergie d'activation apparente (Ea), déterminant l'évolution des constantes paraboliques avec la température, varie

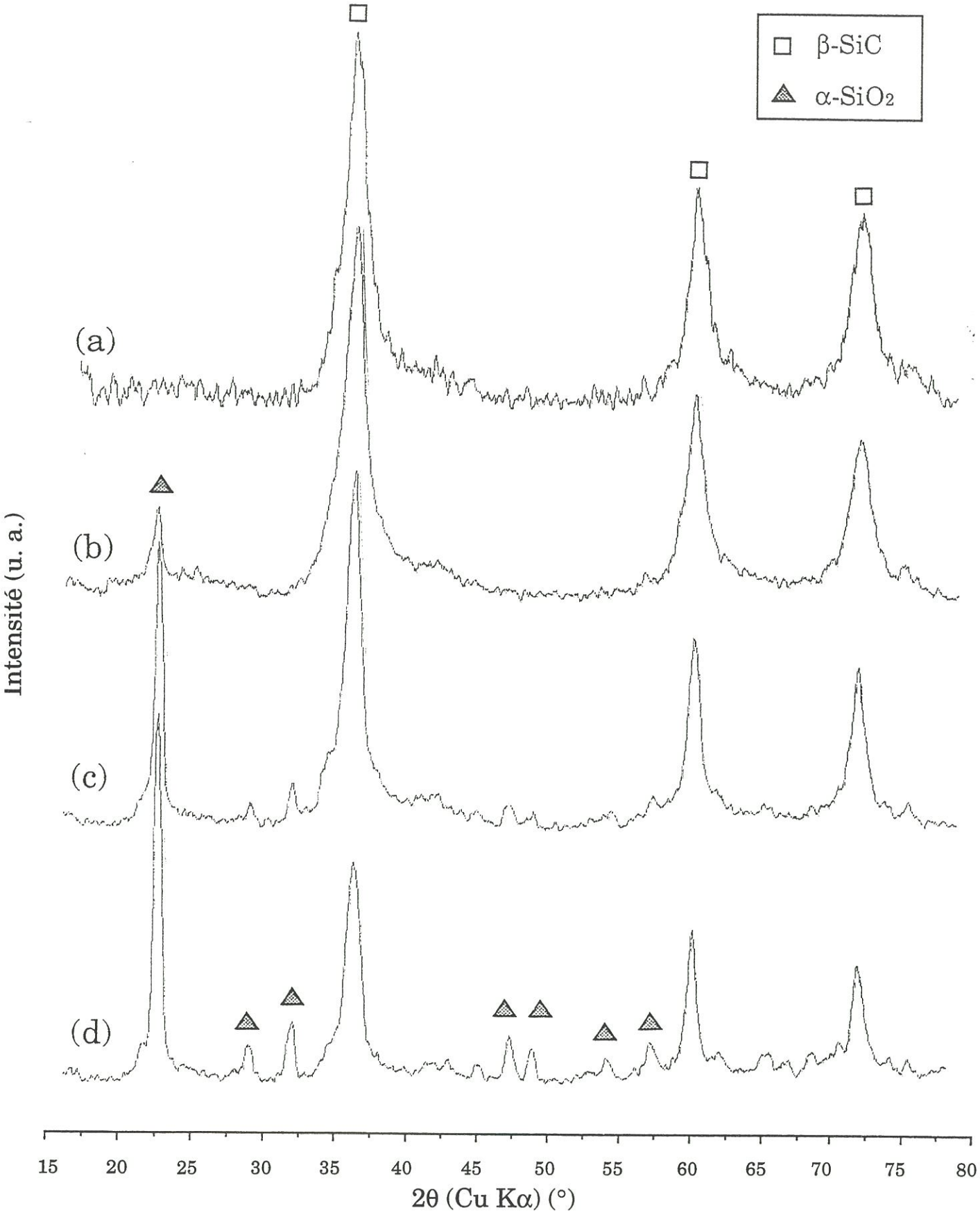


Fig. 81: Spectres de DRX des fibres Hi-Nicalon en fonction de la température et de la durée de traitement sous oxygène pur (100 kPa). (a) T=1000°C; t=20h, (b) T=1200°C; t=15h, (c) T=1400°C; t=15h, (d) T=1500°C; t=15h.

d'une façon inattendue selon les auteurs et le type de matériaux à base SiC (de 80 à 500 $kJ.mol^{-1}$). En effet, compte tenu de la remarque précédente, Ea devrait être proche de l'énergie d'activation de la diffusion moléculaire de l'oxygène dans la silice (Ea = 113 $kJ.mol^{-1}$ [79]). Cette disparité s'explique vraisemblablement par la nature différente des matériaux testés, leurs teneur en impuretés (SiC monocristallin, polycristallin, fritté ou CVD), et les conditions d'expérimentation.

Quelques auteurs ont étudié le comportement vis à vis de l'oxydation des fibres à base de SiC sous air ou oxygène pur [72-76]. Des analyses thermogravimétriques sous oxygène des fibres Si-C-O ont été menées par différents auteurs afin de déterminer leur cinétique d'oxydation. Les résultats sont homogènes et montrent que pour une température comprise entre 800 et 1200°C, la vitesse d'oxydation demeure parabolique. Au dessus de 1200°C, cette loi cinétique n'est plus observée. Selon les auteurs, l'origine de ce phénomène pourrait provenir de la cristallisation et de la microfissuration de la couche d'oxyde, ou/et de l'instabilité thermique de la fibre Si-C-O.

Les énergies d'activation des constantes paraboliques ($800 \leq T \leq 1200°C$) sont relativement faibles (70-80 $kJ.mol^{-1}$ [74] et 137 $kJ.mol^{-1}$ [75]) comparées à celles habituellement trouvées pour le SiC-polycristallin [67-71]. La présence d'hydrogène résiduel dans la fibre Si-C-O se transformant en vapeur d'eau et modifiant les propriétés de la silice, ou la formation d'une silice poreuse pourrait justifier un tel comportement [77].

Dans le cas des fibres à faible taux d'oxygène, l'observation par MEB montre que les fibres sont revêtues d'une couche d'oxyde d'épaisseur régulière, lisse, apparemment continue, adhérente et dépourvue de gros défauts (bulles, fissures) pour une température inférieure ou égale à T = 1350°C pour la fibre Tyranno Lox-E et T = 1400°C pour les fibres GC1400 et Hi-Nicalon. Une telle morphologie tend à montrer que les fibres réticulées par BE se recouvrent d'une couche d'oxyde protectrice comme dans le cas des fibres Si-C-O mais pour un domaine de température plus large. Cette couche résulte de l'oxydation du carbure de silicium des fibres et de la faible proportion d'oxycarbure de silicium (et de titane pour la fibre Tyranno Lox-E). Il se forme en contre partie du monoxyde ou/et du dioxyde de carbone gazeux à l'interface SiC/oxyde qui proviennent de l'oxydation du SiC, mais aussi du carbone libre. L'analyse par DRX montre que dès 1200°C (dans le cas de la fibre Hi-Nicalon) l'oxyde formé commence à cristalliser sous la forme de cristoballite-

α. La cristallisation s'accélère rapidement à température plus élevée. L'oxydation de la fibre s'accompagne en général d'un changement de volume qui peut être estimé par le rapport du volume d'oxyde formé sur celui de la céramique oxydée soit Δ. Dans le cas d'une fibre Si-C-(O), Δ s'exprime par (voir annexe du deuxième projet de publication) :

$$\Delta = C_{Si} \cdot \frac{M_{SiO_2}}{M_{Si}} \cdot \frac{d}{d_{SiO_2}} \qquad (19)$$

Cette expression devient dans le cas d'une fibre Si-Ti-C-(O) :

$$\Delta = \left(\frac{C_{Si}}{M_{Si}} \cdot \frac{M_{SiO_2}}{d_{SiO_2}} + \frac{C_{Ti}}{M_{Ti}} \cdot \frac{M_{TiO_2}}{d_{TiO_2}} \right) \cdot d \qquad (20)$$

Les valeurs de Δ obtenues pour les différentes fibres sont mentionnées au tableau XXX.

	GC 1400	**Hi-Nicalon**	**Tyranno Lox-E**
$\Delta = \frac{V_{(oxyde)}}{V_{(fibre)}}$	1,60	1,67	1,29

Tableau XXX Rapport du volume d'oxyde formé sur celui de la céramique oxydée (Δ) pour les diverses fibres réticulées par BE

D'une manière générale, l'oxydation de la céramique se traduit par une augmentation de volume ($\Delta > 1$). La couche d'oxyde formé à haute température se trouve par conséquent en compression ce qui assure, lorsqu'elle a la faculté de se déformer d'une façon visqueuse, la continuité du film (grâce à un phénomène d'autocicatrisation des fissures éventuelles). Cette augmentation de volume peut en outre lorsqu'elle est importante (fibres GC1400 et Hi-Nicalon), donner lieu à des contraintes au sein de l'oxyde qui, s'il n'est pas suffisamment fluide, peut provoquer sa multifissuration ou son décollement du substrat. Malgré un début de cristallisation de l'oxyde dès 1200°C qui tend à augmenter sa viscosité, le phénomène décrit ci-dessus n'est pas observé par MEB dans le cas des fibres

GC1400 et Hi-Nicalon pour T ≤ 1400°C et T ≤ 1350°C pour les fibres Tyranno Lox-E, lorsque l'épaisseur d'oxyde est inférieure ou proche de 1 μm.

A plus haute température, ceci n'est probablement plus vrai pour les fibres Hi-Nicalon. En effet, pour T > 1400°C et pour des durées équivalentes, l'épaisseur d'oxyde formé est considérablement plus grande, puisqu'elle atteint plusieurs microns et est constituée de couches concentriques séparées les unes des autres. Cette texture régulière a vraisemblablement été formée à haute température plutôt que lors du refroidissement rapide qui a tendance a provoquer des fissures radiales beaucoup plus irrégulières [74-76]. Elle est en outre observée après un bref traitement à 1600°C, où la couche formée est relativement fine. La vitesse d'oxydation est probablement trop rapide et l'oxyde cristallisé ne flue pas suffisamment pour que les contraintes générées se dissipent par écoulement. Elles provoquent par conséquent des décollements successifs facilités par la présence de chapelets de bulles à l'interface fibre/oxyde. Ce phénomène est également observé dans le cas des fibres Tyranno Lox-E mais à une température inférieure (T = 1400°C) pour laquelle l'épaisseur d'oxyde formé est très importante.

La cinétique d'oxydation des fibres demeure parabolique pour T ≤ 1400°C et pour t ≤ 15h pour les fibres GC1400 et Hi-Nicalon et T ≤ 1350°C pour les fibres Tyranno Lox-E. Les constantes paraboliques obtenues pour une température donnée sont voisines de celles établies pour les fibres Si-C-O dans le domaine 1000-1200°C [74]. Les constantes paraboliques relatives aux différentes fibres obéissent à une loi d'Arrhénius comme dans le cas des fibres Si-C-O mais pour un domaine de température plus étendu : pour Tp ≤ 1400°C pour les fibres GC1400 et Hi-Nicalon et T ≤ 1350°C pour les fibres Tyranno Lox-E, contre seulement T ≤ 1200°C pour les fibres Nicalon NL 202 [74]. Ce phénomène est vraisemblablement à mettre au compte de la thermostabilité accrue des fibres réticulées par BE. L'instabilité chimique de la fibre Si-C-O (qui se traduit par sa décomposition sous atmosphère inerte) se manifeste, lors d'un traitement sous oxygène, par une cinétique d'oxydation qui s'écarte de la loi d'Arrhenius. Ceci est également perceptible dans le cas de la fibre Tyranno Lox-E pour T = 1400°C du fait de sa relative instabilité vis à vis des deux autres fibres (C_0 = 6 % at.).

Pour une température supérieure à 1400°C, malgré le faible taux d'oxygène (C_0 < 1 % at.), la loi parabolique de croissance de l'épaisseur formée à la surface de la Hi-Nicalon n'est plus respectée. Elle tend à 1500°C pour t < 3h, vers une cinétique

linéaire, ce qui suggère que l'oxyde n'est plus protecteur vis à vis de l'oxygène. En effet, à cette température, sa morphologie perturbée du fait des contraintes générées par les changements de volume dus à l'oxydation et à la cristallisation, ne correspond plus à celle d'une couche continue, régulière et étanche. L'accès de l'oxygène à la fibre est donc facilité et l'oxydation accélérée. Comme la plupart des matériaux à base de silicium, la cinétique d'oxydation des fibres réticulées par BE est thermiquement activée et suit une loi d'Arrhénius. Les énergies d'activation sont voisines de celle relative aux fibres Si-C-O (Ea = 90 $kJ.mol^{-1}$) [74] et très proches de celle obtenue pour l'oxydation du silicium pur (Ea = 117 $kJ.mol^{-1}$) [75]. Cette analogie suggère que la cinétique d'oxydation des fibres est contrôlée par la diffusion de l'oxygène moléculaire à travers la couche d'oxyde [79]. Les constantes paraboliques obtenues sont néanmoins supérieures à celles du SiC massif polycristallin et l'énergie d'activation plus faible comparée à celle de ces matériaux. Cette divergence pourrait s'expliquer par la nature différente des SiC analysés et en particulier par l'existence de dopants (matériaux frittés) qui modifient l'oxyde formé et accélère sa cristallisation. Des études de l'oxydation de SiC monocristallin ont conduit à des valeurs de constantes paraboliques proches de celle de la présente étude (pour les faces 0001 du cristal dont la vitesse d'oxydation est plus rapide) et une énergie d'activation correspondante de 120 $kJ.mol^{-1}$ (fig. 80) [69]. Les mêmes auteurs ont également signalé une énergie d'activation de 140 $kJ.mol^{-1}$ pour le SiC CNTD.

Des trois fibres étudiées, la Tyranno Lox-E est celle qui présente le comportement à l'oxydation le plus complexe. En effet, la croissance de la couche d'oxyde n'obéit pas exactement à une loi parabolique ni les constantes paraboliques à une loi d'Arrhénius, notamment aux plus basses températures. Ce comportement pourrait être lié à la présence d'hydrogène résiduel dans cette fibre, en quantité très supérieure aux deux autres. L'élimination de l'hydrogène dès 1000-1100°C (qui se manifeste par une perte de masse lors de l'ATG sous atmosphère neutre) qui résulte de l'oxydation de la fibre sous forme H_2O, modifierait les propriétés de la couche d'oxyde formée, comme cela a été montré dans le cas de l'oxydation du carbure de silicium par l'oxygène en présence de vapeur d'eau [77]. En effet, la présence de vapeur d'eau entraîne une augmentation de la vitesse oxydation ainsi qu'une diminution notable de l'énergie d'activation apparente.

Pour T > 1400°C, les constantes cinétiques d'oxydation de la fibre Hi-Nicalon, déterminées en tout début de l'ATG, alors que la cinétique est approximativement parabolique, s'écartent progressivement de la loi d'Arrhénius lorsque la température augmente. Ainsi, bien que l'oxyde soit dans les premiers instants de l'oxydation continu et protecteur, la diffusivité de l'oxygène est facilité à haute température. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la formation d'une couche très cristallisée, fissurée ou poreuse à l'échelle nanométrique [75], ou par un changement de régime de diffusion de l'oxygène, sous forme moléculaire pour T ≤ 1400°C et ionique à plus haute température [70].

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail, sur les fibres céramiques à base de SiC et à faible taux d'oxygène s'inscrivait dans le cadre général des recherches conduites au LCTS dans le domaine des fibres céramiques issues de précurseurs organosiliciés. Dans l'optique d'obtenir des renforts fibreux plus performants à haute température que les matériaux actuellement utilisés dans les composites à matrice métallique ou céramique, l'objectif de l'étude était, d'une part, d'élaborer des fibres base SiC à faible taux d'oxygène par la voie liquide et d'autre part, de caractériser leur comportement thermomécanique. D'un point de vue fondamental, la démarche était d'étudier les traitements de réticulation et de pyrolyse des précurseurs, d'établir des corrélations entre la composition chimique, la structure et la texture de la céramique obtenue, d'une part, et le comportement électrique, thermomécanique et la résistance à l'oxydation, d'autre part.

Cette étude a été orientée autour des points suivants : (i) la mise en place d'une méthodologie de réticulation par bombardement électronique appliquée à des filaments de PCS , (ii) l'étude de la transformation du précurseur lors de l'étape de la réticulation par BE, puis lors de sa pyrolyse, (iii) la caractérisation fine de la composition chimique et de la structure des fibres obtenues au Laboratoire, mais aussi celle de fibres expérimentales qui étaient développées en parallèle dans l'industrie selon les mêmes principes (les fibres Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E), à l'état brut d'élaboration et après des traitements thermiques sous atmosphère inerte, (iv) l'étude du comportement électrique des fibres, (v) l'étude des caractéristiques mécaniques des différentes fibres en fonction de la température de traitement thermique et de la température d'essai et (vi) l'étude du comportement en atmosphère oxydante des fibres.

La première partie a été consacrée à la préparation et à l'étude d'une fibre à faible taux d'oxygène, préparée par filage, réticulation par BE et pyrolyse sous atmosphère inerte. Le mécanisme de réticulation comprend la création de radicaux libres par rupture homolytique des liaisons chimiques sous l'impact des électrons de haute énergie, puis la recombinaison des radicaux instables pour former de nouvelles liaisons entre les chaînes polymériques et conduire ainsi à un réseau

tridimensionnel, avec dégagement de sous-produits gazeux. La réaction principale est la formation de ponts Si-CH_2-Si issus de la réaction entre Si-$CH_2^{\bullet}$ et $Si^{\bullet}$ qui proviennent eux-mêmes des groupements Si-CH_3 et Si-H de la chaîne polymérique. D'autre part, des radicaux $CH_3^{\bullet}$ et $H^{\bullet}$ se recombinent pour former principalement du méthane et de l'hydrogène. La pyrolyse des fibres réticulées par BE donne lieu à son tour à une perte de masse correspondant à la transformation organométallique - minéral, avec dégagement d'hydrogène et de méthane. Le rendement en céramique des fibres réticulées par BE est considérablement plus élevé que celui du PCS cru (84 % en poids contre 56 %) car les oligomères sont aussi inclus dans le réseau tridimensionnel lors du traitement. Les fibres céramiques obtenues ont une composition chimique qui se caractérise par un faible taux d'oxygène (≈ 3 % at.) et un excès de carbone libre (≈ 18 % at).

Dans une deuxième partie, les fibres décrites précédemment et traitées à Tp = 1400°C ainsi que les fibres expérimentales Hi-Nicalon et Tyranno Lox-E ont été caractérisées d'un point de vue chimique et structural. Ces fibres sont produites à partir de la réticulation par BE et de la pyrolyse de filaments de PCS pour les Hi-Nicalon et de polytitanocarbosilane (PTCS) Tyranno Lox-E. D'une manière générale, ces fibres se caractérisent par un taux d'oxygène inférieur à celui d'une fibre réticulée par voie chimique à l'oxygène. Il est particulièrement faible dans le cas de la fibre Hi-Nicalon (≈ 0,7 % at.) et relativement élevé dans celui de la fibre Tyranno Lox-E (≈ 6 % at.). L'oxygène provient principalement du précurseur de départ. Il peut être introduit, soit par l'intermédiaire de réactifs oxygénés utilisés lors de l'élaboration du polymère (PTCS pour la fibre Tyranno Lox-E), soit par contamination du précurseur lors d'un stockage prolongé sous air (cas du PCS commercial utilisé pour la fibre élaborée au laboratoire). Comme pour la fibre réticulée par l'oxygène (Nicalon NL 202), les atomes d'oxygène sont engagés dans la fibre Tyranno Lox-E principalement sous la forme de tétraèdres mixtes $SiO_nC_{(4-n)}$. Ils sont en nombre insuffisant pour être détectés par la RMN du solide dans le cas de la fibre Hi-Nicalon. Toutes les fibres contiennent du SiC nanocristallisé avec une taille moyenne de grains de 4 - 5 nm pour les fibres ex-PCS et environ 2 nm pour la fibre Tyranno Lox-E. Elles comportent également du carbone libre sous la forme d'empilements turbostratiques de plans aromatiques, distordus, et d'une taille variable. La phase carbonée des fibres réticulées par BE est d'une manière générale

mieux structurée que celle des fibres Si-C-O (Nicalon NL-202). Les fibres à faible taux d'oxygène ont une densité plus élevée (d = 2,7 - 2,8) que celle des fibres Si-C-O (d ≈ 2,5), exceptée la fibre Tyranno Lox-E, qui semble insuffisamment stabilisée, comme le montre la présence d'hydrogène résiduel.

La troisième partie de l'étude est consacrée à l'évolution structurale et chimique des fibres réticulées par BE en fonction de la température de traitement thermique. La stabilité chimique et structurale des fibres est d'autant plus grande que leur teneur en oxygène est faible. La faible proportion d'oxycarbure de silicium amorphe (instable à haute température) confère à ces fibres une stabilité chimique du coeur jusqu'à 1600°C. La fibre Tyranno Lox-E se décompose toutefois superficiellement dès 1300°C avec dégagement de $CO_{(g)}$ et $SiO_{(g)}$. Une couche de décomposition riche en carbone se forme dès 1400°C en surface des fibres ex-PCS, dont l'épaisseur croît en fonction de la température et du temps. Elle pourrait provenir d'un phénomène d'oxydation active du SiC dû aux traces d'oxygène de la fibre ou de l'atmosphère de pyrolyse. La taille des grains de SiC augmente régulièrement avec la température de traitement thermique. La présence d'oxygène résiduel dans la céramique pourrait être partiellement responsable de cette recristallisation via un mécanisme de transport par voie gazeuse de $SiO_{(g)}$ et $CO_{(g)}$ à travers la porosité de la fibre. La taille des domaines aromatiques augmente légèrement avec la température, en longueur et en épaisseur suivant un mécanisme analogue à celui des matériaux carbonés : (i) les liaisons C-H de bordure de plans aromatiques se rompraient sous l'effet de la température pour former des liaisons pendantes (signal RPE) et de l'hydrogène (cas de la fibre Tyranno Lox-E pour Tp = 1400°C) puis (ii) il y aurait une diminution du nombre de défauts des plans aromatiques avec recombinaison des liaisons pendantes (diminution du signal RPE) et déplissement de domaines carbonés, pour former des domaines plus étendus (cas de la Hi-Nicalon pour Tp= 1600°C).

La quatrième partie de l'étude traite de l'évolution des propriétés électriques des fibres en fonction de Tp. La conductivité électrique des fibres réticulées par BE est de 4 à 5 ordres de grandeur supérieure à celle du SiC ou des fibres Si-C-O, ce qui tend à montrer que la phase carbonée conductrice entre les grains de SiC est continue (phénomène de percolation). Pour Tp=1000°C, les fibres ex-PCS se

caractérisent par un comportement semi-conducteur typique des carbones pyrolytiques de basses température, partiellement hydrogénés. La conductivité (σ) augmente et le caractère semi-conducteur s'estompe rapidement pour 1000 < Tp < 1400°C, du fait de l'élimination de l'hydrogène et de la légère croissance des domaines carbonés. Pour Tp = 1400°C, le comportement thermique de σ des fibres élaborées au laboratoire est très proche de celui des fibres Hi-Nicalon ou Tyranno Lox-E. Pour des température supérieures, σ et l'énergie d'activation (Ea) continuent à évoluer d'une façon plus progressive pour l'ensemble des fibres, conjointement à l'organisation de la phase carbonée. La diminution du nombre des centres localisés qui coïncide avec l'extension des domaines aromatiques (RPE) se traduit par une délocalisation progressive des électrons le long des domaines (augmentation de σ et diminution de Ea).

La cinquième partie de l'étude concerne les propriétés mécaniques des fibres. Les propriétés à température ambiante des fibres vieillies à haute température dépendent étroitement de leurs stabilité chimique et structurale et par conséquent de leur teneur en oxygène résiduel. La fibre Tyranno Lox-E subit une décomposition de l'oxycarbure (6 % at. d'oxygène) à partir de la surface qui se traduit par une chute de sa contrainte à rupture (σ^R) pour Tp = 1350°C et tp = 1h. La fibre Hi-Nicalon conserve des caractéristiques mécaniques élevées jusqu'à Tp = 1600°C et tp = 1h grâce à son très faible taux d'oxygène. Les fibres ex-PCS réticulées par BE (du laboratoire, à 3% at. d'oxygène et la fibre Hi-Nicalon) sont soumises à une décomposition modérée et superficielle à partir de 1400-1600°C, qui se manifeste par un appauvrissement en silicium et par la croissance de cristaux de SiC à leur surface. Ce phénomène associé à la croissance du SiC au coeur des fibres est responsable de la diminution de σ^R pour Tp = 1600°C, avec tp = 15 min. pour la fibre à 3 % at. d'oxygène et tp = 10h pour la fibre Hi-Nicalon. Un traitement sous azote de la fibre à 3 % at. d'oxygène permet de conserver une valeur de σ^R élevée pour Tp = 1600°C, grâce à une nitruration superficielle qui compense la décomposition. D'une manière générale, les fibres réticulées par BE ont un module de Young élevé car elles contiennent de moindres quantités d'oxycarbure amorphe et sont mieux cristallisées que les fibres Si-C-O réticulées par voie chimique. Ce n'est toutefois pas le cas des fibres Tyranno Lox-E qui sont insuffisamment stabilisées et contiennent encore de l'hydrogène.

Les fibres réticulées par BE ont une résistance au fluage d'autant meilleure que leur teneur en oxygène est réduite. L'absence d'oxycarbure amorphe et visqueux à haute température confère à la fibre Hi-Nicalon une résistance au fluage très supérieure à celle de la fibre Si-C-O réticulée à l'oxygène. Elle est aussi plus élevée que celle de la fibre Tyranno Lox-E dont le taux d'oxygène résiduel important, la faible organisation structurale et la faible densité affectent le comportement thermique. La fibre Hi-Nicalon est néanmoins sujette à un comportement visqueux thermiquement activé qui apparaît dès 1000°C. L'énergie d'activation du fluage de la fibre brute augmente à partir de 1300°C pour une contrainte appliquée de 1 GPa. Cette transition pourrait être liée à l'évolution structurale modérée de la fibre qui a par ailleurs été observée après traitement thermique à 1400°C. Un traitement thermique préalable stabilise la fibre et lui confère une meilleure résistance au fluage à haute température.

Dans la sixième et dernière partie, la tenue sous atmosphère oxydante des fibres réticulées par BE a été étudiée. Pour l'ensemble des fibres, l'oxydation se traduit par la croissance d'une couche de silice à leur surface. La cinétique de croissance de cette couche est parabolique dans le domaine de température 800 - 1400°C pour les fibres ex-PCS (du laboratoire, à 3% at. d'oxygène et la fibre Hi-Nicalon) et limité à 1350°C pour la fibre Tyranno Lox-E. Ce résultat indique que le phénomène est régi par un mécanisme de diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde d'épaisseur croissante. L'instabilité chimique et structurale de la fibre Tyranno Lox-E ainsi que la cristallisation et la fissuration de l'oxyde à haute température pour l'ensemble des fibres, suppriment le régime parabolique et accélèrent la vitesse d'oxydation au-delà de 1350°C (Tyranno Lox-E) ou 1400°C (Hi-Nicalon). Par comparaison, ce domaine se limitait à $T \leq 1200°C$ pour la fibre réticulée chimiquement à l'oxygène. Les vitesses d'oxydation et l'énergie d'activation du phénomène dans le domaine parabolique, sont voisines pour l'ensemble des fibres réticulées par BE et proches de celles des fibres Si-C-O réticulées par voie chimique.

En conclusion, l'ensemble de ce travail a montré la supériorité des fibres issues de précurseurs organosiliciés réticulées par BE (et donc à faible taux d'oxygène) par rapport à celles réticulée par l'oxygène, aussi bien en terme de :

- stabilité chimique et structurale à haute température sous atmosphère inerte, qui leur permet de conserver des caractéristiques mécaniques élevées à haute température (σ^R, E)

- de résistance au fluage à haute température

- et de résistance prolongée à l'oxydation jusqu'à 1400°C.

Cette étude a en outre montré que le bénéfice de la réticulation par BE ne peut être notable que s'il conduit à une céramique pratiquement exempte d'oxygène (Hi-Nicalon). L'intérêt de ce procédé se limite donc à l'emploi de précurseurs eux-mêmes dépourvus d'oxygène.

Enfin, l'étude thermomécanique des fibres a montré la nécessité de les stabiliser à une température suffisante pour parfaire leur organisation et leur stabilité structurales et ainsi accroître leur résistance au fluage.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Y. HASEGAWA, M. IIMURA and S. YAJIMA, "Synthesis of Continuous Silicon Fibers", Part 2 : "Conversion of Polycarbosilane Fibre into Silicon Carbide Fibers", J. Mat. Sci. **15** (1980) 720-28.

[2] Y. HASEGAWA, and O. OKAMURA, "Synthesis of Continuous Silicon Fibers", Part 3 : "Pyrolysis Process of Polycarbosilane and Structure of the Products", J. Mat. Sci. **18** (1983) 3633-3648.

[3] Y. HASEGAWA, and O. OKAMURA, "Synthesis of Continuous Silicon Fibers", Part 4 : "The Structure of Polycarbosilane as the Precursor", J. Mat. Sci. **21** (1986) 321-328.

[4] Y. HASEGAWA, "Synthesis of Continuous Silicon Fibers", Part 6 : "Pyrolysis Process of Cured Polycarbosilane Fibre and Structure of SiC Fibre", J. Mat. Sci. **24** (1989) 1177-90.

[5] E. BOUILLON, D. MOCAER, J. F. VILLENEUVE, R. PAILLER, R. NASLAIN, M. MONTHIOUX, A. OBERLIN, C. GUIMON and G. PFISTER-GUILLOUZO, "Composition-Microstructure-Property Relationships in Ceramic Monofilaments Resulting From the Pyrolysis of a Polycarbosilane Precursor at 800-1400°C", J. Mater. Sci., **26** (1991) 1517-30.

[6] C. GERARDIN, "Caractérisation par résonance magnétique nucléaire de matériaux céramiques à base de carbure ou carbonitrure de silicium obtenus par voie polymérique", thèse, Université de Paris VI, 1991.
[7] C. GERARDIN, M. HENRY and F. TAUTELLE, "NMR Characterization of Silicon Carbides and Carbonitrides. A Method for Quantify the Silicon Sites and the Free Carbon Phase", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **271** (1992) 777-82.
[8] K. OKAMURA, M. SATO, T. SEGUSHI and S. KAWANISHI, "Preparation of High-Temperature strength SiC Fiber" in "Controlled Interphases in Composite Materials" (H. Ishida, ed.) (1990) 209-218, Elsevier.
[9] S. SEGUSHI, "", proceedings of the 1st international conference on the High Temperature Ceramic Matrix Composites, R. Naslain and al. ed., 20-24 sept. 1993.
[10] K. OKAMURA, T. MATSUKAWA and Y. HASEGAWA, "γ-Ray Irradiation Curing on Polycarbosilane Fibers as the Precursor of SiC Fibers", J. Mater. Sci. Letters, **4** (1985) 55-57.
[11] M. TAKEDA, Y. IMAI, H. ICHIKAWA T. ICHIKAWA, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Propreties of Low Oxygen Content SiC Fibers on High Temperature Heat Treatments", Ceram. Eng. Sci. Proc., **12** (7-8) (1991) 1007-1018.
[12] E. BOUILLON, F. LANGLAIS, R. PAILLER, R. NASLAIN, J.C. SARTHOU, A. DELPUECH, C. LAFFON, P. LAGARDE, F. CRUEGE, P.V. HUONG, M. MONTHIOUX and A. OBERLIN, "Conversion Mechanisms of Polycarbosilane or into SiC-based Ceramic Material", J. Mater. Sci., **26** (1991) 1333-1345.
[13] K. OKAMURA, M. SATO, T. SEGUSHI and S. KAWANISHI, "Preparation of High-Temperature strength SiC Fiber" in "Controlled Interphases in Composite Materials" (H. Ishida, ed.) (1990) 209-218, Elsevier.
[14] M. TAKEDA, Y. IMAI, H. ICHIKAWA T. ICHIKAWA, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Propreties of Low Oxygen Content SiC Fibers on High Temperature Heat Treatments", Ceram. Eng. Sci. Proc., **12** (7-8) (1991) 1007-1018.
[15] M. TAKEDA, Y. IMAI, H. ICHIKAWA, T. ICHIKAWA, N. KASAI, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Thermal Stability of the Low Oxygen Silicon Carbide Fibers Derived from Polycarbosilane", Ceram. Eng. Sci. Proc., **13**[7-8] (1992) 209-217.
[16] M. TAKEDA, Y. IMAI, H. ICHIKAWA, T. ICHIKAWA, N. KASAI, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Thermomechanical Analysis of the Low Oxygen

Silicon Carbide Fibers Derived from Polycarbosilane", Ceram. Eng. Sci. Proc., **14**[7-8] (1993) 540-547.

[17] T. ICHIKAWA, "Recent Developments of the SiC fiber Nicalon and its Composites, Including Properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for Ultra-High Temperature", Comp. Sci. Tech. **51** (1994) 135-144.

[18] T. YAMAMURA, T. ISHIRKAWA, M. SHIBUYA et al., J. Mater. Sci., **23** (1988) 2589.

[19] D.B. FISBACH, P.M. LEMOINE and G.V. YEN, "Mechanical Properties and Structure of a new Commercial SiC-Type Fibre (Tyranno)", J. Mat. Sci., **23** (1988) 9987-9993.

[20] T. ISHIRKAWA, T. YAMAMURA, K. OKAMURA, "Production Mechanism of Polytitanocarbosilane and its Convresion of the Polymer into Inorganic Materials", J. Mater. Sci., **27** (1992) 6627-6634.

[21] T. YAMAMURA, "Tyranno Fibers", EACM 6th European Conference on Composite Materials 20-24 Sept. 1993, Bordeaux, ECCM-6 Euro-Japanese Colloquium on Ceramic Fibres 23-24 Sept. 1993 Bordeaux, A.R. Bunsell and I. Kimpara ed., Japan Soc. Comp. Mat..

[22] C. LAFFON, A. M. FLANCK, P. LAGARDE, M. LARIDJANI, R. HAGEGE, P. OLRY, J. COTTERET, J. DIXMIER, J. L. MIQUEL, H. HAMMEL, A. P. LEGRAND, "Study of Nicalon-based Ceramic Fibres and Powders by EXAFS Spectrometry, X-ray Diffractometry and some Additional Methods", J. Mater. Sci., **24** (1989) 1503-1512.

[23] L. PORTE and A. SARTRE, "Evidence for a Silicon Oxycarbide Phase in the Nicalon Silicon Carbide Fibre", J. Mat. Sci. **24** (1989) 271-75.

[24] P. LE COUSTUMER, M. MONTHIOUX and A. OBERLIN, "Understanding Nicalon Fiber", J. Eur. Ceram. Soc., **11** (1993) 95-103

[25] F. TUINSTRA and J. L. KOENIG, "Raman Spectrum of Graphite", J. Chem. Phys., 53 (1970) 1126.

[26] P. LESPADE, A. MARCHAND, M. COUZI and F. CRUEGE, Carbon, 22 (1984) 375.

[27] M.RICCI, thèses n°644, Université de Bordeaux, 1991.

[28] Y. SAZAKI, Y. NASHINA, M. SATO and K. OKAMURA, "Raman Study of SiC Fibers Made from Polycarbosilane", J. Mater. Sci., 22 (1987) 443-448.

[29] R. J. DAY, V. PIDDOCK, R. TAYLOR, R. J. YOUNG and M. ZAKIKHANI, "The distribution of Graphite Microcrystals and the Sensibility of their Raman Bands to Strain in SiC Fibers", J. Mater. Sci., 24 (1989) 2898-2902.
[30] P. MARTINEAU, M. LAHAYE, R. PAILLER, R. NASLAIN, M. COUZI and F. CRUEGE, J. Mater. Sci., 19 (1984) 2731.
[31] K. GOHLERT, G. IRME, L. MICHLOWSKY and J. MONECKE, "Polytypenanalyse von SiC Mittels Ramanspectroscopie", Mat.-wiss. u. Werckstofftech., 21 (1990) 108-112.
[32] J.S. HARTMAN, M.F. RICHARDSON, B.L. SHERIFF and B.G. WINSBORROW, J. Am. Chem. Soc., **109** (1987) 6059.
[33] P. DELHAES, rapport interne, Rhône Poulenc, Centre de Recherche Paul Pascal (1987).
[34] O. CHAUVET, L. ZUPPIROLI and I. SOLOMON, Mater. Sci. and Eng., B11 (1992) 303-306.
[35] J. DIXMIER, "Céramiques à base Si-C-N à partir dorganosiliciés", Laboratoire de Physique des Solides, Meudon, rapport interne 1991.
[36] P. SCHRECK, C. VIX-GUTERL, P. EHRBURGER and J. LAHAYE, "Réactivity and Molecular Structure of Silicon Carbide Fibres Derived From Polycarbosilane", J. Mat. Sci., 27 (1992) 4237-4242.
[37] P. DELHAES and F. CARMONA, "Physical Properties of Noncrystalline Carbons", Chem. Phys. Carbon, P.A. Thrower ed., 17 (1981) 89-174.
[38] F. LAANANI, M. MONTHIOUX, rapport interne, Laboratoire Marcel Mathieu, UMR 124 Pau (1993).
[39] G. CHOLLON, R. PAILLER, F. LAANANI, M. MONTHIOUX et P. OLRY, "Fibres céramiques nouvelle génération", Journées du Groupe Français d'Etude du Carbone, 12-15 sept. 94.
[40] T. MAH, N. LECHT, D.E. Mc CULLUM, J.R. HOENIGMAN, H.M. KIM, A.P. KATZ and H.A. LIPSITT, "Thermal Stability of SiC Fibers (Nicalon)"J. Mater. Sci., 19 (1984) 1191-1201.
[41] T.J. CLARK, R.M. ARONS, I.B. STAMATOFF and J. RABE, "Thermal Degradation of Nicalon SiC Fibers", Ceram. Eng. Sci. Proc., 6 [7-8] (1985) 576-587.
[42] S. M. JOHNSON, R. D. BRITTAIN, R. H. LAMOREAUX and D. J. ROWCLIFFE, "Degradation Mechanisms of Silicon Carbide Fibers", J. Am. Ceram. Soc., 71 [3] (1988) C132-C135.

[43] T. SHIMOO, H. CHEN and K. OKAMURA, (Pyrolysis of Si-C-O Fibres (Nicalon) at Temperature from 1473 K to 1673 K", J. Ceram. Soc. of Japan, int. Ed., 100 (1991) 48-52.

[44] P. ROCABOIS, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1993.

[45] A. CHRYSANTHOU, P. GRIEVESON and A. JHA, "Formation of silicon Carbide Whiskers and their Microstructure", J. Mater. Sci. 26 (1991) 3463-3476.

[46] A. OBERLIN, Chem. Phys. Carbon, P.A. Thrower ed., 22 (1989) 1-143.

[47] J. F. VILLENEUVE, D. MOCAER, R. PAILLER, R. NASLAIN and P. OLRY, 'Tensile Testing at High Temperatures of ex-PCS Si-C-O and ex-PCSZ Si-C-N Single Filaments", J. Mater. Sci., 28 (1993) 1227-36.

[48] T.J. CLARK, M. JAFFE, J.R. and N.R. LANGLEY, "Thermal Stability Characterization of SiC Ceramic Fibers : I, Mechanical Property and Chemical Structure Effects", Ceram. Eng. and. Sci. Proc., 7 [7-8] (1986) 901-913.

[49] T.ISIKAWA, H. ISHIKAWA and H. TERANISHI, "Strength and Structure of SiC Fiber after Exposure to High Temperature", High Temp. Mater. Chem. IV, Proc. of the Electrochem. Soc., (1988) 205-211.

[50] M.H. JASKOWIAK and J.A. DI CARLO, "Pressure Effects on the Thermal Stability of Silicon Carbide Fibers", J. Am. Ceram. Soc., 72 [2] (1989) 192-197.

[51] B.A. BENDER, J.S. WALLACE and D.J. SCHRODT, "Effects of Thermochemical Treatments on the Strength and Microstructure of SiC Fibers", J. Mater. Sci. 26 (1991) 970-971.

[52] G.N. MORSHER and J.A. DI CARLO, "A Simple Test for Thermomechanical Evaluation of Ceramic Fibers", J. Am. Ceram. Soc., 75 [1] (1992) 136-140.

[53] J.A. DI CARLO, "Creep Limitations of Current Polycristalline Ceramic Fibers", Comp. Sci. and Techn., 51 (1994) 213-222.

[54] R. BODET, J. LAMON, N. JIA and R. E. TRESSLER,"Microstructural Stability and Creep Behaviour of Si-C-O (Nicalon) Fibers in Carbon Monoxide and Argon Environments", submitted to J. Am. Ceram. Soc.

[55] N. JIA, R. BODET and R.E. TRESSLER, "Effects of Microstructural Instability on the Creep Behaviour of Si-C-O (Nicalon) Fibers in Argon", J. Am. Ceram. Soc. 76 [12] (1993) 3051-3060.

[56] M.H. JASKOWIAK, "Effects of High Pressure Nitrogen on the Thermal Stability of SiC Fibers" NASA Technical Memorandum 103245, 1991.

[57] D. J. PYSHER, K.C. GORETTA, R. S. HODDER Jr and R.E. TRESSLER, "Strength of Ceramic Fibers at Elevated Temperatures", J. Am. Ceram. Soc. 72 [2] (1989) 284-288.

[58] R. BODET, X. BOURRAT, J. LAMON and R. NASLAIN, "Tensile Creep of a Silicon Carbide-Based Fiber with a Low Oxygen Content", to be published in J. Mat. Sci.

[59] R. BACON and W. H. SMITH, "Tensile Behaviour of Carbonised Rayon Filaments at Elevated Temperatures", 2nd Conference on Industrial Carbon and Graphite, London (1965) 203-213.

[60] J.G. MORLEY, "High Performance Fibre Composites, Chap 2 : Reinforcing Fibres", Academic Press, (1987) 21-88.

[61] J. L. CHERMANT, "Les Céramiques Thermomécaniques", Presses du CNRS,1989.

[62] M.H. HON and R.F. DAVIS, "Self-Diffusion of ^{14}C in Polycristalline β-SiC", J. Mat. Sci., (1979) 2411-2421.

[63] M.H. HON, R.F. DAVIS and D.E. NEWBURRY, "Self-Diffusion of ^{30}Si in Polycristalline β-SiC", J. Mat. Sci., (1980) 2073-2081.

[64] J.A. DICARLO, "Creep of Chemically Vapour Deposited SiC fibres", J. Mater. Sci. 24 (1986) 217-224.

[65] G.N. MORSHER and J.A. DI CARLO, "A Simple Test for Thermomechanical Evaluation of Ceramic Fibers", J. Am. Ceram. Soc., 75 [1] (1992) 136-140.

[66] J.F. ANDREW and S. SATO, "Studies of Young's Modulus of Carbons at High Temperature", Carbon, 1 (1964) 225-234.

[67] P. J. JORGENSEN, M. E. WADSWORTH and I. B. CUTLER, "Oxidation of Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc. 42 [12] (1959) 613-16.

[68] J. A. COSTELLO and R. E. TRESSLER, "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered α-SiC", J. Am. Ceram. Soc. 64 [5-6] (1981) 327-31.

[69] J. A. COSTELLO and R. E. TRESSLER, "Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics : I, in Dry Oxygen", J. Am. Ceram. Soc. 69 [9] (1986) 674-681.

[70] J. A. COSTELLO and R. E. TRESSLER, J. Electrochem. Soc., 131 8 (1984) 1944--1947.

[71] S. C. SINGHAL, "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed SiC", J. Mater. Sci. 11 (1976) 1246-53.

[72] R. WARREN and C.H. ANDERSON, "Silicon Carbide Fibers and their Potential for Use in Composite Materials. Part II", Composites Vol. 15 No 2 (1984) 101-111.

[73] T. J. CLARK, E. R. PRACK, M. I. AIDER and L. C. SAWYER, "Oxidation of SiC Ceramic Fibers", Ceram. Eng. Sci. Proc. 7 [7,8] (1986) 901-13

[74] L. FILIPUZZI and R. NASLAIN "oxidation kinetics of SiC-based ceramic fibers", Proc. 7th CIMTEC, Mater. Sci. Monograjers 68 Adv. Structural Inorg. Composites (P. Vincenzini, ed.), (1991) 35-46, Elsevier.

[75] T. SHIMOO, H. CHEN and K. OKAMURA, J. Ceram. Soc. Japan, 100 [7] (1992) 929-935.

[76] D. MOCAER, G. CHOLLON, R. PAILLER, L. FILIPUZZI and R. NASLAIN, "Si-C-N Ceramics with a High Microstructural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors, Part VI : Oxidation Kinetics of Model Filaments", J. Mater. Sci., 28 (1993) 3059-3068.

[77] E.J. OPILA, "Oxidation Kinetics of Chemically Vapour-Deposited Silicon Carbide in Wet Oxygen", J. Am. Ceram. Soc., 77[3] (1994) 730-736.

[78] B. E. DEAL and A. S. GROVE, J. Appl. Phys. 36 [12] (1965) 3770-78.

[79] F.J. NORTON, "Permeation of Gaseous Oxygen Through Vitrous Silica", Nature 171 (1961) 701.

ANNEXE

Calculs des proportions des différentes phases dans les fibres

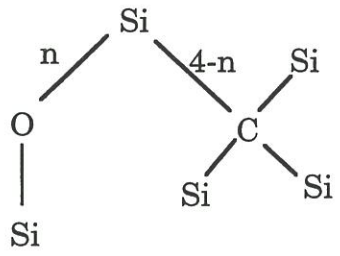
ANNEXE

Calculs des proportions des différentes phases dans les fibres

Moyennant quelques hypothèses simples et plausibles, quelques calculs permettent de déduire à partir des résultats précédents des renseignements sur la structure de la fibre Hi-Nicalon.

Calcul du carbone libre dans le cas général des fibres Si-C-(O)-(Ti)

Il est admis que dans les céramiques Si-C-O en général (la fibre Hi-Nicalon étant un cas particulier), les seules liaisons existantes sont Si-O au sein de l'oxycarbure de silicium (SiO_xC_y), Si-C au sein de SiO_xC_y ou du SiC cristallisé et les liaisons C-C au sein de la phase carbonée libre. Les atomes de silicium n'existent a priori qu'à l'état sp^3 et sont disposés au centre de tétraèdres SiO_nC_{4-n} (avec n = 0 dans SiC et $n \leq 4$ dans SiO_xC_y) de formule :



La composition d'un tel tétraèdre est donc $SiO_{\frac{n}{2}}C_{\frac{4-n}{4}}$, soit en posant $x = \frac{n}{2}$, $SiO_xC_{(1-\frac{x}{2})}$, montrant au passage que la tétracoordinance du silicium implique une relation explicite entre x et y.

Ainsi le système ($SiC + SiO_xC_{(1-\frac{x}{2})} + C_{libre}$) peut être scindé en deux sous-systèmes : le premier contenant du silicium tétracoordonné soit ($SiC + SiO_xC_{(1-\frac{x}{2})}$), de composition moyenne $SiO_XC_{(1-\frac{X}{2})}$, et un système ne contenant pas de silicium -le carbone libre- soit $C_{(l)}$. Il n'existe à priori aucune interaction chimique entre ces deux systèmes. La totalité des atomes de silicium et

d'oxygène de la fibre (respectivement x_{Si} et x_O les concentrations atomiques) est contenue dans le premier système qui a donc pour composition

$Si\ O\frac{x_O}{x_{Si}}\ C(1-\frac{x_O}{2x_{Si}})$ (avec $X = \frac{x_O}{x_{Si}}$). La fraction atomique des atomes de carbone restants (la concentration atomique de carbone libre) est donc égale à

$x_{C(l)} = x_C-(x_{Si} - \frac{x_O}{2})$.

La quantité d'atomes de carbone engagés dans la phase carbonée libre ($x_{C(l)}$) peut donc être déduite à partir de la composition élémentaire de la fibre (x_{Si}, x_O et $x_C = 1-x_{Si}-x_O$) et ce malgré l'existence d'oxycarbure $SiOxC(1\frac{x}{2})$ et quelle que soit la composition de ce dernier.

Dans le cas de la fibre Tyranno Lox-E, un élément supplémentaire (le titane) est aussi à prendre à compte bien qu'en faible proportion. Le calcul du carbone libre peut malgré cela être simplement déduit de la composition élémentaire. En effet, le titane possède le même degré d'oxydation, la même coordinence tétraédrique et le même environnement possible que le silicium, avec une plus grande probabilité d'existence de tétraèdres TiO_4. Il peut donc être assimilé dans le calcul de $x_{C(l)}$ au silicium. Ainsi en remplaçant x_{Si} par ($x_{Si}+x_{Ti}$), dans le cas d'une fibre Si-Ti-O-C, la proportion atomique de carbone libre s'exprime par : $x_{C(l)} = 1- 2x_{Si} - 2\ x_{Ti} - \frac{x_O}{2}$.

La RMN est une technique quantitative. En particulier, l'intensité relative des bandes à 20 et 130 ppm du spectre du ^{13}C exprime le rapport des nombres d'atomes de carbone sp^2/sp^3 et est en théorie égale au rapport du nombre d'atomes de carbone libre par le nombre d'atomes de carbone tétracoordonnés, CSi_4 du SiC, ou tétraèdres complexes de l'oxycarbure de silicium et de titane. Il s'exprime donc simplement à partir de la composition élémentaire

$$\frac{I_{sp2}}{I_{sp3}} = \frac{x_{C(l)}}{x_C-x_{C(l)}} = \frac{1-2x_{Si}-2x_{Ti}-2x_{O/2}}{x_{Si}+x_{Ti}-x_{O/2}} \qquad (21)$$

Les résultats obtenus par RMN du ^{13}C sont d'une précision médiocre mais sont en relativement bon accord avec ceux obtenus par le calcul direct (tableau XXXI).

	Hi-Nicalon		Tyranno Lox-E		Nicalon NL202	
$\frac{C_{(l)}}{C_{Si4}}$(%)	$\frac{x_{C(l)}}{x_C - x_{C(l)}}$ (Conc. at.)	$\frac{I_{sp2}}{I_{sp3}}$ (RMN)	$\frac{x_{C(l)}}{x_C - x_{C(l)}}$ (Conc. at.)	$\frac{I_{sp2}}{I_{sp3}}$ (RMN)	$\frac{x_{C(l)}}{x_C - x_{C(l)}}$ (Conc. at.)	$\frac{I_{sp2}}{I_{sp3}}$ (RMN)
	42%	40-45%	68%	66-69%	45%	48-51%
	$x_{C(l)}$ (Conc. at.)	$x_{C(l)}$ (RMN)	$x_{C(l)}$ (Conc. at.)	-	$x_{C(l)}$ (Conc. at.)	-
	17,1%	16-18%	23,2%	-	14,9%	-

Tableau XXXI Proportions des différents sites du carbone dans la fibre et calcul du carbone libre.

Dans le cas particulier de la fibre Hi-Nicalon, x_O peut être négligée et le pourcentage atomique de carbone libre peut être estimé par les mesures RMN suivantes (tableau XXXI) :

$$x_{C(l)} = 1 - \frac{2}{2+\frac{I_{sp2}}{I_{sp3}}} \qquad (22)$$

Calcul des proportions molaires massiques et volumiques de SiC et de carbone libre dans la fibre Hi-Nicalon

Afin de simplifier les calculs, les atomes d'oxygène contenus dans la fibre Hi-Nicalon seront supposés engagés sous la forme de SiO_2 (compte tenu de la faible proportion d'oxygène dans la fibre, les calculs ne sont de toute façon que faiblement entachés par le non validité évidente de cette hypothèse).

Si x_{Si}, x_O et x_C sont les fractions atomiques ($x_{Si} + x_C + x_O = 1$) alors les proportions molaires sont égales à

$$x_{SiO2} = \frac{x_{O/2}}{1-x_{Si}-x_{O/2}} \qquad x_{SiC} = \frac{x_{Si}-x_{O/2}}{1-x_{Si}-x_{O/2}} \qquad x_{C(l)} = \frac{1-2x_{Si}-x_{O/2}}{1-x_{Si}-x_{O/2}} \qquad (23)$$

Les proportions massiques des différentes phases sont donc

$$m_i = \frac{xi.Mi}{\sum_i xi.Mi} \qquad i=SiO_2, SiC, C_{(l)} \qquad (24)$$

(où Mi est la masse molaire du composé i)

Les proportions volumiques s'expriment par :

$$Vi = \rho_f . \frac{mi}{\rho i} \qquad \text{avec } i = SiO_2, SiC, C_{(l)} \qquad (25)$$

(où ρ_f est la densité de la fibre et ρ_i les densités des différentes phases) auxquelles s'ajoutent la porosité fermée

$$V\rho = 1 - \rho_f \sum_i \frac{mi}{\rho i} \qquad (26)$$

Les applications numériques sont effectuées dans le tableau XXXII pour des valeurs de $\rho C(l)$ comprises entre 1,6 et 2,2 $g.cm^{-3}$ et des valeurs $\rho SiO2 = 2{,}2 g.cm^{-3}$ et $\rho SiC = 3{,}2 g.cm^{-3}$.

	SiC	$C_{(l)}$	Porosité
% molaire	70,2	29,2	-
% mass.	87,9	11,0	-
% vol.	76,1	19,0-13,8	3,5-8,7

Tableau XXXII Proportions des différentes phases au sein de la fibre Hi-Nicalon.

La fibre fait apparaître une forte proportion volumique de SiC (76,1 %) et une porosité relativement importante quelle que soit la valeur effective de la densité de la phase carbonée. Il parait de toute façon difficile de dissocier cette porosité nanométrique de la phase carbonée intergranulaire (analyses par MET) et ainsi de proposer une valeur raisonnable de $\rho C(l)$.

Un calcul de la proportion des atomes constituant la fibre qui sont situés à la périphérie des grains de SiC (ou à l'interface SiC / $C_{(l)}$) a été effectué à partir des fractions volumiques des diverses phases.

Pour une taille de grain de 5,4 nm (la taille moyenne déterminée par diffraction X), la proportion d'atomes située à la surface du grain est comprise entre 11,4 et 12,7 % du nombre total d'atomes engagés dans la phase SiC_{β} soit entre 9 et 10 % du nombre total d'atomes dans la fibre. Comme d'autre part 82 % des atomes de la fibre (41 atomes de Si et autant d'atomes de C pour 100 atomes de fibre) sont engagés dans la phase SiC, si l'on fait l'hypothèse que le même nombre d'atomes de C et de Si est disposé à la surface des grains de SiC, alors sur 100 atomes de fibre, 4 à 5 atomes de Si et autant d'atomes de C sont disposés à la surface des grains de SiC.

Le complément des atomes de C est engagé dans le carbone libre (17%), les atomes d'oxygène étant enfin au nombre de 0,7 %. Il existe une quantité d'atomes de Si en surface des grains de SiC excédentaire par rapport au nombre d'atomes d'oxygène de la céramique. La totalité des atomes d'oxygène est donc localisée à la surface des grains de SiC sous la forme de liaisons Si-O. Une conformation possible des atomes d'oxygène serait alors sous la forme de ponts Si-O-Si, liés à deux atomes de Si voisins (i) de la surface d'un même grain ou (ii) de deux grains accolés. Une telle liaison serait rendue possible par la souplesse des angles de liaisons Si-O-Si.

La fibre GC1400 qui est proche de la fibre Hi-Nicalon au point de vue chimique et structural, possède 2 à 3 % at. d'oxygène. Ainsi, si la surface des grains de SiC est composée d'autant d'atomes de Si que d'atomes de C, on peut penser que la plupart des atomes de Si de surface soit liée à des atomes d'oxygène. Les analyses structurales n'ont pas montré l'existence d'une continuité chimique entre la phase SiC et le carbone libre. Il semblerait que les interactions entre les deux milieux soient faibles puisque les plans aromatiques des unités structurales de carbone libre sont généralement empilées à la surface des grains de SiC. La présence d'atomes d'oxygène liés au Si de la surface "libre" des grains pourrait ainsi être un élément stabilisant de la structure des fibres Si-C. Cette hypothèse pourrait être étayée par le fait que la concentration en oxygène dans les fibres de type GC (à 3 % at. d'oxygène) demeure constante, malgré l'excès de carbone libre, jusqu'à des températures très élevées (Tp = 1600°C).

PROJETS D'ARTICLES

A MODEL SiC-BASED FIBER WITH A LOW OXYGEN CONTENT PREPARED FROM A POLYCARBOSILANE PRECURSOR

A MODEL SiC-BASED FIBER WITH A LOW OXYGEN CONTENT PREPARED FROM A POLYCARBOSILANE PRECURSOR

G. CHOLLON, M. CZERNIAK, R. PAILLER, X. BOURRAT, R. NASLAIN
Laboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR-47
3 Allée de la Boetie, 33600 Pessac, France.

J.P. PILLOT, Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique URA-35, Université de Bordeaux-I, 351 Cours de la Libération, 33400 Talence, France.

R. CANNET
Centre de Recherche Paul Pascal du CNRS, UPR-8641 , Avenue A. Schweitzer, 33600 Pessac, France.

ABSTRACT

A model SiC-fiber has been prepared from a polycarbosilane precursor by means of an irradiation oxygen-free curing process. The chemical composition remains unchanged after heat treatments under inert atmosphere up to Tp = 1600°C. At this temperature, the fiber consists of SiC nanocrystals (mean size 6-10nm) and free carbon. However, a slow grain growth takes place as the temperature is increased. The fiber retains a high strength at room and high temperatures up to Tp = 1600°C when the pyrolysis has been performed under nitrogen.The electrical conductivity was studied as a function of the pyrolysis temperature: For 1100≤Tp≤1200°C, the conductivity increases by several orders of magnitude due to the reorganization of the free carbon phase at the SiC grain boundaries. Oxidation kinetics of the filaments remain parabolic from 1000 to 1400°C.

KEY WORDS : Si-C fiber, electron-beam curing, pyrolysis, heat-treatment, thermal stability, microstructure, mechanical behaviour, oxidation, electrical conductivity

I - INTRODUCTION

Ceramic fibers are the main component of Ceramic Matrix Composites (CMC). Several kinds of fibrous reinforcements are used in composites for high temperature applications. Carbon fibers exhibit an excellent mechanical behaviour at high temperatures owing to their great microstructural stability under vacuum or inert atmosphere [1]. On the other hand they are highly sensitive to oxygen from temperatures as low as 450-500°C [2-3]. Oxide fibers, such as alumina or zirconia-based fibers [4-5] are stable under an oxidizing atmosphere, but their density is much higher and their tensile strength and their creep resistance are rather low [6-8]. Silicon carbide fibers seem to be one of the best candidates for CMC's reinforcement for high temperature uses. As a matter of fact crystalline SiC has both a high stiffness and a good creep resistance as well as a high oxidation resistance (owing to the growth of a protective silica film in the passive oxidation regime) [9-11]. Silicon carbide fibers fabricated by chemical vapour deposition on a tungsten or a carbon core exhibit an excellent tensile strength and a good creep resistance [12] but they are unweavable due to their too large diameter. Furthermore, annealing treatments under inert atmosphere lead to an unexpected tensile strength loss which is still not well understood [13].

Nanocrystalline SiC-based fibers with a small diameter have been prepared by Yajima et al. according to a process very similar in its principle to that previously used for the preparation of carbon fibers. This process involves 3 steps : (i) the spinning of an organosilicon precursor (e.g., a polycarbosilane) in the molten state, (ii) an oxygen-curing in order to make the fibers infusible and (iii) the pyrolysis of the filaments leading to the ceramic fiber [14-15]. Two commercial SiC-based fibers produced according to this technique are available ; the Nicalon fiber (from Nippon Carbon) and the Tyranno fiber (from UBE) [16]. Nicalon fiber has been studied by many authors : it contains β-silicon carbide but also free carbon (≈ 15 at. %) and oxygen in significant amount (≈ 13 at %) which is introduced during the curing process. Its microstructure consists of nanometric crystals of SiC (≈ 2 nm) and carbon clusters embedded in an amorphous silicon oxycarbide phase SiOxCy [17-18]. Unfortunately, this kind of fibers has a limited thermal stability. When heated above about 1100-1200°C, the silicon oxycarbide phase undergoes decomposition with an evolution of gaseous species (CO and SiO) and a growth of the SiC grain

size, leading to a decrease of both tensile strength and Young's modulus [19-25]. The thermal stability of ex-organosilicon fibers can be improved by using an oxygen-free curing process. Recently Okamura et al. have proposed a physical curing process (electron beam (EB) or γ-ray irradiation) under an inert atmosphere which leads to a low oxygen content fiber after pyrolysis [26-27].

The aim of the present study was (i) the preparation of a model SiC-based fiber with a low oxygen content based on an anaerobic EB-curing process and (ii) its characterization from a chemical, microstructural, mechanical point of view either in the as-prepared state or after annealing under various atmospheres. The final objective was to point out the main differences between the EB-cured fiber and the commercial Si-C-O fibers.

II - FILAMENT PROCESSING

The precursor used in the present study was a commercial polycarbosilane[1] (PCS) of theoretical formula $-(CH_3SiH-CH_2)_n-$. The melting temperature of the as-received precursor was too high for an easy spinning. The molecular weight distribution of the PCS was adjusted by performing first an extraction with a suitable solvent, i.e. ethyl-acetate, for the elimination of the species with high masses and then a heat treatment at 300°C under vacuum, for the elimination of solvent and low molecular mass species.

The precursor was spun, in the molten state under a nitrogen atmosphere, with a laboratory scale apparatus, equipped with a single-spinneret and stretched with a take-up reel, in order to achieve a mean diameter of ≈20 μm in the solid state. The continuous green monofilament was cut at a length of 400 mm and introduced into a glove-box filled with high purity argon[2].

The green filaments were then cured under an electron beam according to the following procedure : (i) they were first introduced under the glove-box atmosphere, into flat aluminium containers, subsequently tightly sealed, (ii) the containers were then submitted to an electron beam irradiation[3] (with a rate close to 300 Mrad/h) with a final dose of about 1000 Mrad, (the containers were set into a water-cooled

---

1 from Mitsui, Paris.
2 argon N56 from Alphagaz.
3 experiments carried out at CARIC, Orsay.

holder in order to avoid the fusion of the filaments) and finally (iii) the irradiated containers were opened in the glove-box in order to avoid any oxygen-contamination before pyrolysis. The electron beam-cured filaments were set into a silica boat which was transferred to the pyrolysis furnace whose silica tube was connected to the glove-box.

They were then pyrolyzed under a flow of high-purity argon (Q = 1 $l.h^{-1}$, P = 100 kPa), up to 850°C for one hour with a relatively slow heating rate (50 $°C.h^{-1}$) in order to avoid the formation of volumic flaws which might result from the gas elimination and the densification occurring during the organic-mineral transition. After this treatment, the fibers which were no longer sensitive to oxidation, could be handled in air.

The pyrolysis was then achieved with a high-temperature pyrolysis equipment (1800°C) comprising a graphite crucible heated with a radio frequency coil. The samples were heated (60°C.min^{-1}) and maintained at the pyrolysis temperature Tp (with 1000<Tp<1750°C) under a high-purity argon or nitrogen atmosphere (100 kPa) during a time tp (with 1/4h<tp<1h).

III - CHARACTERIZATION OF THE FILAMENT

Average molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC), using five μ-styragel columns (porosity ranges of 100, 500, 10^3, 10^4 and 10^5 Å) and THF as the eluent at a flow rate of 1ml.min^{-1}. Molecular weights were calibrated with polystyrene standards (eleven points calibration curve, the detection system being a Wasters Associates Differential Refractometer R401).

The thermogravimetric analyses (TGA) (TGS 2 apparatus from Perkin Elmer) were performed, up to 950°C, in platinum crucibles on 10 to 50 mg samples under a pure argon flow (flow rate : 1 $l.h^{-1}$) with a temperature increase rate of 5 $°C.min^{-1}$.

The infrared (IR) spectra were recorded according to the transmission and the Fourier transform modes (FTIR) in the 400-4000 cm^{-1} range (Perkin Elmer 1420 or 683 spectrometers), from pressed pellets made from a mixture of KBr powder and the finely ground samples (weight ratio : 1 %) under inert atmosphere, for the precursor and the pyrolytic residues .

The gases formed during the pyrolysis of chips of the precursors or the cured-fibers (as described above) were analyzed by mass spectrometry. The mass spectrometer (Delsi Nermag Anagaz 200) was connected to the pyrolysis furnace outlet in order to analyze the gases diluted in the argon flow.

Elemental analyses were performed on polished cross-sections samples (chips of pyrolytic residues or fibers) according to electron probe microanalysis (EPMA : CAMEBAX 75 from CAMECA) in the wave length dispersion mode (PET crystal for Si-Kα and a PCII multilayer for C-Kα and O-Kα) with standards (SiC and SiO_2) whose compositions were assumed to be stoichiometric. The hydrogen content of the samples was not taken into account.

Auger electron spectroscopy (AES) characterization was performed with a scanning microprobe (PHI 5905 AM from Physical Electronics) equipped with an Ar^+ sputtering gun. The variations of the intensities of the Auger electron peaks (Si-LVV ; C-KLL and O-KLL) as a function of the sputtering time were used to draw semi-quantitative composition-depth profiles from sample surface (sputtering rate reference : Ta_2O_5).

The density of the samples was measured by helium-pycnometry (Accupyc 1330, Micromeretics).

The X-ray diffraction (XRD) spectra (Cu-Kα / Siemens D5000 diffractometer control) were recorded from tows of fibers for each Tp value. The apparent mean grain size (L) of the β-SiC crystalline phase present in the samples (as it will be discussed below) was calculated from the width (D) of the (111) diffraction peak at mid-height, according to the following equation :

$$L = K \lambda / D \cos \theta$$

where K is a constant (taken as 1), λ the Cu-Kα wave length (i.e. λ = 0.154 nm) and θ the Bragg angle (θ = 17.8° for β-SiC (111)).

The structure of the monofilaments was studied at the nanometer scale by high resolution transmission electron microscopy (TEM) (2000 FX TEM from JEOL). Each sample was glued with silver paint on a copper grid and ion milled with a Ar^+ sputtering gun (Gatan 600). The TEM analyses were performed in the bright field (BF), dark field (DF) selected area diffraction (SAD) and lattice fringe (LF) image modes to characterize the fiber microstructure.

The electrical conductivity of the fibers was measured according to the four-points method, from room temperature to about -190°C. A single fiber connected to copper wires with silver painting and glued at the end of a thermocouple, was set into a glass vessel under a pure helium atmosphere which was progressively dipped into liquid nitrogen. The data, plotted as a $Ln\sigma = f(1/T)$ graph, σ being the electrical conductivity and 1/T the reciprocal temperature, were used to assess the apparent activation energy when the samples exhibited a semi-conducting behaviour.

The morphology changes of the fibers occurring during the pyrolysis and annealing treatments were studied by SEM (JEOL 840 S) .

The monofilaments were tensile tested at room temperature with an apparatus similar to that described by Villeneuve et al. [28]. For each T_p value, a batch of about 20 monofilaments was tested with a gauge length of L = 25 mm and the data were used to determine the mean ultimate tensile stress $\bar{\sigma}^R$ and the Young's modulus E. They were also tensile tested at high temperature in air according the following procedure : The fiber specimen was glued at both ends of alumina tubes with an alumina based cement (hot grips type assembly with a 25 mm gauge length). It was then mounted on the same tensile apparatus as for the room temperature tests equipped with an opennable furnace already heated at the testing temperature. High temperature tests were performed within about one minute after temperature stabilization.

The single filaments were submitted to creep tests with cold grips under pure argon at 1300°C by means of the creep testing apparatus previously designed and used by Bodet [29] in his study of Nicalon fibers.

The oxidation kinetics of the EB-cured fibers (pyrolyzed 15 min. at 1400°C under pure argon as described above) were studied by thermogravimetric analysis (TGA) (Setaram TAG 24). The experiments were performed on samples of about 50 mg set in a pure alumina crucible and heated up to a maximum temperature T_o ranging from 1000 to 1400°C (heating rate : 60°C per min. ; 7-1 1h isothermal plateau at T_o) under a flow of pure oxygen (P = 100 kPa ; Q = 1 $l.h^{-1}$).

IV - RESULTS

IV. 1. - Uncured precursor analysis

Softening temperatures (measured on a Kofler hot bench) and mass molecular weights for the as-received and molecular weight-adjusted PCS are listed in table I. The softening temperature (Ts) range of the as-received PCS is much higher and sharper than that of the treated material. As Ts is raised, an evolution of gaseous species is observed, corresponding to the distillation of low molecular weights species.

Furthermore, the data listed in table I and the GPC elution curves (fig. 1) clearly show that the average molecular weight (Mn) is reduced after the treatment (elimination of high molecular weights) as well as the molecular weight dispersion Ip. The rheological properties of the precursor are also changed by the molecular weight adjustment. The observed absorption bands correspond to the chemical bonds which have been already reported by other authors for PCS in organosilicon precursors [30-33]. Characteristic absorption Si-CH_2-Si groups at 1350 and 1040 cm^{-1} were observed as well as the typical silane functional groups, δ(Si-CH_3) at 1260 cm^{-1}, ρ(CH_3-Si) at 830 cm^{-1} and ν(Si-H) at 2130 cm^{-1}.

	As-received PCS	Weight-adjusted PCS
Softening temperature (°C)	>250	220
Average molecular weight (M_n)	1530	1160
Polymolecularity (I_p)	2,74	1,86
Ceramic yield at Tp=950°C (%)	67,4	55,9

Table I : Some properties of as-received and molecular weight adjusted PCS.

The IR-spectra of PCS is shown in fig. 2a. The main absorption bands which are observed are listed in table II. Aliphatic groups ν(C-H) were also detected at 2800-3000 cm^{-1}. Si-Si and C-C bands were not observed on the spectra (they would be expected respectively at 400 cm^{-1} (ν(Si-Si)) and at 1450 cm^{-1} (δ(C-H)).

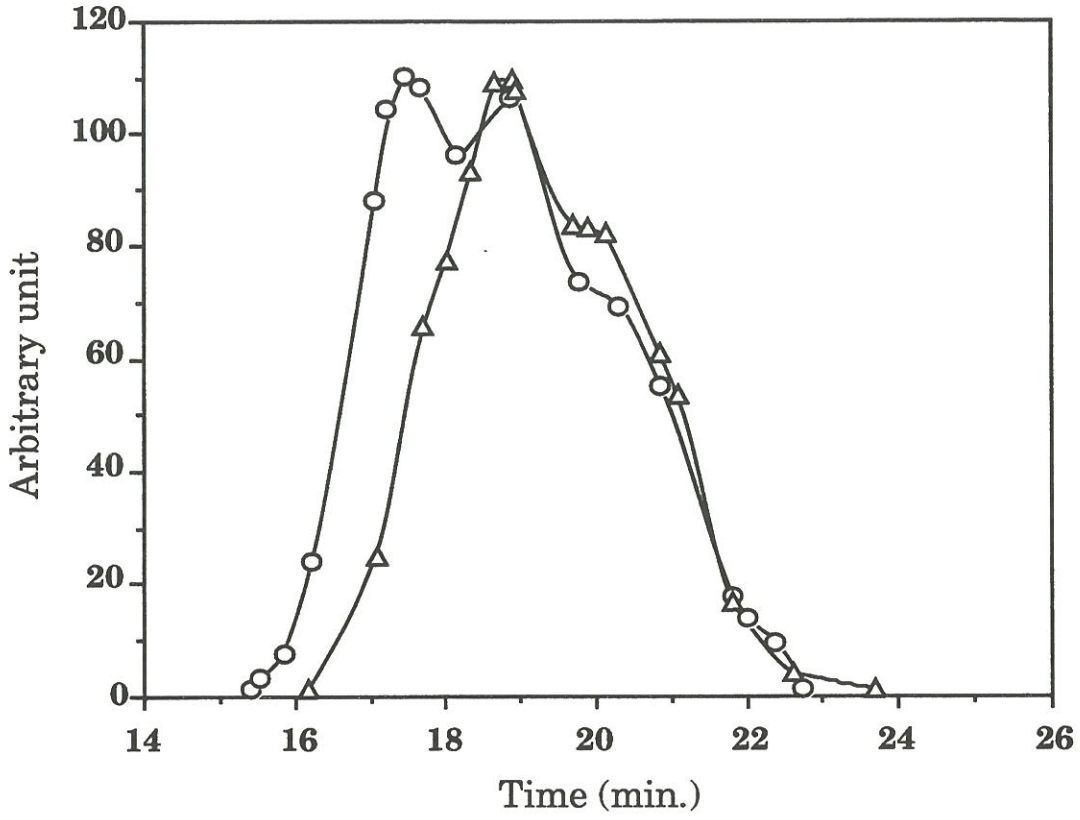


Fig. 1: GPC curves for the as-received (○) and molecular weight-adjusted PCS (△).

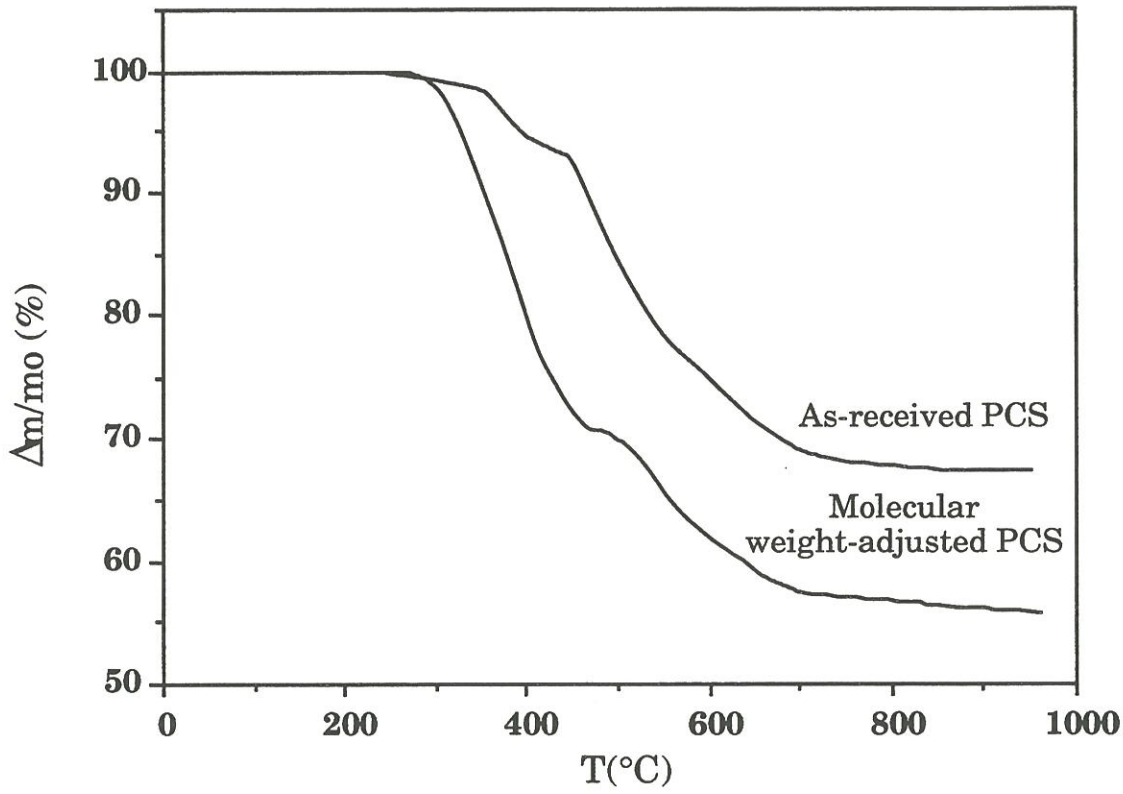


Fig. 3: TGA under flowing argon (heating rate=5°C/min, P=100kPa), of as-received and molecular weight-adjusted PCS.

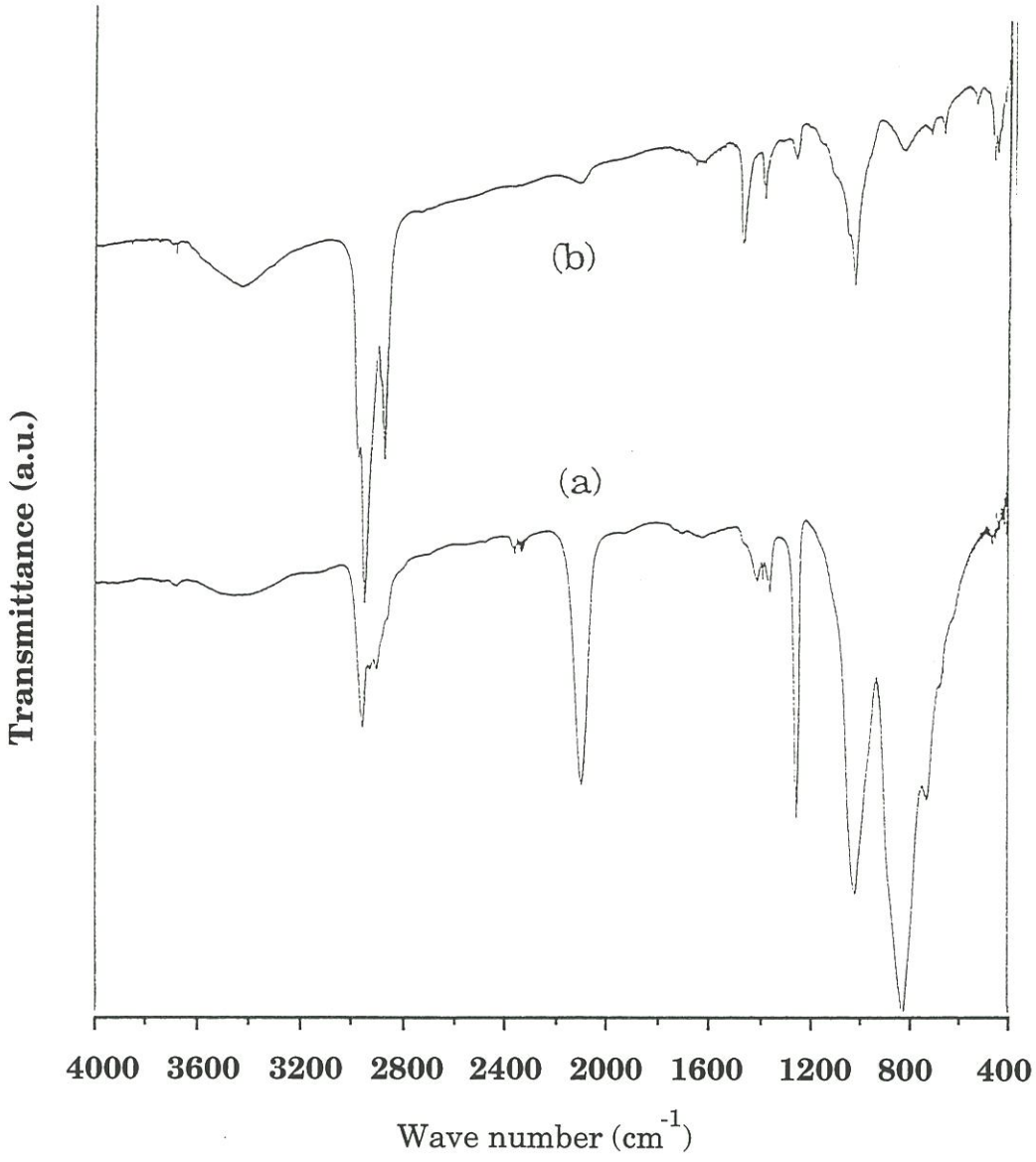
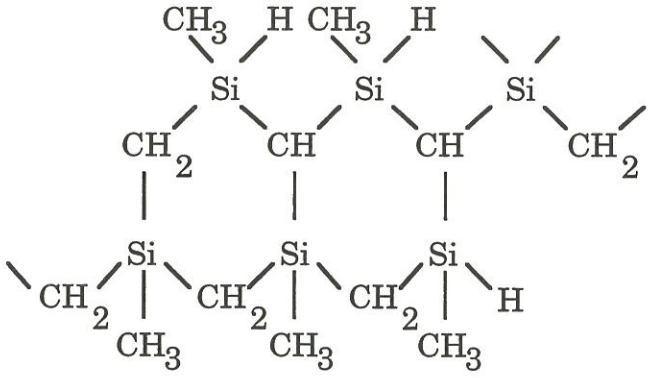


Fig. 2: IR spectra of uncured (a) and EB-cured (b) PCS.

Wave-number (cm^{-1})	Intensity	Assignment	Wave-number (cm^{-1})	Intensity	Assignment
2950	m	$\nu_a(CH_3)$	1350	w	$\delta(CH_2)_{(Si_2C)}$
2920	m	$\nu_a(CH_2)$	1250	s	$\delta_s(Si\text{-}CH_3)$
2900	m	$\nu_s(CH_3)$	1020	s	$\omega(CH_2)_{(Si_2C)}$
2850	m	$\nu_s(CH_2)$	800-985	s	$\delta(Si\text{-}H)$
2100	vs	$\nu(Si\text{-}H)$	760-860	s	$\rho(CH_3\text{-}Si)$
1450	m	$\delta(C\text{-}H)$	450	w	$\nu(Si\text{-}Si)$
1410	w	$\delta_a(Si\text{-}CH_3)$			

Table II : Main absorption bands observed in the IR spectra of PCS and its pyrolytic residues. vs : very strong; s; strong; m : medium; w : weak.

On the basis of these data and previous author works, it was admitted that a model of the polymer was :



However, the occurrence in the precursor, of silicon atoms bonded to four carbon was also expected, i.e. as : $(CH_2)_2$ - Si - $(CH_3)_2$; $(CH_2)_3$ - Si - CH_3 or $(CH_2)_4$-Si, resulting from the thermal cross-linking of the PCS [31-32, 34].

The variations of the weight loss $\Delta m/mo$ as a function of temperature during pyrolysis are shown in fig 3 for both molecular weight-adjusted PCS and as-received PCS. In both cases, the weight loss during pyrolysis occurred in two main steps. The first one corresponds to the 280-450°C temperature range. At 450°C, the weight loss of the treated PCS is higher than that of the untreated one (30% vs 7%). The second

step corresponds to the 450-700°C domain in which the weight loss is nearly the same for the two PCS. The final weight losses at 950°C under argon for as received and molecular weight adjusted PCS, are 32,6 % and 44,1 % respectively.

IV. 2. - Electron-beam cured PCS analysis.

The irradiated containers were opened under an argon atmosphere in sealed silica tube, connected to a mass spectrometer. After the opening, the gas analysis showed the presence of hydrogen resulting from the curing process.

The IR spectra of uncured and cured PCS are shown in fig. 2. On the one hand, the absorption bands which characterize the Si-H bond (valence vibration (ν) at 2100 cm^{-1} and deformation vibration (δ) at 850-940 cm^{-1}) and the $Si-CH_3$ functions (deformation δ_a (CH_3) at 1410 cm^{-1} and δ_s (CH_3) at 1250 cm^{-1}) have strongly decreased during the EB-curing (the ν(Si-H) band has almost disappeared). On the other hand, in comparison with the $\delta(Si-CH_3)$ band, $Si-CH_2-Si$ characteristic bands ($\omega(CH_2)$ at 1020 cm^{-1} and $\delta(CH_2)$ at 1350 cm^{-1}) have increased after curing treatment. Severe modifications of the precursor structure have thus occurred during the EB-curing which are responsible for noticeable change in the IR-spectrum : (i) $\omega(Si-CH_2-Si)$ band strongly decreases, with respect to the ν(C-H) bands at 3000-2850 cm^{-1}. (ii) C-C characteristic band appears after curing ($\delta(CH_2)$ at 1450 cm^{-1}) and (iii) a weak band at 450 cm^{-1} increases which could be due to the ν(Si-Si) streching.

IV. 3. - Pyrolysis of the uncured and EB-cured precursor

IV. 3. 1. - FTIR analysis

The IR spectra of the PCS and the pyrolytic residues are shown in fig. 4 for increasing pyrolysis temperatures, ranging from 600 to 1200°C.

Tp : 600°C

All the absorption bands which have been noticed in the previous spectra are still present at 600°C. This fact suggests that the precursor keeps mainly its

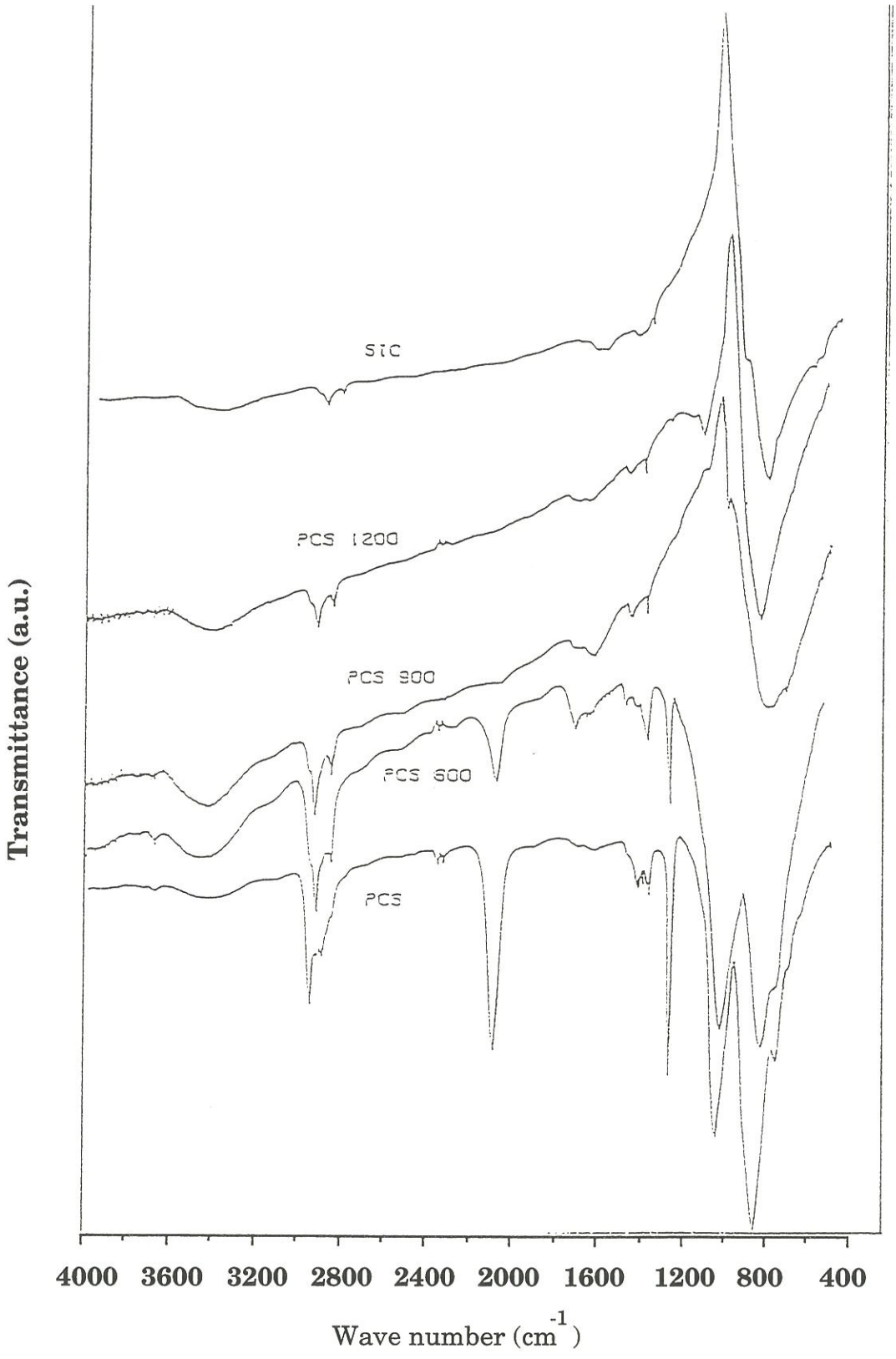


Fig. 4: IR spectra of PCS and its pyrolytic residues at increasing pyrolysis temperatures and of SiC (given as a reference).

organosilicon character at this temperature. However, an evolution of the relative intensity of the absorption bands is observed from room temperature to 600°C : (i) the strong absorption bands at 2100 and 1250 cm^{-1}, respectively assigned to ν(Si-H) and δ_s(Si-CH_3) have decreased in intensity, (ii) the weak absorption bands at 2950 cm^{-1} and 1410 cm^{-1} respectively assigned to δ_a(C-CH_3) and δ_a(Si-CH_3) have decreased with respect to the nearest bands at 2915 and 1355 cm^{-1} which are assigned to ν(CH_2) in C-CH_2-C and δ(CH_2) in Si-CH_2-Si and finally, (iii) the (Si-CH_2-Si) characteristic bands have increased from room temperature to 600°C. (δ(CH_2) in Si-CH_2-Si at 1355 cm^{-1}, as already mentioned, but also the strong and wide band ω((CH_2) in Si-CH_2-Si at 1040 cm^{-1}).

Tp : 900°C

From 600 to 900°C, a dramatic decrease of the absorption band intensities is observed for the ν(C-H) massif at 2850-3000 cm^{-1}, ν(Si-H), δ(CH_2) in Si-CH_2-Si, δ_s(Si-CH_3) and ω(CH_2) in Si-CH_2-Si. These strong changes should be assigned to the organic/mineral transition which occurs within this temperature range. However, the ratio between the intensity of the ν(CH_2) absorption band at 2915 cm^{-1} and that of the ν_a(CH_3) at 2950 cm^{-1} (or ν_s(CH_3) at 2900 cm^{-1}) has still increased at 900°C with respect to its level at 600°C.

Tp : 1200°C

Only minor changes in the absorption spectrum are observed from 900 to 1200°C : (i) the absorption band ν(C-H) at 2900 cm^{-1} is still observed, but with a lower intensity. Considering that it is for the SiC reference spectrum, this feature suggests a contamination due to the grinding mortar rather than the occurrence of residual aliphatic C-H bonds in the material, (ii) the broad absorption band at 815 cm^{-1}, which could be assigned to silicon carbide, becomes sharper as the temperature is raised and similar to that for pure SiC spectra.

IV 3. 2. - Thermogravimetric analysis

PCS fiber analysis

TGA curves of untreated PCS, and EB-cured PCS and oxygen-cured PCS (for purpose of comparison) are shown in fig. 5a. The pyrolysis of the uncured PCS seems to involve two steps : (i) a first step, up to 500°C with a 30 % weight loss and (ii) a second step from 500°C to 700°C with a final ceramic yield of 56 %. Conversely, that of the EB-cured PCS seems to occur in a single step from 500 to 750°C, leading to a much higher ceramic yield (87 %).

Oxygen-cured PCS TGA curve shows that a 4 % weight loss takes place at low temperature (from 200°C to 500°C) and that the final pyrolysis (in the range 500-900°C) leads to a quite similar weight loss than for EB-cured PCS (about -13 wt. %).

Si-C fiber analysis

Both Si-C fibers, prepared at Tp 1400°C (isothermal plateau of 15 min.) under argon and commercial Si-C-O (Nicalon CG, NL 202) were submitted to thermogravimetric analyses. The TGA curves are plotted in fig. 5b. The Si-C-O fiber undergoes a large weight loss within the temperature range 1350<T<1700°C, with a final value of $\Delta m/mo$=-26% at T=1800°C. Conversely, no significant change is observed for the Si-C fiber up to T≈1600°C. Only a slight and progressive weight loss is recorded beyond T= 1600°C, with $\Delta m/mo$=-3% at T=1800°C.

IV. 3. 3 - Gas analysis

Gas analyses were performed during the pyrolysis of as spun PCS filaments and EB cured filaments. Hydrogen and methane were analyzed as a function of Tp, measuring the intensities of mass spectra peaks corresponding respectively to the molecular masses 2 and 15 (fig. 6).

The gas evolution from uncured and cured PCS filaments are very similar, except the intensities, suggesting that the gas evolution (both hydrogen and methane) for the cured filaments is apparently more important than that for the uncured filaments. For the uncured PCS, low molecular weight species might be

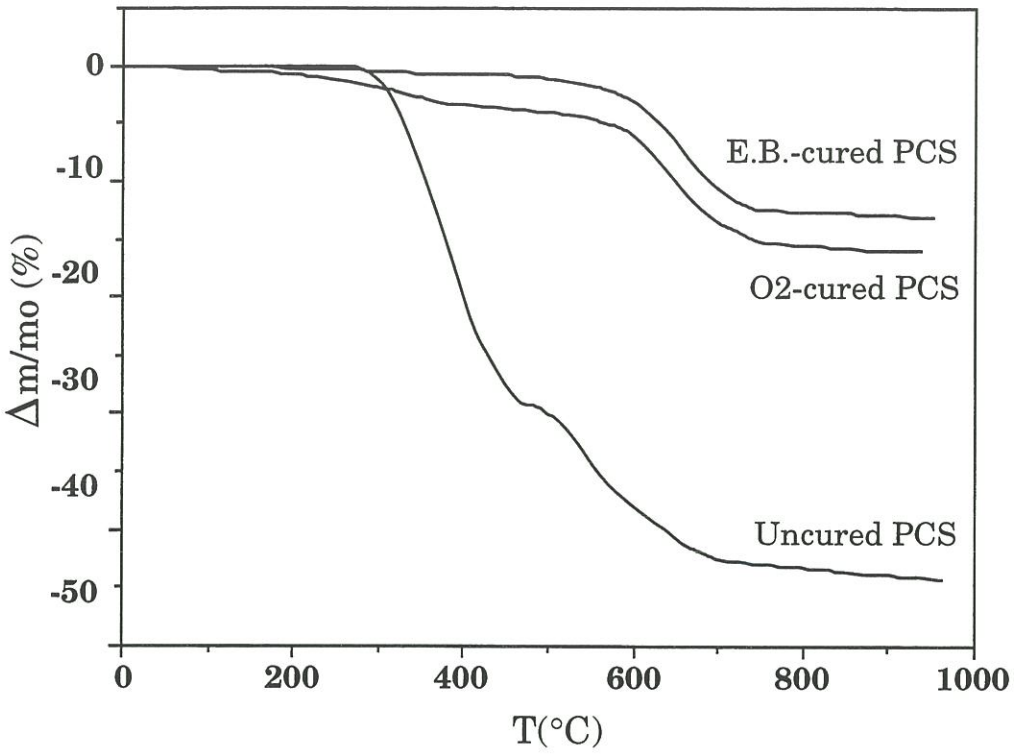


Fig. 5a: TGA curves of uncured, oxygen-cured [36] and E.B.-cured PCS filaments under flowing argon (heating rate=5°C/min, P=100kPa).

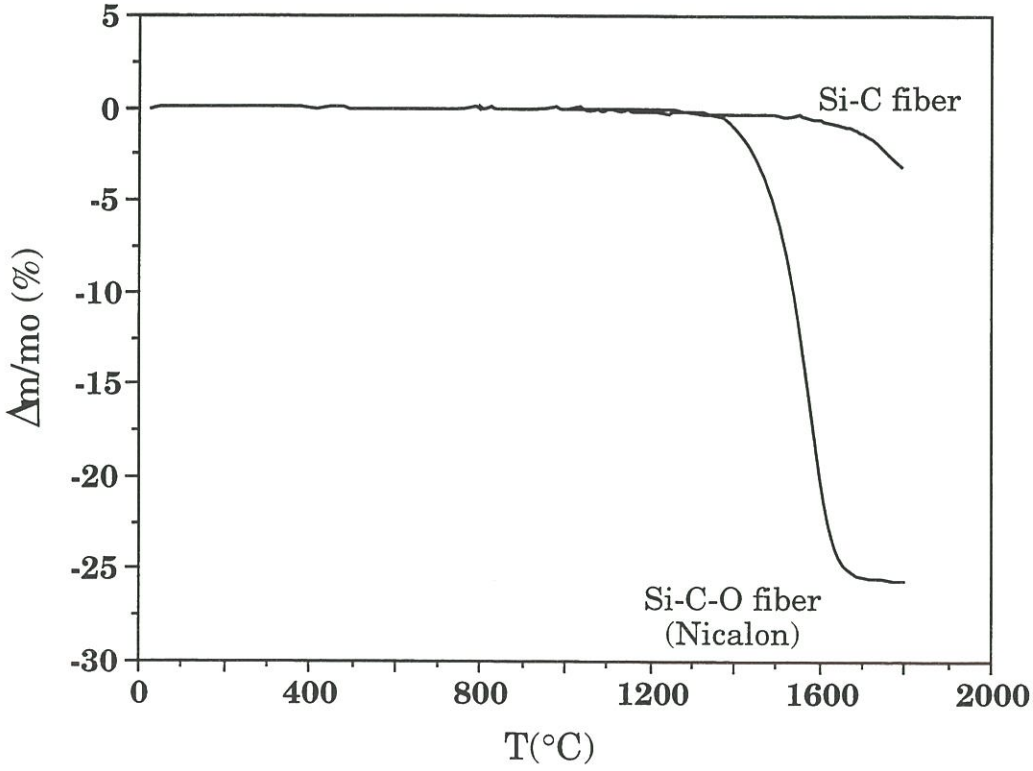


Fig. 5b: TGA under flowing argon (heating rate=10°C/min, P=100kPa) of Si-C (Tp=1400°C, tp=15 min.) and Si-C-O (Nicalon) fibers.

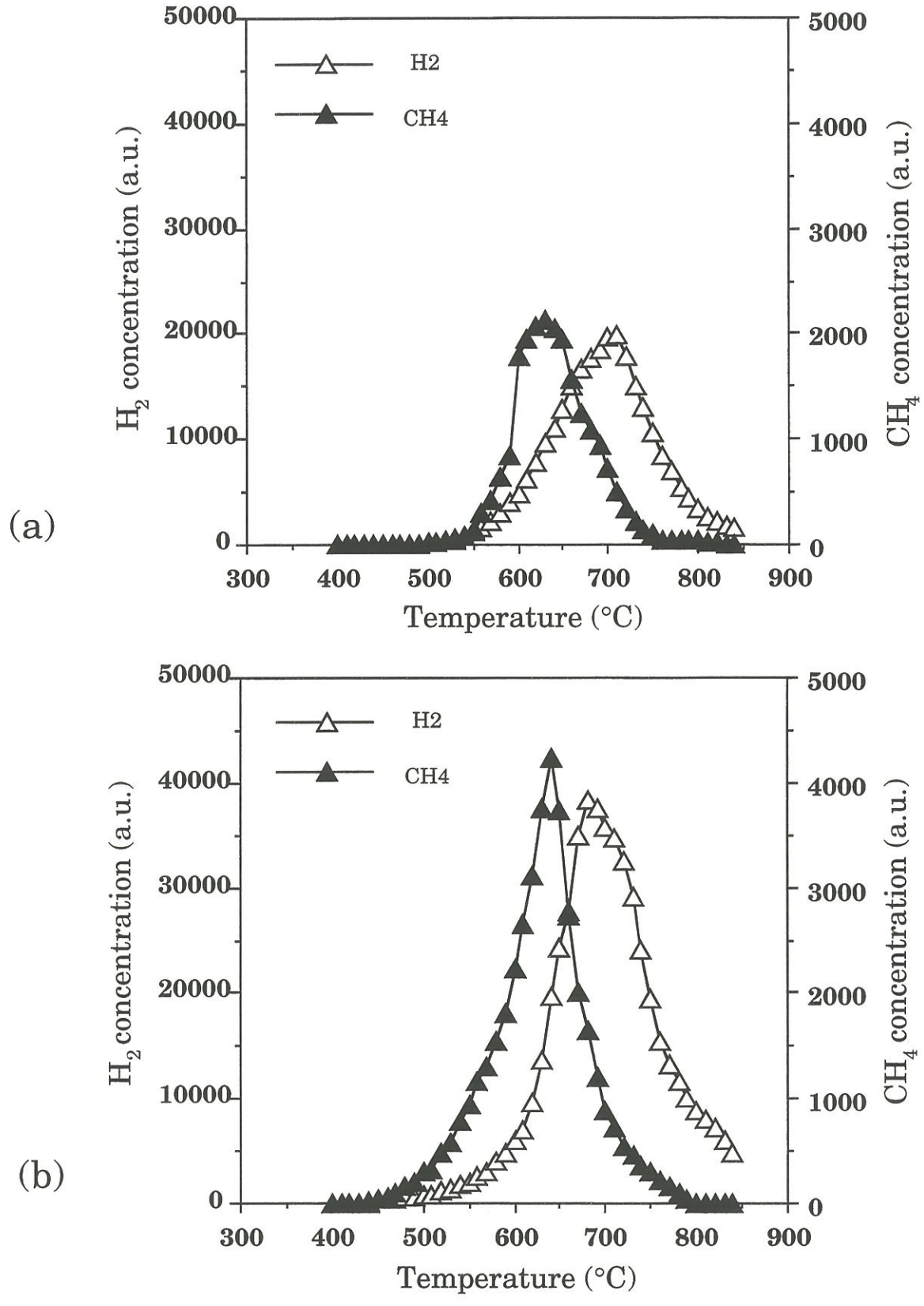


Fig. 6: Variations of the hydrogen and methane concentrations (assessed by mass spectroscopy) in flowing argon (P=100kPa, Q=1l/h) as a function of temperature (ramp: 50°C/h) during the organic/inorganic transition of uncured (a) and E.B.-cured (b) PCS filaments.

condensed on the cold parts of the pyrolysis furnace, when no low-volatility products were observed during the pyrolysis of the EB-cured filaments. The evolution of methane is observed from 450-500°C with a maximum at 630-650°C, when hydrogen is detected at a higher temperature (500-550°C) with a maximum at 700°C. At 850°C, the formation of hydrogen is still detected and decreases continuously when the temperature is maintained at 850°C, while no significant methane emission is detected beyond 800°C.

IV. 3. 4. - Elemental analysis of the pyrolysed precursor and the ceramic fibers

IV. 3. 4. 1. - Bulk analysis

EPMA were performed : (i) on the uncured PCS filaments pyrolysis residues and (ii) on ceramic fibers after the EB curing and pyrolysis (Tables III and IV). It is worthy of note that this technique does not take into account the hydrogen of the ceramic (which might be present in significant amount below 1400°C [34-35]).

Materials	as-received PCS	Weight-adjusted PCS	As-spun PCS filaments	EB-cured PCS filaments
Silicon (at.%)	39	39	38	39.5
Carbon (at.%)	59	59	59.9	57.5
Oxygen (at.%)	2	2	2.5	3
C/Si (at.)	1.51	1.51	1.58	1.46

Table III : Elemental composition of PCS pyrolytic residues at 900°C, as derived from EPMA (hydrogen is not taken into account).

It clearly appears that no significant change in the chemical composition is observed in the pyrolytic residues due to (i) the molecular weight adjustment of the as-received PCS, (ii) the spinning process and (iii) the EB-curing treatment of the PCS filaments.

After pyrolysis, one batch of EB-cured fibers was observed to exhibit a much higher oxygen content (≈9 at.%), one of the containers submitted to EB-curing being not tightly sealed. As a consequence, the EB exposure was not carried out under an inert atmosphere but under an oxidative O_2/H_2O environment. This batch was not investigated in the present study except for the mechanical tests after annealing

treatments, the aim being to assess the influence of the oxygen concentration on the thermal stability of the fibers and on their mechanical behaviour. Three fibers with different oxygen concentrations were investigated, $C_{(O)}$=3 at.% (EB-cured), $C_{(O)}$=9 at.% (O_2/EB-cured) and $C_{(O)}$=19 at.% (O_2-cured [38]), as the reference.

Tp (°C)	900 / Ar	1000 / Ar	1200 / Ar	1400 / Ar	1600 / Ar	1600 / N2
Silicon (at.%)	39.5	40	40	39	40	39
Carbon (at.%)	57.5	57	57	58	57	58
Oxygen (at.%)	3	3	3	3	3	3

Table IV : Elemental composition of EB-cured ex-PCS fibers pyrolysed at increasing temperature Tp as derived from EPMA (hydrogen is not taken into account).

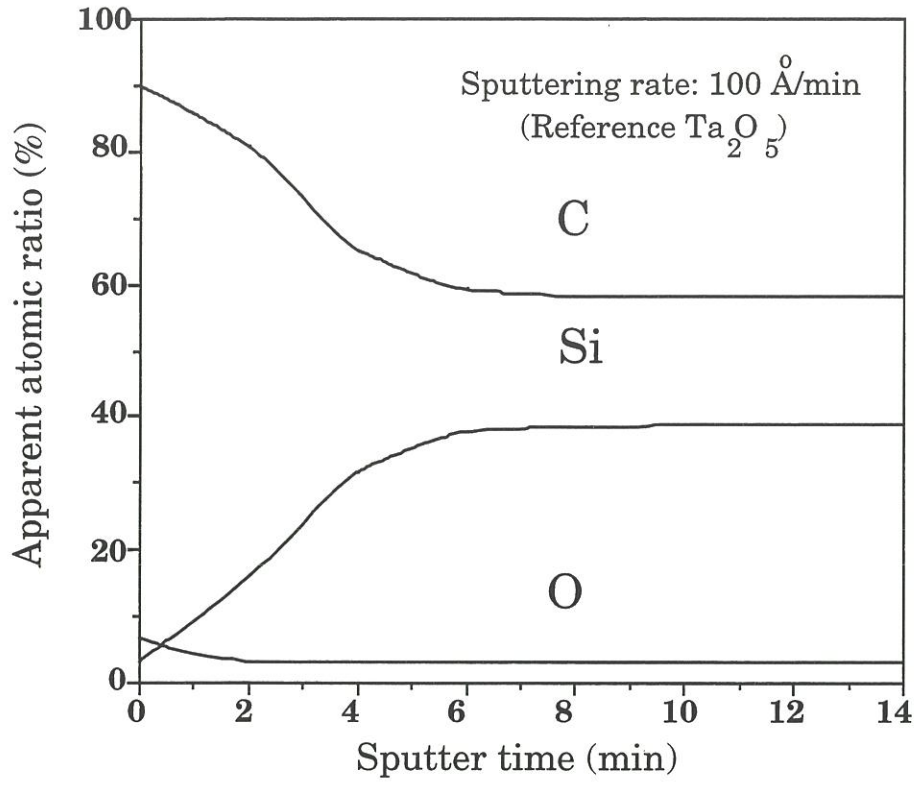
The low and constant oxygen concentration during the filaments preparation shows that, as expected, all the processing steps were performed under anaerobic conditions. Moreover, no change in the chemical composition in the bulk of the fibers is observed up to 1600°C, for one hour, under an argon or nitrogen atmosphere.

IV. 3. 4. 2. - Chemical analysis of the fiber surface

The AES analysis shows that a thin carbon layer appears for Tp≥1400°C and keeps growing as Tp and/or tp are raised. As an example, the thickness of the carbon layer is about 50 nm for Tp = 1600°C and tp = 15 min, whether the fibers are pyrolyzed under argon or nitrogen (fig. 7a and 7b). The chemical composition below this carbon layer is observed to be the same as that of the core of the fiber, as determined by EPMA.

When heat treated at 1600°C under a nitrogen atmosphere, a small amount of nitrogen is also observed in a 100 nm thick zone (fig. 7b) at the surface of the fiber.

(a)



(b)

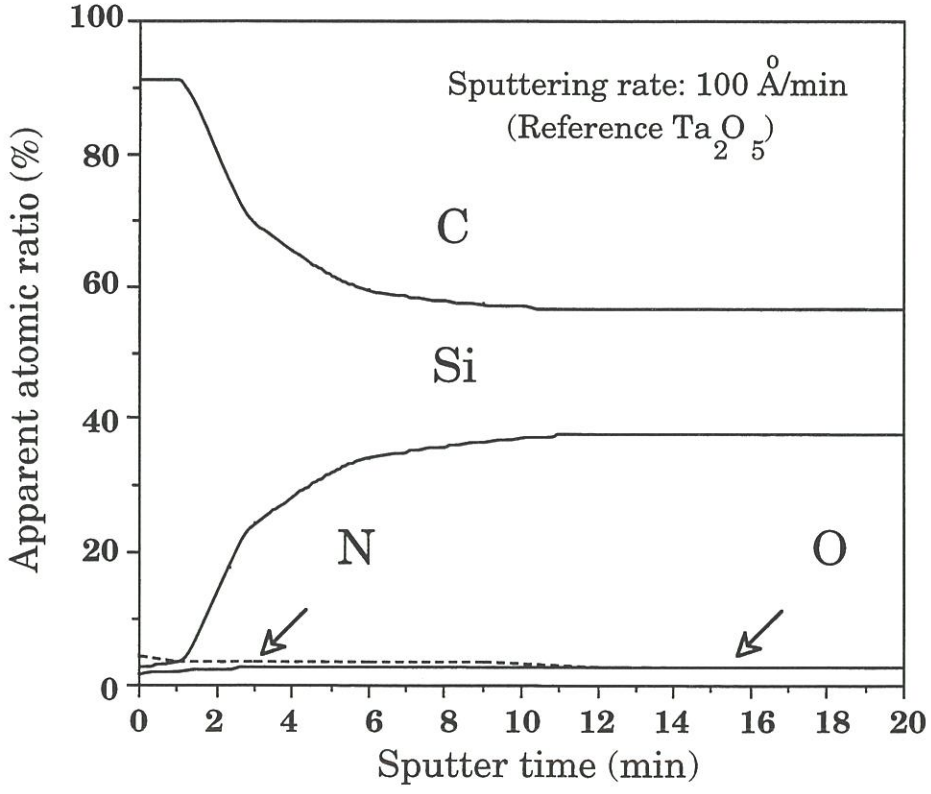


Fig 7: AES depth concentration profiles for Si-C fibers treated at Tp=1600°C (a) under argon (b) under nitrogen

IV. 3. 5. - Structure and microstructure of the EB cured fibers

IV. 3. 5. 1. - XRD Analysis

For Tp<1200°C, the fiber microstructure is observed to be amorphous, since no diffraction peak is detected. For Tp≥1200°C, the three main lines, assigned to the (111), (220) and (311) reflections of β-SiC are observed (corresponding respectively to 0.251, 0.154 and 0.131 nm d-spacing) (fig. 8).

From Tp=1200 to 1750°C, the material undergoes crystallization. A slight increase, in the grain size (calculated from the width of the (111) reflection) is observed from 1200 to 1600°C, with a mean values of about 4 nm at 1200°C and 6 nm at 1600°C (fig. 9). Beyond this temperature, the grain size increases more rapidly (about 10 nm at 1750°C for tp = 1 h) but remains much more lower than for Si-C-O fibers [36-37].

IV. 3. 5. 2. - TEM analysis

TEM analyses were performed on ion-milled fibers according to the dark field, lattice fringe and SAD modes in order to characterize the organization of both SiC and free carbon phases present in the fiber.

Tp = 1200°C

For Tp = 1200°C, the fiber consists of very small β-SiC crystallites : i.e. 2-3 nm, a result in agreement with XRD analysis (fig. 10a). LF imaging also shows free carbon in the bulk, as isolated basic structural units (BSU) (i.e. 2 or 3 aromatic layers of about 10 aromatic carbon cycles) arrowed in fig 11a.

Tp = 1400°C

When treated at 1400°C, the fiber is polycrystalline with (i) a mean SiC apparent grain size of about 4 nm (fig 10b and 11b), and (ii) an intergranular phase, consisting of turbostratic carbon layers. This carbon is rather well organized as turbostratic stacks of 3-5 carbon layers, partly surrounding SiC crystals (fig. 11b). Both SiC and carbon crystallites do not exhibit any preferential orientation.

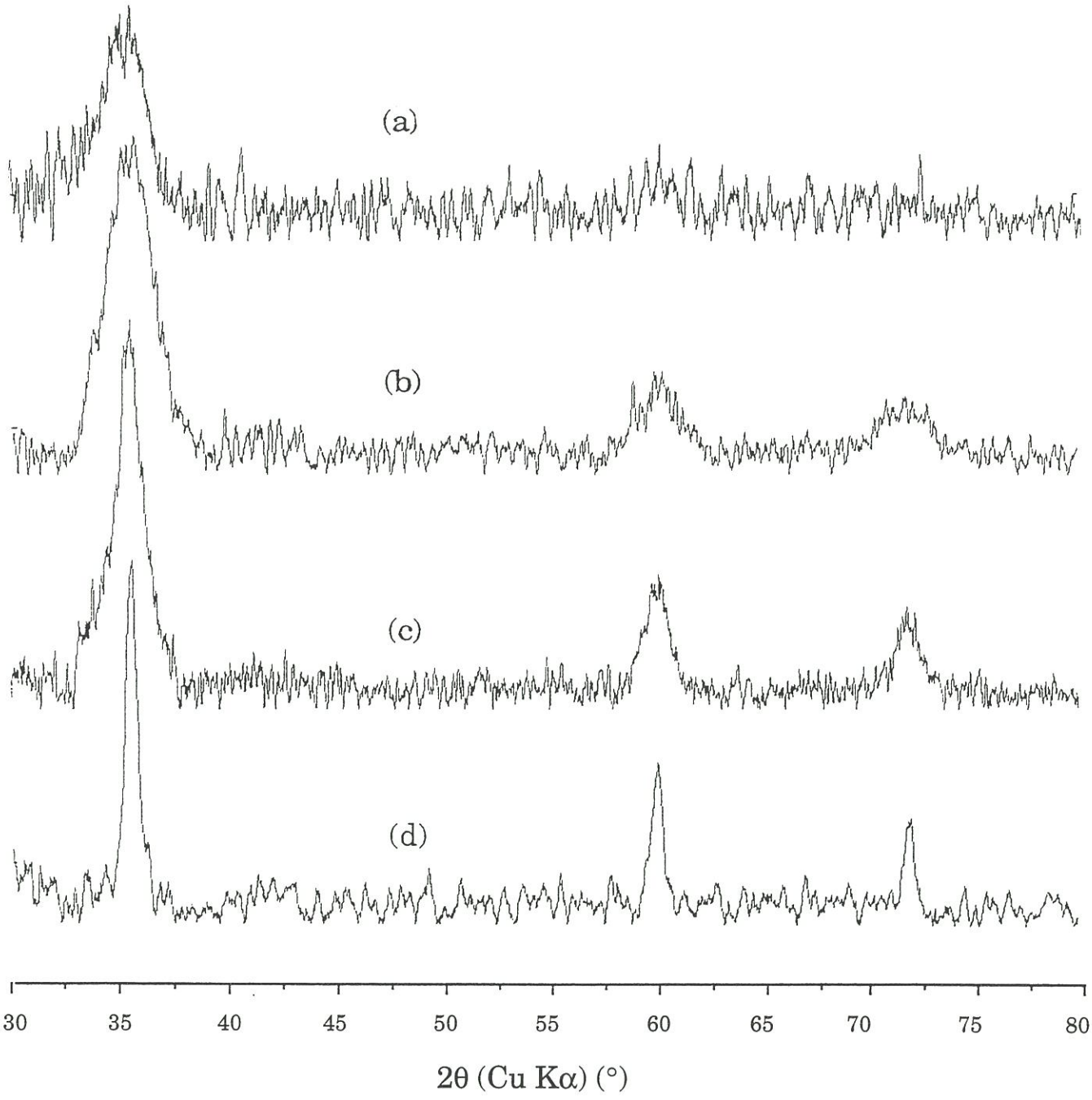


Fig. 8: XRD spectra of heat-treated fibers under pure argon (100 kPa). (a) Tp=1200°C; tp=15min., (b) Tp=1400°C; tp=15min., (c) Tp=1600°C; tp=15min. and (d) Tp=1750°C; tp=1h.

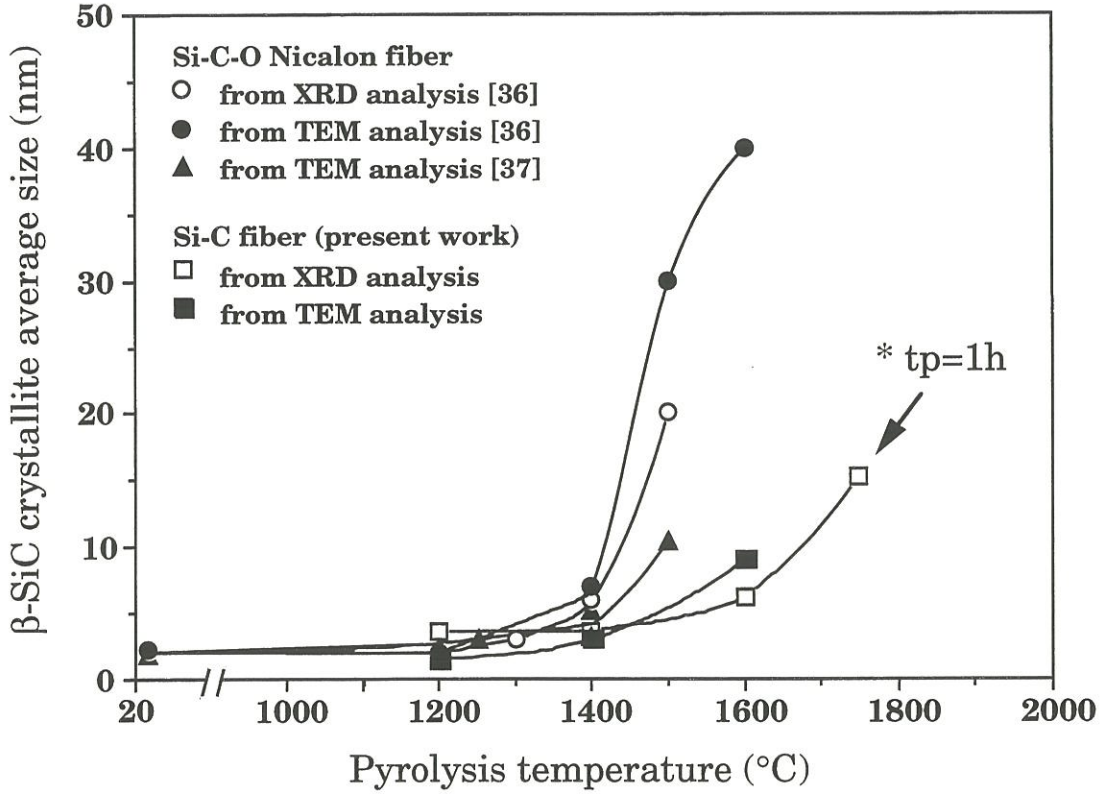


Fig. 9: β-SiC crystallites apparent size as a function of pyrolysis temperature Tp for Si-C-O (Nicalon) and EB-cured Si-C fibers (tp=15min., except *) (as assessed from XRD analysis).

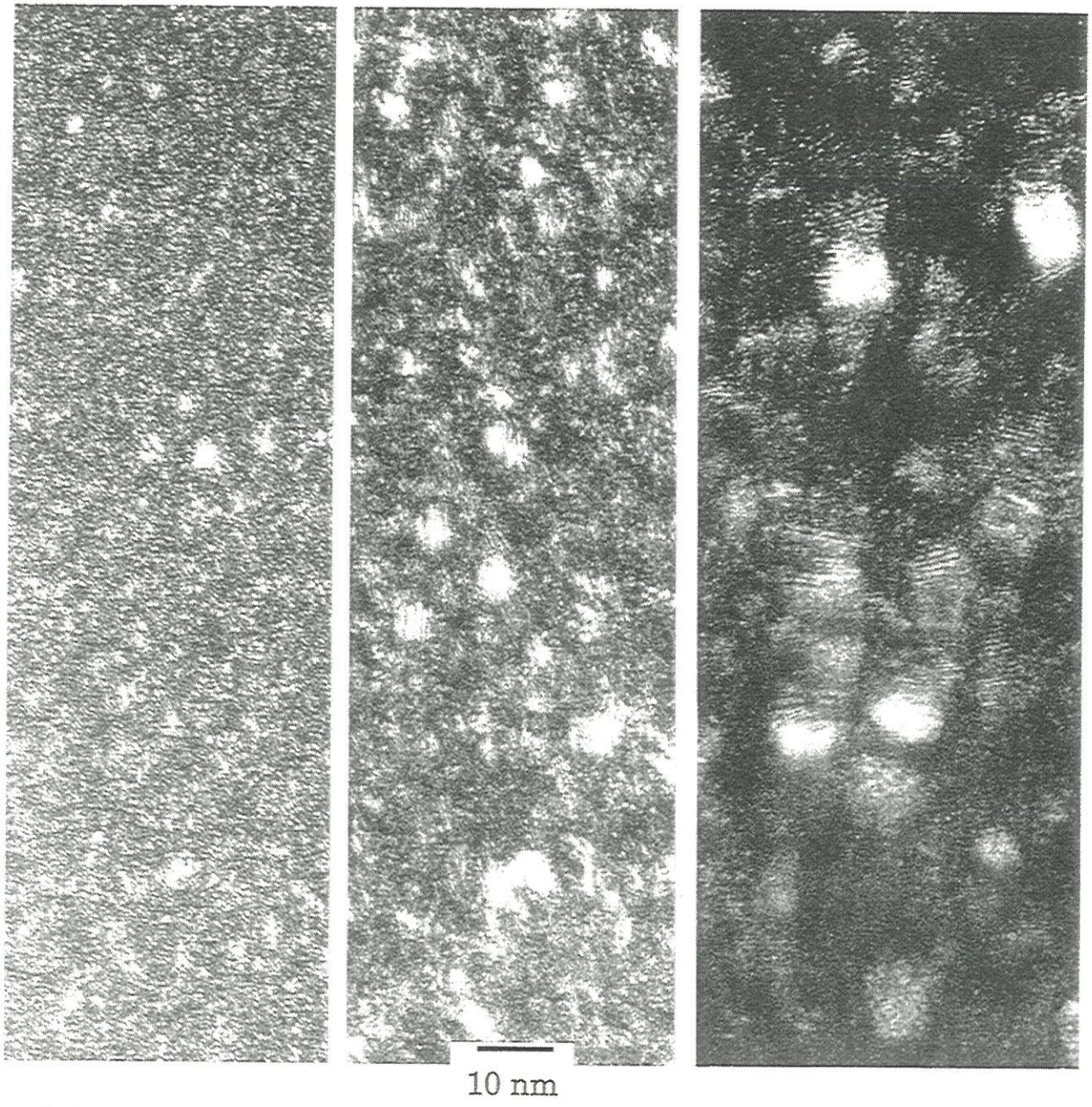


Fig. 10: 111-SiC dark field TEM micrographs of the fiber annealed 15 min. under argon. (a) Tp=1200°C, (b) Tp=1400°C and (c) Tp=1600°C.

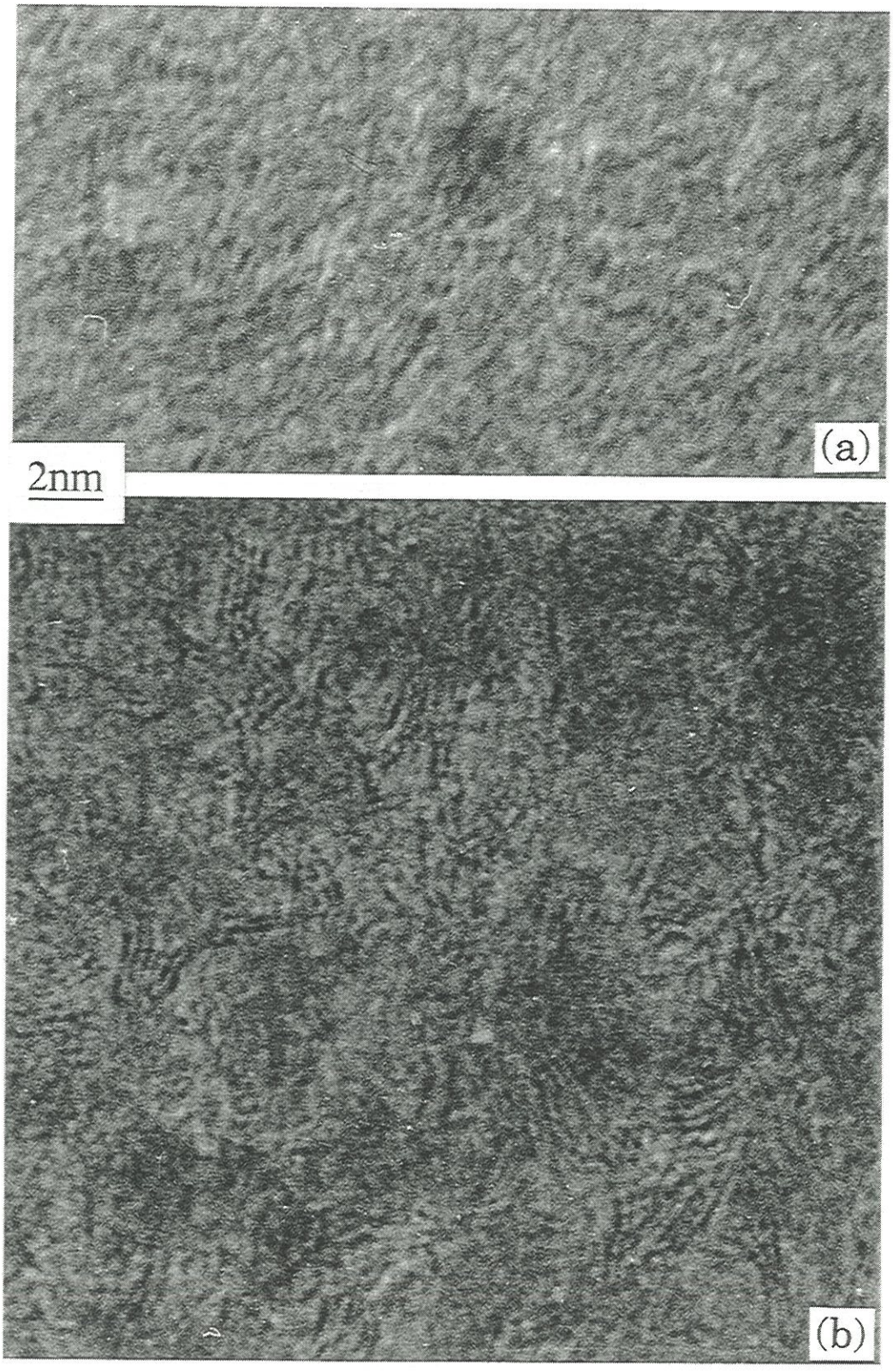


Fig. 11: HRTEM micrograph of the fiber annealed 15 min. under argon at Tp=1200°C (a) and at Tp=1400°C (b).

Tp = 1600°C

The SiC grains keep on growing between 1400 and 1600°C. The crystallite size is of the order of 8-10 nm as determined locally by DF analysis (fig. 10c). However, kinetics of growth of SiC are much lower than those reported for oxygen-cured fibers at 1600°C (i.e. the SiC grain size at this temperature is ≈200nm). Additionally, some reorganization of the intergranular carbon is observed : (i) the extent of the turbostratic layers is larger (few tens of nm), (ii) a polygonal shell ordering is still visible (arrowed in fig. 12) with a larger size, and (iii) an additional poorly organized carbon is observed.

IV. 4. - Mechanical characteristics of the fibers

IV. 4. 1. - Mechanical behaviour at room temperature

The variations of the tensile failure strength and Young's modulus measured at room temperature of the fibers as a function of the pyrolysis temperature (for tp = 15 min) are shown in fig. 13.

IV. 4. 1. 1. - Fibers pyrolysed under argon

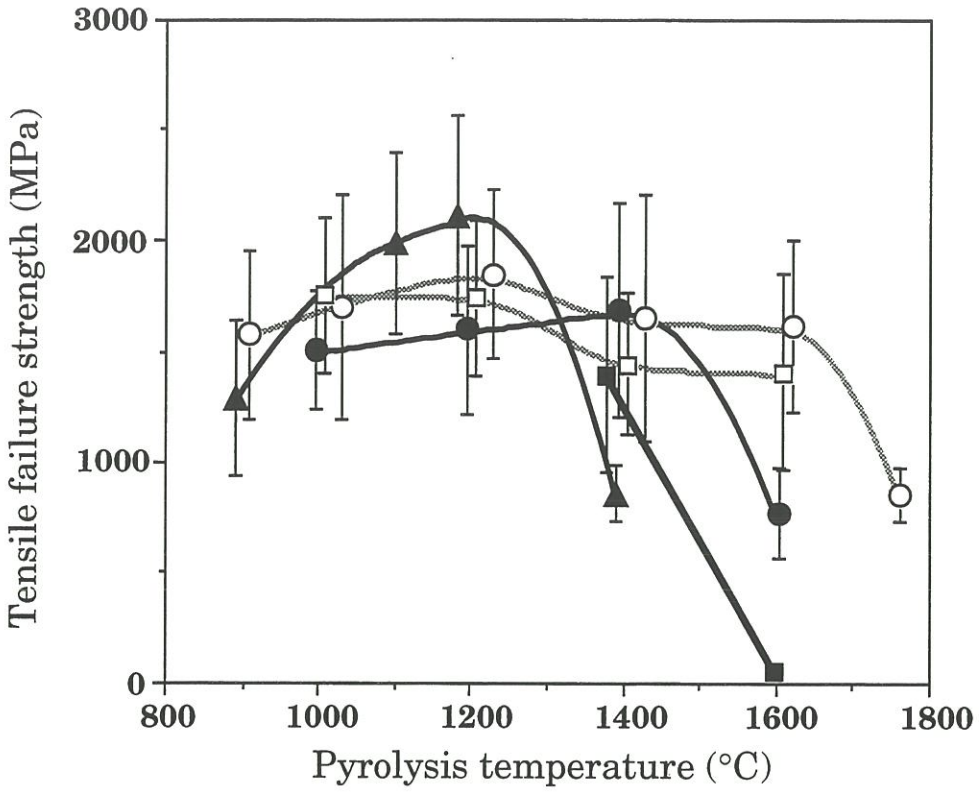
The tensile strength (σ^R) increases as Tp is raised from 1000 to 1400°C with a maximum close to 1700 MPa for the EB-cured fibers, and 1400 MPa for the O_2/EB-cured fibers. A significant decrease is observed for Tp=1600°C with σ^R=800 MPa for the EB-cured fiber and almost 0 MPa for the EB/O_2-cured fiber. As a comparison, the tensile strength of oxygen cured fibers [38] increases with increasing Tp up to Tp=1200°C and decreases beyond this value.

IV. 4. 1. 2. - Fibers pyrolysed under nitrogen

The tensile strength of the EB-cured fibers pyrolysed under nitrogen does not decrease significantly until Tp = 1600°C (for tp = 15 min) with σ^R close to 1800 MPa for the EB-cured fibers and 1400 MPa for the EB/O_2-cured fibers. Conversely, a significant drop occurs beyond this value.

Fig. 12: HRTEM micrograph of the fiber annealed 15 min. under argon at Tp=1600°C.

(a)



(b)

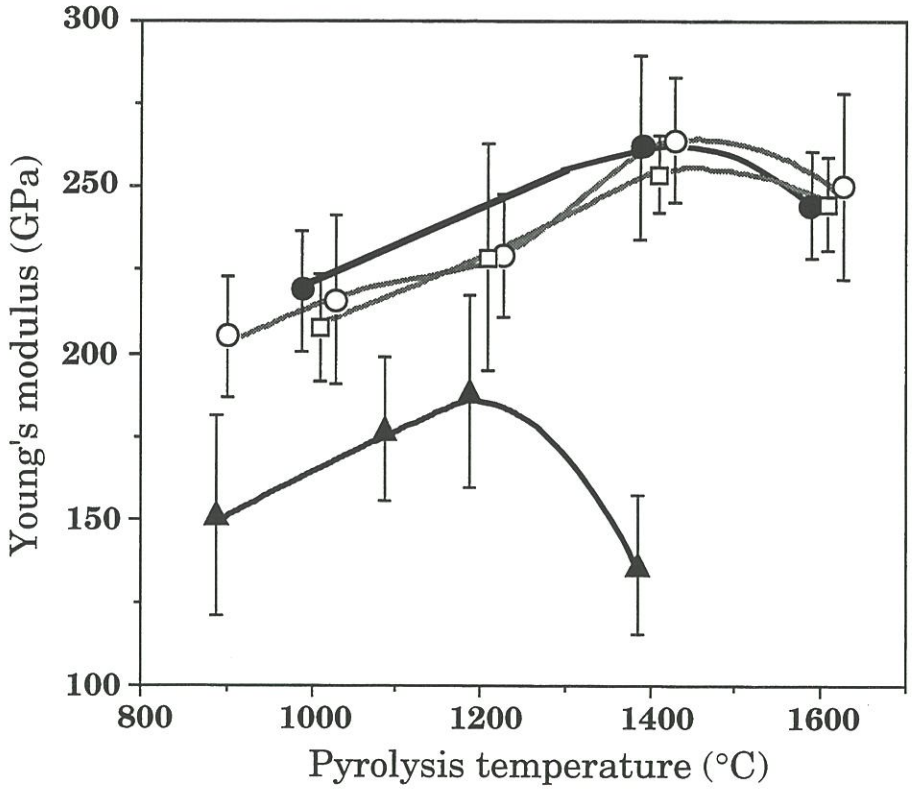


Fig. 13: Variations of the tensile failure strength and Young's modulus at ambient of oxygen-cured (O=19 at.%), oxygen/EB-cured (O=9 at.%) and E.B.-cured fibers (O=3 at.%) pyrolysed at increasing temperatures Tp under argon or nitrogen atmosphere (100 kPa) (-▲- 02-cured under argon [36], -■- O2/EB-cured under argon, -□- O2/EB-cured under nitrogen, -●- EB-cured under argon and -○- EB-cured under nitrogen).

Generally speaking, the Young's modulus (E) increases regularly up to 1400°C (E ≈ 250 GPa for both EB and EB/O_2 cured fibers). As a comparison, the Young's modulus of the O_2-cured fiber is lower (180 GPa at 1200°C) and decreases significantly when temperature is further raised up to 1400°C.

Examples of failure surface SEM micrographs are shown in fig. 14. At 1600°C, the failure surface of the fibers is that of a vitreous material whereas the fiber pyrolysed at 1750°C is clearly crystallized.

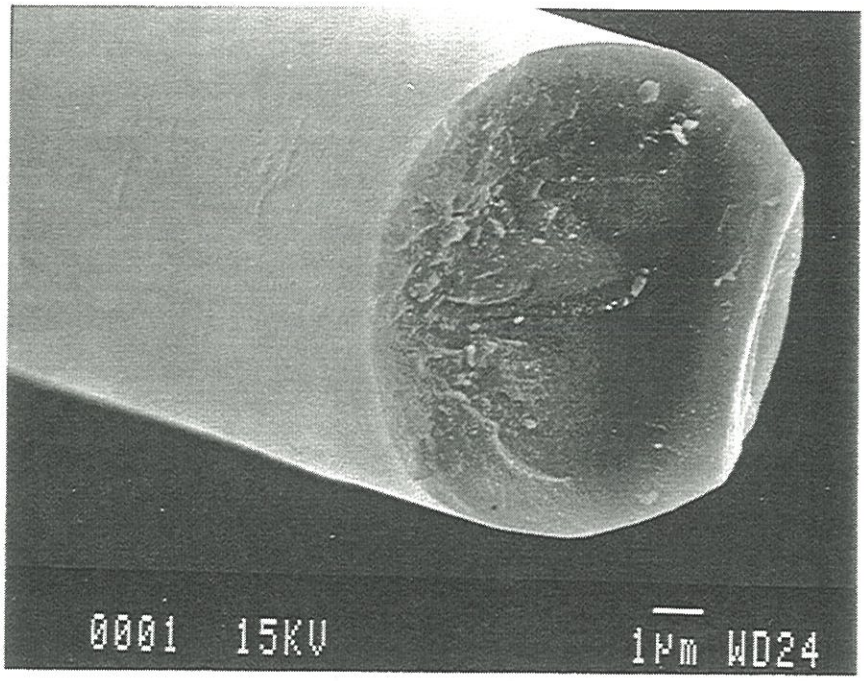
IV. 4. 2. - High temperature tests in air

The high temperature mechanical tests performed in air, on the EB-cured fiber previously treated at 1600°C under nitrogen, show that the tensile strength remains constant from the ambient to 1400°C whereas that for the standard Nicalon fibers regularly decreases within the same temperature range (fig. 15). However, at 1200°C the strength is similar for both materials.

IV. 4. 3. - Creep tests at high temperature in argon

Creep tests have been performed on both the EB-cured single filaments (pyrolysed at 1400°C for 15 min. under nitrogen) and the Si-C-O fibers (Nicalon NL 202) at 1300°C under pure argon (100 kPa) (under conditions of stability of the EB-cured fiber) with an applied load of 0.45 GPa. The creep curves show a short domain of primary creep and a rather long steady-state creep domain for the EB-cured fibers (fig. 16). Conversely, no secondary-state creep domain is observed for the Si-C-O fiber (owing to the short life time and the thermal instability of the fiber at this temperature). The creep rate of the Si-C-O fiber, which has been measured before failure, is much higher than the steady-state creep rate of the oxygen-free fiber ($3.05.10^{-5}$ s^{-1} vs $1.22.10^{-6}$ s^{-1}). On the other hand, the time to failure is significantly lower (250 min. vs 1200 min.).

(a)



(b)

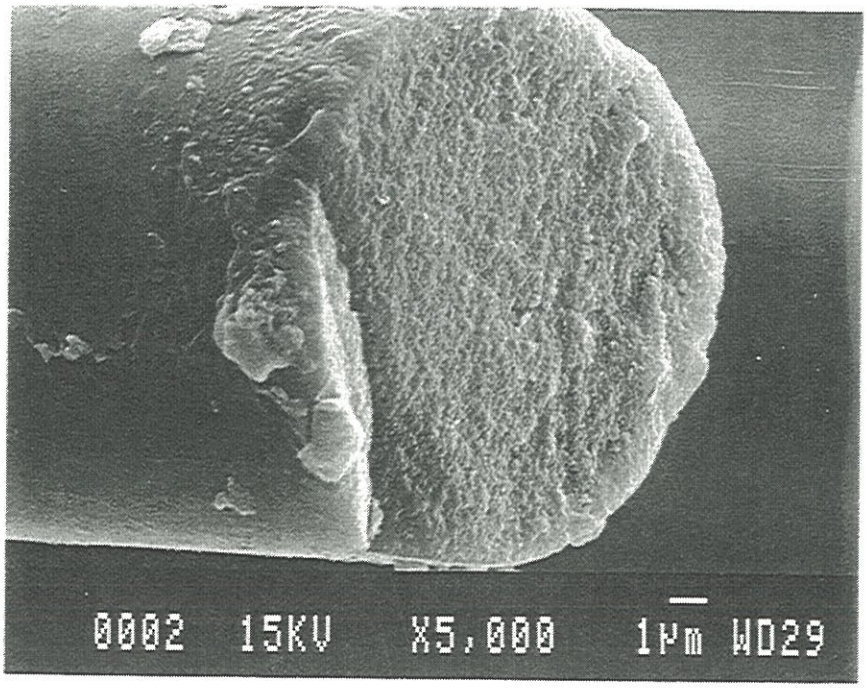


Fig. 14: SEM micrographs of the failure surface of annealed fibers under pure nitrogen (100 kPa) for Tp=1600°C and tp=15 min. (a) and for Tp=1750°C and tp=1h (b).

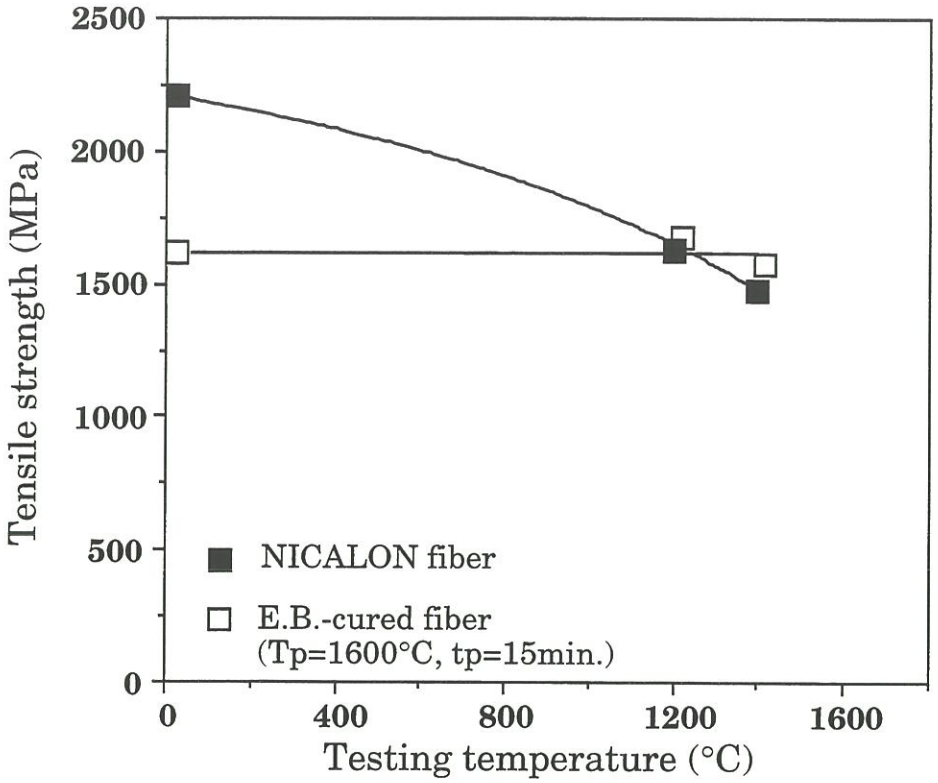


Fig. 15: Tensile failure strength as a function of testing temperature in air.

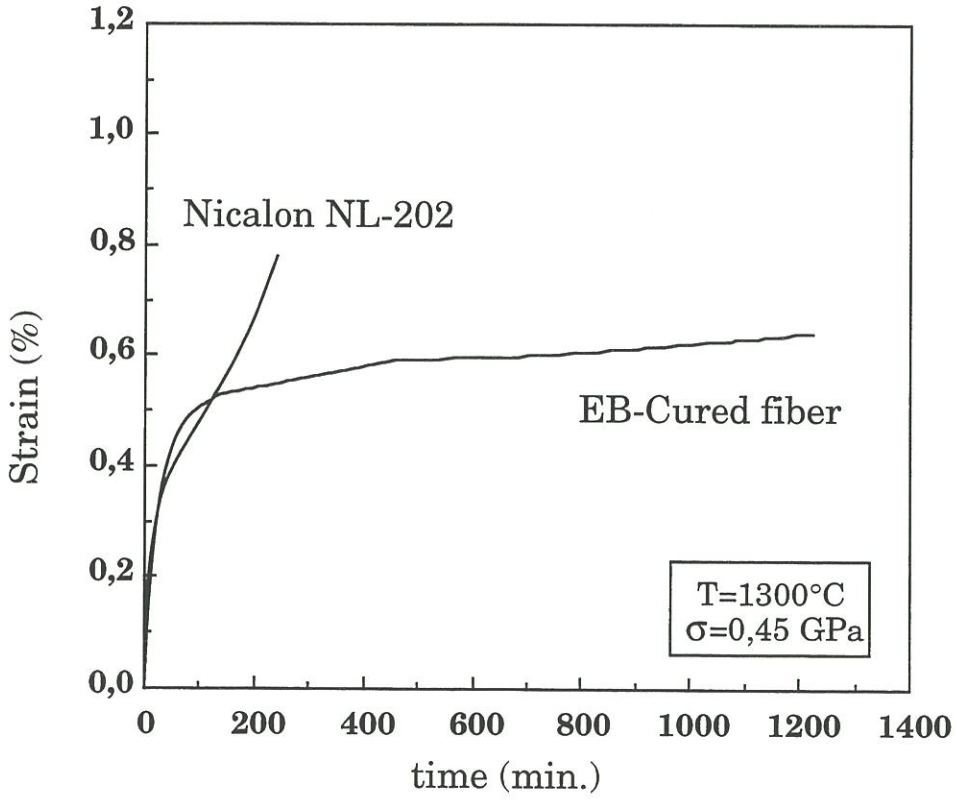


Fig. 16: Creep cruves for Si-C-O Nicalon and EB-cured fibers tested in argon.

IV. 5. - Electrical conductivity of the pyrolysed fibers

Electrical conductivity measurements were performed as a function of temperature (from room temperature to -190°C) on EB-cured PCS filaments at increasing temperature Tp (fig. 17).

At a given test temperature, the electrical conductivity (σ) dramatically increases when Tp is raised from 1000 to 1200°C (e.g. by four orders of magnitude at 300K) and more slowly for $1200 \leq Tp \leq 1600$°C. These features suggest a transition in the conduction mechanism as the temperature is raised, which seems thus to depend strongly on the microstructure of the fiber.

For Tp=1000 and 1100°C, the fiber exhibits a low electrical conductivity with a typical semi-conducting behaviour (i.e. σ significantly increases as the measuring temperature is raised), with an apparent activation energy, Ea, respectively equal to 0,172 and 0,117 eV within the temperature range 200 - 300 K (fig. 18).

From Tp = 1100 to 1200°C, σ undergoes a large increase and its temperature dependence is less significant, the activation energy being only 0.056 eV. Finally, for $Tp \geq 1400$°C e.g. for Tp = 1600°C, the electrical conductivity becomes almost independent of the test temperature, as it has already been reported for PCS residues when pyrolyzed at high temperatures [39], or for heat-treated coals [40].

In order to study the influence of the thin carbon layer formed at 1600°C at the surface of the fiber on the electrical conductivity, the carbon enriched layer has been removed by a brief oxidation treatment in air at 600°C. The conductivity of the oxidized fiber is lower than that of the as-pyrolysed fiber but the temperature dependence is almost the same, with a slightly lower activation energy.

IV. 6. - Oxidation behaviour of the EB-cured fibers

IV. 6. 1. - Oxidation kinetics

Oxidation kinetics of the filaments were studied by thermogravimetric analysis (TGA) under dry oxygen (10^5 Pa) in the range 1000 to 1400°C.

A weight increase is observed whatever the test temperature, the oxidation rate increasing as the temperature is raised. The weight increase is the result of two

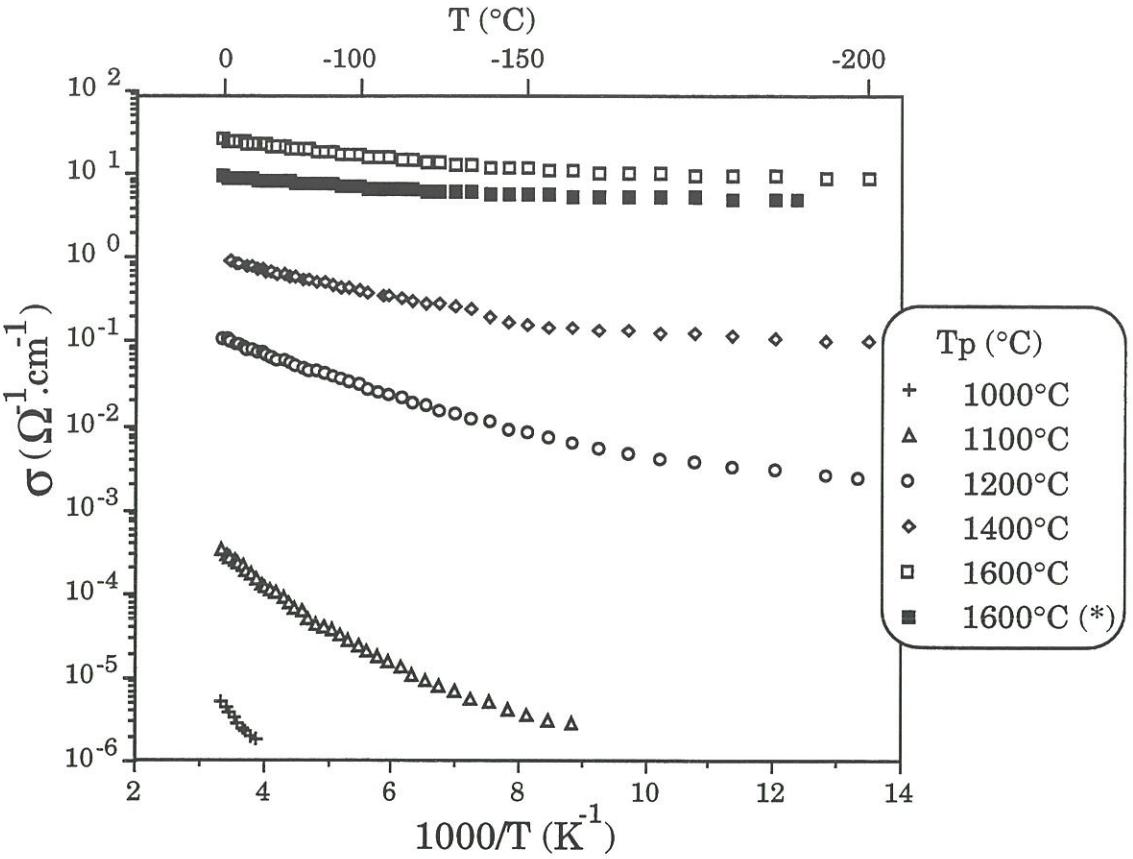


Fig. 17: Effect of Tp (tp=15min.) on the electrical conductivity of Si-C fibers as a function of reciprocal temperature ((*) treated in air at 600°C after pyrolysis).

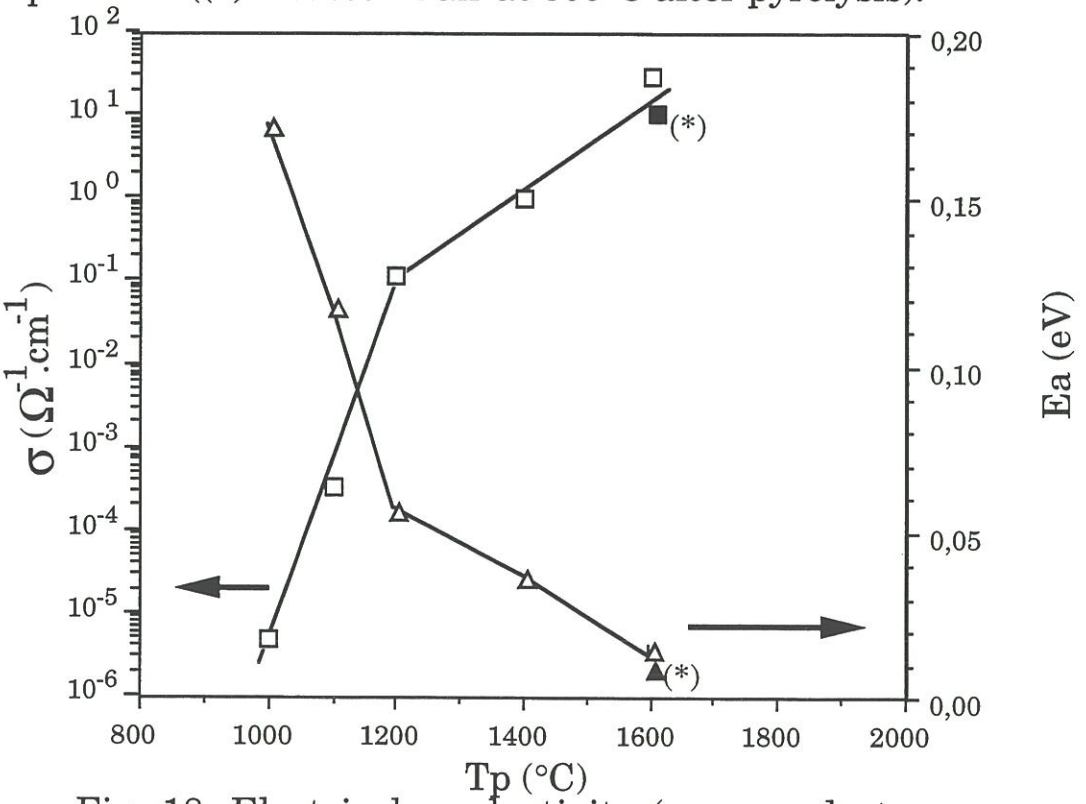


Fig. 18: Electrical conductivity (measured at room temperature) (□) and activation energy (determined in the range 200-300 K) (△), as a function of the pyrolysis temperature (tp=15min.).

reactions : (i) the oxidation of SiC into silica, leading to a weight increase and (ii) the oxidation of the free carbon of the fiber, leading to a weight loss (fig. 19).

The thickness of the silica layer can be inferred from the weight variations, assuming that the specific surface area, the density and the chemical composition of the fibers are known and that the oxide (supposed to be pure silica) is assumed to be homogeneous and its thickness much smaller than the fiber diameter. The oxide sheat morphology and thickness have been studied by SEM and the bulk and surface composition of the fibers determined by EPMA and AES. Density measurements were made by helium pycnometry and specific surface area was calculated from the fiber diameter measurements.

The silica layer e can be calculated from the value of $\Delta m/mo$ according to the following equation :

$$\frac{e}{r_o} = K.\ \Delta m/mo \qquad (1)$$

where K is a conversion factor and r_o the initial radius of the fiber.
K is defined by the following expression :

$$K = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_{SiO_2}.C_{Si}}{M_{SiO_2}.C_{Si}-M_{Si}} \cdot \frac{d}{d_{SiO_2}} \qquad (2)$$

where d_{SiO_2} and M_{SiO_2} are the density and the molar mass of silica, M_{Si} is the molar mass of silicon, d and C_{Si} are the density and the silicon mass concentration of the starting fiber. The data for the EB fibers are shown in tables V and VI.

ro(μm)	6
d	2.73
C_{Si}(wt.%)	0.59
K	0.030

Table V : Fiber data for the calculation of silica thicknesses.

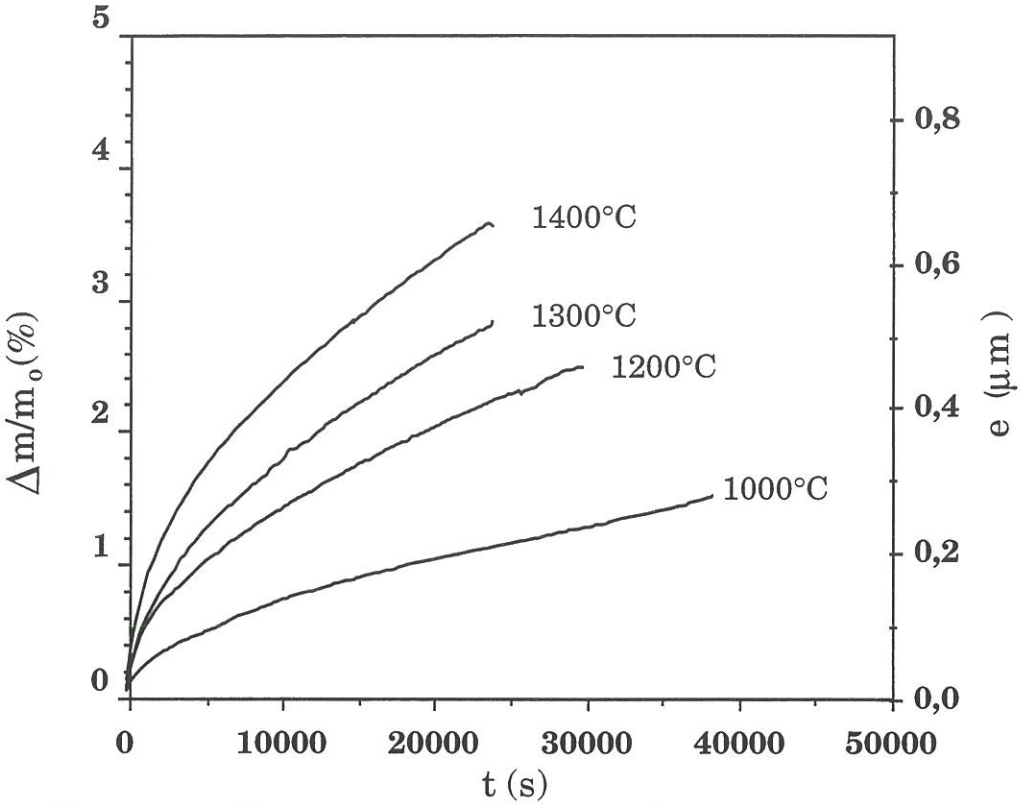


Fig. 19: Variations of the relative mass and calculated silica thickness versus time during oxidation under flowing dry oxygen between 1000°C and 1400°C (P=100 kPa)

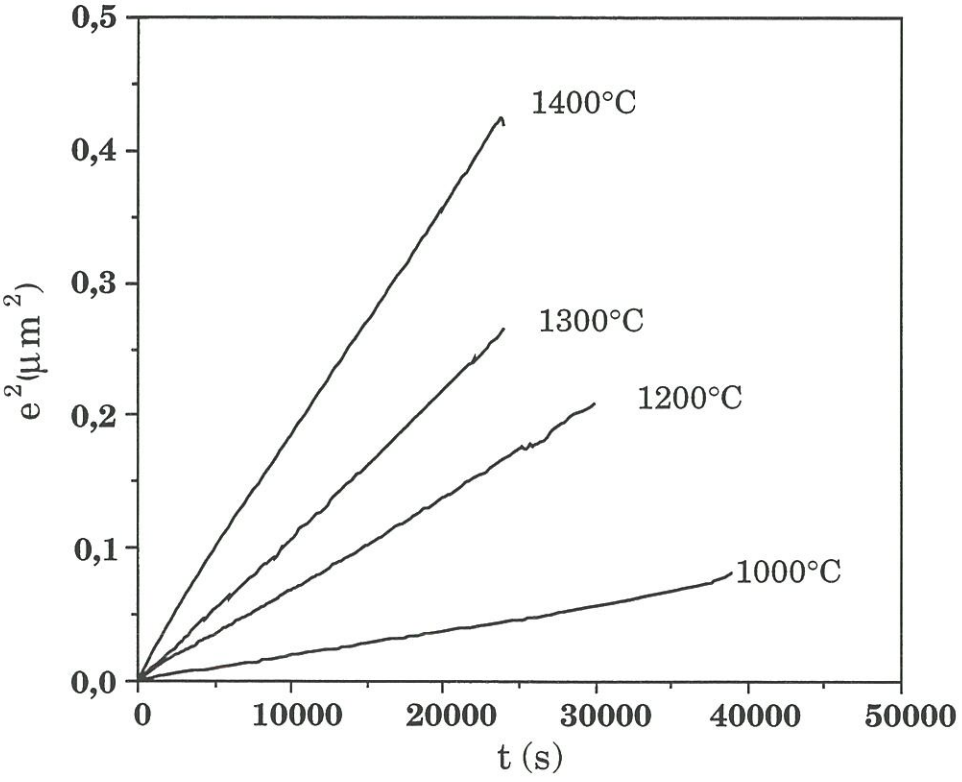


Fig. 20: Variations of the square of silica thickness versus time between 1000°C and 1400°C during oxidation under flowing dry oxygen (P=100 kPa)

The variations of e^2 as a function of time, obey a linear law (fig. 20), a feature suggesting that the oxidation kinetics are diffusion-controlled, as it has already been observed for silicon and silicon carbide materials [41-44] as well as for Si-C-O and Si-C-N-O fibers [45-47]. The silica thickness variations with time can be expressed by :

$$e^2 = e_o^2 - k_T.t \qquad (3)$$

where e_o is the initial thickness of the oxide and k_T is the kinetics constant (table VI).

T (°C)	1000	1200	1300	1400
Kd ($\mu m^2.s^{-1}$)	$1.96.10^{-6}$	$6.91.10^{-6}$	$1.11.10^{-5}$	$1.74.10^{-5}$

Table VI : Parabolic constant values (Kd) for various oxidation testing temperatures.

$k_{(T)}$ values, plotted in a Arrhenius diagram (fig. 21) are observed to obey a linear law :

$$\ln k_T = \ln k_0 T - \frac{Ea}{RT} \qquad (4)$$

where k_0T is the pre-exponential constant, Ea the apparent activation energy and R the perfect gas constant.

IV. 6. 2. - Morphology of the oxidized filaments

SEM micrographs of the failure surface of oxidized fibers are shown in fig. 22. The filaments are coated with a smooth and continuous oxide sheat whose thickness is constant along their periphery. The thickness of the oxide sheat, has been measured for T_0=1000 and 1400 °C from the SEM micrographs, and are reported in table VII. These values correlate rather well with those calculated from TGA.

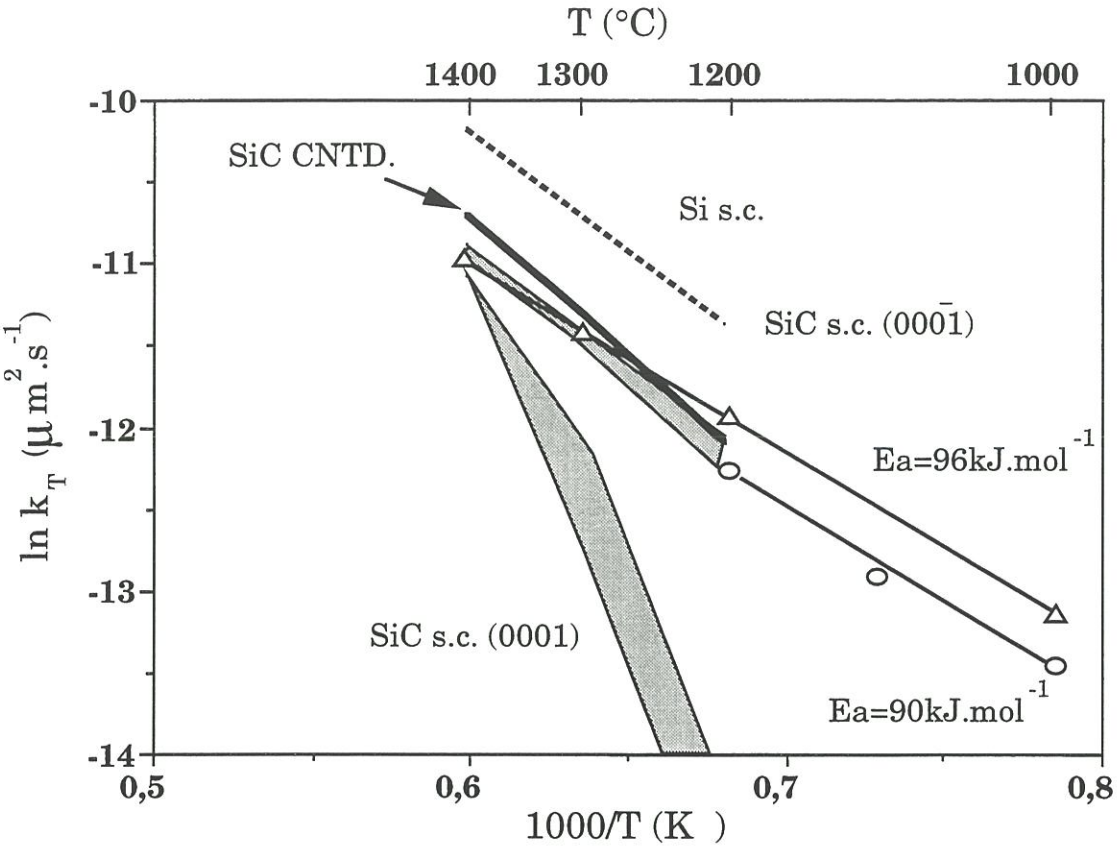


Fig. 21: Thermal variations of the oxidation parabolic rate constants for different SiC-based materials: (○) oxygen-cured fibers [44], (△) EB-cured fibers (present work), (--) silicon single crystal, (▢) SiC single crystal,(—) polycrystalline SiC crystal (CNTD) [11]

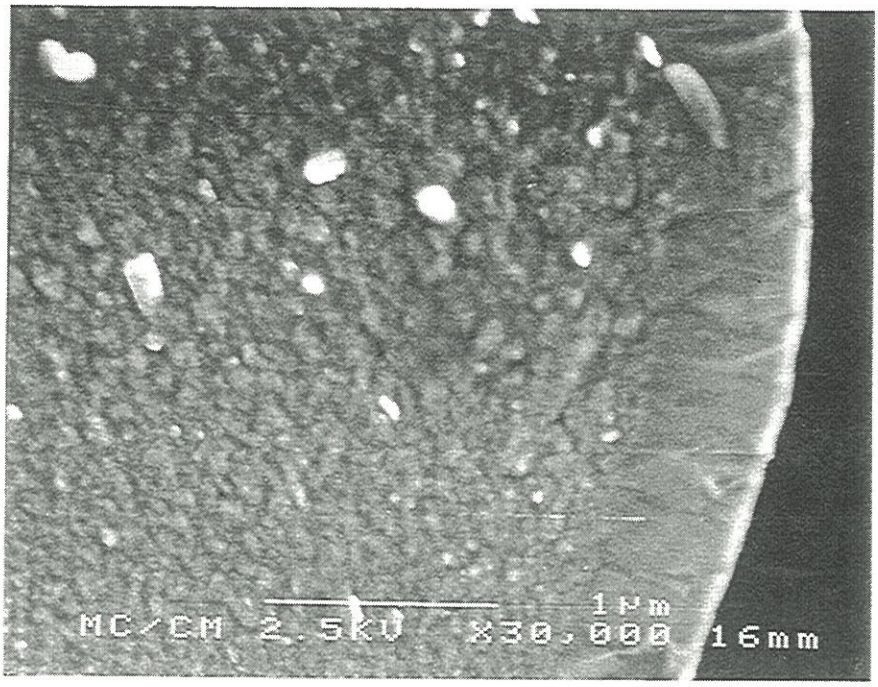


Fig. 22: SEM micrograph of the failure surface of an oxidized fiber (7h at 1400°C) in pure oxygen (100 kPa).

Oxidation treatment	11h (1000°C)	7h (1400°C)
Calculated silica layer thickness (μm)	0.29	0.65
Measured (SEM) silica layer thickness (μm)	0.25	0.63

Table VII : Validation of the calculation silica thickness from the $\Delta m/m_0$ values at 1000 and 1400°C.

V - DISCUSSION

V. 1. - Preparation of the green fibers

Despite its high ceramic yield (67.4 %) the as-received PCS precursor has two drawbacks : (i) its relativity high oxygen content (≈ 2 at. % after pyrolysis at 950°C) and (ii) it was unsuitable for the spinning process because of its too high softening temperature. The oxygen present in the polymer as siloxane functions cannot be eliminated at T< 1200°C and is fully converted into a silicon-oxycarbide ceramic owing to the well known strength of the Si-O bond. Whatever the processing conditions, the oxygen content of the present PCS-based fibers could not be lowered below 2 at % (for T ≤ 1200°C) and thus, the priority in the filaments processing was to avoid any additional oxygen contamination.

The high molecular weight species are responsible for the high viscosity and the high softening temperature of the as-received polymer (270-280°C). The lowest mass species induce a gas evolution as the spinning temperature of the precursor is raised (300-310°C). The molecular weight adjustment removes the highest (the major part, i.e. 50 wt.%) and the lowest (only few wt.%) molecular weight species. The average molecular weight and the weight dispersion are both reduced. Nevertheless, the elimination of the highest mass species results in a decrease of the ceramic yield (55.3 % vs 67.4 % for the untreated PCS, at 950°C).

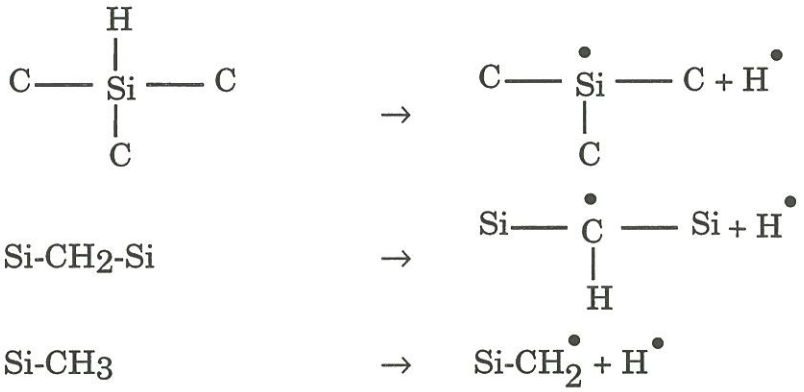
The oxygen content in the pyrolytic residues is not significantly changed after the molecular adjustment and the C/Si ratio is still equal to 1.51. The viscosity and the softening temperature of the treated precursor are both reduced and green filaments with very small and regular diameter have been spun at 285°C(ceramic

fibers with diameter as low as 10 μm have been obtained). Finally, oxygen was not introduced in noticeable amounts during the spinning process.

V. 2. - Curing of the green fibers

As expected, the 1000 Mrad irradiation treatment is an efficient curing method, since the melting of the filament does not occur during the subsequent organic-ceramic transformation. Furthermore, the ceramic yield (after pyrolysis at 950°C) is significantly increased after irradiation (84 % vs 55.3 % for the uncured PCS). These features are consistent with the occurrence of a cross linking of the polymeric structure into a three-dimensional framework. The cross linking of PCS by EB irradiation has been previously studied by Okamura et al. [26] and Segushi [27]. It has been shown that the irradiation of PCS results in the formation of free radicals, hydrogen and methane. In the present work, hydrogen was also observed to be formed during the irradiation (analysis of the gases in the irradiated containers). It is generally admitted that the bonding between free radicals, during the free radical decaying, results in the cross linking of the precursor polymer chains and the formation of gas species. Furthermore, it has been found that the free-radicals concentration decreases when the treated fibers are annealed at 120-240°C [26].

The detailed mechanism of the curing process is still not well known because of the complexity of the PCS structure. On the basis of the IR spectra of the uncured and cured PCS, the curing mechanism can be described as follows. First, the breaking of Si-H and C-H bonds leading to the formation of free radicals such as :



as well as possibly breaking of the Si-C bonds such as :

corresponding to the decrease of the Si-CH_3 and Si-H absorption bands. Then the combination of the free radicals mainly leads to the formation of Si-CH_2-Si bonds (as shown by the relative increase of the 1020 cm^{-1} band due to CH_2 wagging of Si-CH_2-Si) and gas species such as hydrogen (detected in the present work) and to a lesser extent methane [26]. Bonding between free radicals might also create unusual bonds in the PCS, such as Si-Si or C-C since two bands appear after curing which could be assigned to the $\delta(CH_2)$ (at 1450 cm^{-1}) and ν(Si-Si) (at 450 cm^{-1}) vibrations.

The cured filaments, appear to be sensitive to oxidation, as already mentioned by Okamura [26, 48]. The Si-O-Si absorption band (at 3500 cm^{-1}) is observed to be stronger for the cured fibers than that for the uncured fibers. It has been shown that a small amount of free radicals is still present in the bulk of the fiber after irradiation at room temperature [26]. Thus, the increase of the Si-O-Si band might be related to the oxidation of the radicals which did not contribute to the cross linking. Oxygen is thought to have been introduced during the preparation of the samples for the FTIR analysis (since the oxygen content of the pyrolysis residues is not significantly increased in the case of the cured filaments).

It is worthy of note that the IR absorption spectrum of the irradiated PCS fibers is somewhat different from those of similar materials reported by other authors [27,48]. In the present work, the intensity of the absorption band relative to the wagging of CH_2 in Si-CH_2-Si is significantly reduced after irradiation as compared to that of the C-H streching for the aliphatic groups (2800-3000 cm^{-1}). Thus, the polymeric framework itself might be affected by the irradiation process. The irradiation dose may have locally exceeded 1000 Mrad, however, the properties of the cured fibers are not altered (the ceramic yield at 950 °C is rather high (84 %) and no fusion of the filaments was observed).

V. 3. - The organic-inorganic conversion

On the basis of the results reported in section IV, the organometallic-mineral transformation of both uncured and cured PCS filament can be discussed as follows :

For 300<Tp<450°C

The first important weight loss (i.e. 30 wt. %) at 300 < Tp < 400°C is observed for the green filaments (30 %) is assigned to the evolution of oligomers condensed in the cold parts of the pyrolysis apparatus. No light gaseous species are detected in the gas phase, indicating that no chemical reactions occur within that temperature range. For the cured filaments, no significant weight loss is observed up to 500°C in opposition to what has been reported for the oxygen-cured fibers [39] (4 % wt. loss). This very low weight loss (almost nil for EB-cured fibers) with respect to that of uncured PCS, indicates that the curing process is effective.

As a matter of fact, the polymeric chains are converted into a three-dimensional framework as already discussed. The release of oligomers is more difficult and even impossible for the EBcured fibers, since the cross linking is almost totally achieved (no more Si-H bonds are observed on the IR spectra (fig. 2)). For the oxygen-cured fibers, the slight weight loss might be due to insufficient cross linking (which would induce an oligomers evolution) or to an evolution of H_2O from the precursor, resulting from the oxidation of Si-H bonds according to the reaction :

$$2\ \text{Si-H} + O_2 \rightarrow \text{Si-O-Si} + H_2O$$

For 450 < Tp < 950°C

A second weight loss is observed beyond ≈500°C for the uncured PCS which is assigned to the organic-inorganic transformation as already reported by several authors [39, 30-31, 33]. For the EB-cured fibers, no weight loss is observed until Tp ≈ 550°C (the ceramic yield at 950°C being 84 %). At the beginning of the conversion process a thermal cross-linking is supposed to further occur which would correspond to the weight loss observed in the 480-550°C temperature range. The occurrence of

this thermal postcuring is supported by the IR absorption spectra recorded for the uncured PCS pyrolyzed at 600°C (fig. 4).

The decrease of the intensity of both ν(Si-H) and δ(Si-CH_3) bands (respectively 2100 and 1250 cm^{-1}) and the intensity increase of the Si-CH_2-Si bands ($\delta(CH_2)$ at 1355 cm^{-1} and $\omega(CH_2)$ at 1040 cm^{-1} correspond to the condensation of PCS chains with dehydrogenation, according to the following equation :

$$Si\text{-}CH_3 + Si\text{-}H \rightarrow Si\text{-}CH_2\text{-}Si + H_2$$

Conversely, during that stage (up to ≈ 550°C) no weight loss is observed for the cured fibers. Such condensation mechanism is not expected to occur, since the cross linking has been almost fully achieved during the EB treatment.

At higher temperature (i.e. for 500 < Tp < 950°C), the thermal decomposition of the side chains takes place : the remaining Si-H and Si-CH_3 bonds are broken as well as the C-H bonds of the Si-CH_2-Si polymeric chains. An evolution of hydrogen and hydrocarbon gas (mainly methane) is thus observed. During this step no difference is expected between the uncured and EB-cured filaments, since the cross linking process is supposed to be actually totally achieved, by thermal curing for the former and EB curing for the latter. Indeed, the gas emission during the pyrolysis is actually very similar for both materials. First, a methane evolution is detected from 450 to 500°C with a maximum at 650°C which is due to the rupture of Si-CH_3 bonds. Second, an evolution of hydrogen is also observed from 500-550°C with a maximum at 700°C, corresponding to the scission of the C-H bonds .

At Tp = 900°C, the absorption band due to Si-CH_2-Si has almost vanished and a new peak appears at 815 cm^{-1}, assigned to Si-C bonds in silicon carbide (fig. 4). An hydrogen formation is still detected for Tp = 850°C, though the conversion of the PCS into an inorganic solid is nearly fully achieved. The pyrolytic material is amorphous at the end of the organometallic/mineral transformation of the PCS. Its chemical formula is almost the same whether the PCS filaments have been EB-cured or not, indicating that the curing and the pyrolysis were achieved under anaerobic conditions and the EB-curing has no effect on the C/Si atomic ratio in the resulting ceramic material. The chemical analysis (tables III and IV) show that the pyrolytic residue consist mainly of SiC, free carbon and trace amount of silicon oxycarbide SiO_xC_y. Furthermore, it is thought that it also contains a small amount

of hydrogen up to 1200°C which is bonded to the free carbon atoms as established by other authors [34-35].

V. 4. - Thermal stability of the fibers

V. 4.1. - Thermal behaviour of the fibers under inert atmosphere

V. 4.1.1. - Chemical changes

The chemical composition of the core of the filaments does not vary significantly for Tp ranging from 900 to 1600°C under argon and to 1750°C under nitrogen (Table IV). However, some residual hydrogen is thought to be released and responsible for a small diameter shrinkage and an increase of the density of the filaments. The high thermal stability of the core of the Si-C fibers, with respect to their oxygen-cured counterparts (as assessed by the TGA analyses) is related to the absence of significant amount of oxycarbide phase (observed to occur with an evolution of SiO and CO beyond ≈ 1100°C, for the Si-C-O fibers) [21].

The fiber consists mainly (i.e. neglecting the small amount of silicon oxycarbide) of a mixture of SiC and free carbon. From the Si-C phase diagram, it is thus expected to be chemically stable up to the decomposition temperature of SiC (reported to occur at ≈2500°C). However, the fact that it still contains ≈2.3 O at. % (as SiO_xC_y) should result in some SiO and CO gas evolution at high temperature.

The concentration profiles, recorded from the surface of the fiber along a radial direction, shows that a thin carbon layer appears beyond Tp = 1400°C and keeps on growing as the temperature and the annealing time are raised, whatever the nature of the atmosphere (fig. 7). This layer is supposed to result from the decomposition of the SiC nanocrystals near the surface (although the decomposition of bulk SiC is reported to occur at a much higher temperature) and/or an active oxidation phenomenon of silicon carbide, due to residual oxygen in the atmosphere. The silicon monoxide is condensed on the cool parts of the furnace. It gives a mixture of Si and SiO_2 or reacts with the graphite crucible according to the following equation :

$$SiO_{(g)} + 2C_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)} + CO_{(g)}$$

Thus silicon monoxide would not reach its equilibrium pressure in the gas phase.

When annealed under nitrogen at Tp = 1600°C, the AES profile shows a small amount of nitrogen in a 100 nm thick zone near the fiber surface, in addition to the carbon layer previously mentioned. These features correlate with the occurrence of nitridization of the fiber at high temperatures as already been reported for Si-C-O fibers when treated under a high nitrogen pressure [49].

V. 4.1.2. - Microstructural changes

The fibers resulting from the pyrolysis of the EB-cured PCS fibers remain amorphous up to about 1000°C whatever the nature of the atmosphere. For Tp = 1200°C, the Debye-Scherrer pattern exhibits three broad peaks, corresponding to β-SiC showing that the amorphous material is undergoing crystallization. The SiC crystal size, as measured from TEM dark field images or calculated from the Scherrer equation is equal to about 2-3 nm. As previously mentioned, the fiber also contains free carbon. In the fibers containing a high oxygen percentage, free carbon was present as isolated BSU in the amorphous silicon oxycarbide phase [17-18, 37]. Conversely, in the present EB-cured fibers, because of the very low amount of the SiO_xC_y phase, free carbon is present between the SiC crystals as wrinkled aromatic layers. When heat treated at higher temperatures, (Tp = 1400 and Tp = 1600°C) it clearly appears that the thermal stability of the fiber microstructure is much higher in terms of grain growth rate of the SiC nanocrystals and organization state of the carbon phase. Thus as Tp is raised, the SiC grains slowly grow up to a mean size of 6 - 8 nm at Tp = 1600°C (tp = 15 min.) and 10 nm at Tp = 1750°C (tp = 1 h). By comparison, under such conditions, the Si-C-O fibers are totally decomposed with SiC crystals as large as several μm.

V. 5 - Mechanical behaviour

V. 5. 1. - At room temperature

As shown in fig. 13 the mechanical properties at ambient of the fibers depend on the temperature (Tp) at which they have been prepared, their oxygen content and the nature of the pyrolysis atmosphere (Ar or N_2).

Young's modulus E and failure strength σ^R first increase as Tp is raised from 850 to 1200°C for the O_2-cured fibers and up to 1400°C for the EB-cured fibers. These features correlate with the increase of density associated to the evolution of hydrogen.

Conversely, beyond 1200°C, the amorphous silicon oxycarbide phase is no longer stable. It decomposes with an evolution of CO and SiO, yielding a porous Si-C residue. As a result, a large decrease of both E and σ^R is observed for the O_2-cured fibers. The EB/O_2-fiber (oxygen content : 9 at. %) is slightly more heat-resistant than the O_2-cured fiber. The oxycarbide phase is probably not present in a sufficient amount in that fiber to induce a drop in the mechanical properties for Tp = 1400°C. Nevertheless, σ^R is almost nil when the fibers are treated at 1600°C under oxygen. These features suggest that a 9 at.% oxygen concentration is to large to preserve the fiber microstructure for Tp > 1400°C.

The stiffness at ambient of the EB-cured fibers increases as Tp is raised up to ≈1400°C and slowly decreases beyond this value. The Young's modulus is high with respect to the Si-C-O fibers (E = 250 GPa instead of 130 GPa for Tp = 1400°C) and correlates with the fact that (i) the fiber is richer in crystalline SiC phase (a stiff phase) than its oxygen-cured counter part and (ii) there is almost no SiO_xC_y phase (a compliant phase) in the fiber. In a similar manner, the failure strength at ambient increases as Tp is raised and is still high at 1400°C.

Despite the small amount of oxygen, a decomposition takes place at the fiber surface, resulting in the evolution of volatile products (assumed to be CO and SiO) and the formation of a silicon-depleted layer (as previously discussed). This layer is thought to induce the formation of external flaws explaining the decrease of σ^R.

When the fibers are annealed under a nitrogen atmosphere, the tensile strength does not decrease until Tp = 1600°C. This feature might correlate with the occurrence of a nitridization at high temperatures. Jaskowiack showed in a similar

manner that thermal treatment of Si-C-O fibers at 1600°C in high pressures of N_2 are more effective in reducing weight loss, crystal growth with less strength loss than a similar treatment under pressures of argon [49]. A possible explanation is the formation of a protective SiCN(O) phase at the surface of the fibers. This nitridized layer may then seal off surface porosity and reduce further decomposition thus resulting in a greater strength retention.

The surface decomposition and the β-SiC grain growth are thought to be responsible for tensile strength decrease observed for Tp = 1750°C. However, the strength retention is still much higher than for the Si-C-O fibers which are completely decomposed beyond 1500-1600°C.

V. 5. 2 - At high temperature

V. 5. 2. 1 - Creep tests

The relations between the creep behaviour and the microstructure of the fiber are difficult to quantify, especially when a complex change in microstruture takes place during the creep test [50]. Nevertheless, the creep of the fiber exhibits two main features :

(i) The creep rate of the Si-C-O fiber is much more higher than for the EB-cured fiber. This difference in creep behaviour can be assigned to their different microstructures. The EB-cured fiber only contains well crystallized SiC and free carbon phases (which are creep resistant, even at high temperature) whereas the Si-C-O fiber mainly consists of amorphous SiO_xC_y phase which is thought to be very compliant and highly sensitive to creep at high temperatures.

(ii) The EB-cured fiber is also more creep resistant in terms of time to failure than its oxygen-cured counterparts. It is obvious that under the test conditions (1300°C; argon), the microstructure of the Si-C-O fiber is unstable, resulting in a weight loss, a SiC grain growth and thus, a decrease in its mechanical properties. On the other hand, after an annealing treatment at 1400°C under argon, the EB-cured fiber is stable at the creep test temperature from chemical and microstructural points of view.

V. 5. 2. 2 - Tensile tests

Mechanical tests performed at high temperatures in air, combine the three distinct effects : (i) the physical and mechanical properties (stiffness decrease, thermal expansion, creep, ...), (ii) the effect of the thermal stability of the fibers (microstructure and chemical changes) and (iii) the effect of oxidation resistance. The results of the short term tensile tests in air (fig. 15) suggest that the effect of oxidation (except near the surface) as well as that of thermal degradation, which are expected to be time dependent, are not very pronounced under the test conditions.

The tensile strength of the EB-cured filaments (annealed 15 min at 1600°C under nitrogen) remains constant up to 1400°C whereas that of standard Nicalon fibers decreases regularly from ambient to 1400°C.

As already mentioned for the creep tests, a possible explanation for this behaviour is the difference in microstructure of the fibers. However, at 1200°C the strength of the two fibers are similar owing to the higher strength of the Nicalon fiber at ambient.

V. 6. - Electrical conductivity

The electrical conductivity (σ) dramatically increases when Tp is raised from Tp = 1000 to 1200°C and then more slowly for 1200 < Tp < 1600°C. Furthermore, the electrical behaviour of the fibers is that of a semi-conducting material, except for the highest Tp values where it tends towards that of a semi-metal (e.g. the electrical conductivity becomes high and almost independent on the measurement temperature for Tp = 1600°C).

These features suggest two conduction mechanisms which are successively predominant as Tp is raised (for 1000 < Tp < 1200°C and 1200 < Tp < 1600°C) and depend on the fiber microstructure.

On the basis of the evolution of the fiber microstructure with Tp, the electrical behaviour can be discussed as follows :

For 1000 < Tp < 1200°C

For Tp=1000°C, the low electrical conductivity and the typical semi-conducting behaviour of the fiber might be related to the rather poor crystallization state of the free carbon as well as the possible presence of residual hydrogen [34-35]. When Tp is raised to 1200°C, both an evolution of hydrogen and an organization of free carbon occurs with consequently a fast increase of σ at a given measuring temperature and a decrease of the activation energy. Such features have also been reported for coals [40, 51].

For 1200 < Tp < 1600°C

The change observed in the conductivity and its temperature dependence are obviously related to the microstructural change, i.e. the growth of the β-SiC nanocrystals and the organization of the carbon phase. The increase in size of the carbon layer stacks and the formation of a continuous network ordering might give rise to a percolation effect.

The carbon-rich layer observed on the fibers pyrolyzed at Tp = 1600°C has not a significant effect on the electrical behaviour, since the removal of this layer by oxidation neither changes markedly the conductivity level nor the activation energy. The carbon resulting from the fiber surface degradation may not be dense and/or organized enough to play a great part in the electrical behaviour of the fiber.

V. 7. - Oxidation in dry oxygen

The oxidation of Si-based materials including SiC has been studied by many authors [9-11, 41-47]. The good oxidation resistance is due to the formation of a protective silica layer which limits further oxidation. Kinetics of growth of the oxide layer obey a parabolic law suggesting that the oxidation is controlled by a diffusion phenomenon. This mechanism involves the transport of molecular oxygen by permeation across the growing oxide film [41]. The activation energies range from 80 to 500 kJ/mol the dispersion being related to the nature of the materials (powders, single crystals, polycrystalline materials such as CVD, sintered SiC).

Warren et al. [44], Clark et al. [45] and more recently Filipuzzi et al. [46] have investigated the oxidation of oxygen-cured fibers[4] in air or dry oxygen by TGA. For 800°C<T<1200°C passive oxidation takes place with formation of amorphous or crystallized SiO_2. Furthermore, the activation energy values are lower (70-80 kJ) for the Si-C-O fibers than those reported for pure SiC. A possible explanation could be the presence of hydrogen in the silica (coming from the bulk of the fiber) and/or micropores in the oxide film. Above 1200°C, the kinetics of oxidation of the fibers no longer obey a parabolic law owing to the thermal metastability of the SiO_xC_y phase.

The microstructure and the chemical composition of the Si-C fiber studied in the present work are different : on the one hand, the oxygen content is much lower and does not contribute significantly to the formation of silica, on the other hand, the free carbon phase surrounds β-SiC nanocrystals, whereas in the Si-O-C fiber, discrete carbon BSU are dispersed within the oxycarbide phase. Thus, the free carbon might be much more accessible to oxygen and might lead to the formation of a non-protective oxide layer and as a consequence, could enhance dramatically the oxidation kinetics.

In the oxidation mechanism of the fiber, two opposite gas fluxes diffuse through the silica layer : (i) the oxygen flux from the outer surface to the fiber/oxide interface and (ii) the carbon oxides flux (CO or/and CO_2) in the opposite direction. Furthermore, hydrogen is present in very small amounts (the fibers were heat-treated at 1400°C before the oxidation tests) and may lead to limited H_2 or H_2O fluxes through the oxide layer. As already mentioned, the molecular oxygen permeation through the growing silica is thought to be the controlling mechanism in the oxidation of the fiber. The diffusion of the carbon oxide species as a rate controlling step has been ruled out since Zheng et al. showed that such molecules diffuse readily through silica [52]. Furthermore, water vapour in small amounts is known to enhance SiC oxidation [53]. Though it seems unlikely that the diffusion of H_2/H_2O species produced from residual hydrogen in the fiber may control the oxidation of the fibers. The hydrogen concentration within the fiber is thought to be too low to play an important part in the oxidation of the filaments.

The morphology of the silica layer is also an important parameter in the oxidation kinetics. The surface of the oxide film remains smooth and crack-free whatever the testing temperature (fig. 22). The thickness of the silica is constant

[4] Nicalon NL 202 from Nippon Carbon Japan.

along the periphery of the fiber showing that the oxidation was not locally favoured by flaws (bubbles, microcracks within the silica layer) or by any inhomogeneity in the chemical composition of the fiber which would have favoured the oxygen diffusion and thus, the oxidation.

A crystallization of the oxide layer is also observed. The silica formed at 1000°C is totally amorphous. It starts to crystallize beyond 1200°C and mainly consists of α-cristobalite at 1400°C. This phenomenon apparently does not lead to any damage in the oxide film (as observed by SEM) despite the occurrence of a volume change and a viscosity loss during the glass-cristobalite transformation.

Furthermore, the growth of the silica also leads to an increase of the oxidized filament volume. The ratio of product to reactant volumes (Δ) is equal to 1.58. When $\Delta > 1$ the oxide layer has the capability of covering the substrate in a continuous manner but a high Δ value would induce mechanical stresses and thus form cracks within the silica or at the interface oxide/substrate. Such phenomenon has not been observed. The crystallized silica layer is thought to be viscous enough at high temperatures, to release the mechanical stresses and thus, to cover the ceramic in a continuous manner even at 1400°C, for low thickness values ($e < 1$ μm).

On the basis of the previous discussion, the oxidation kinetics data can be discussed as follows.

As shown in section 3, kinetics of growth (k_T) of the silica layer on EB-cured filaments in dry oxygen obey a parabolic law in the temperature range 1000 - 1400°C for $e \leq 0.7$ μm. The parabolic rate constant values are very similar to those obtained for the oxygen-cured fiber within the range 1000 - 1200°C. Nevertheless, in the present study, k_T value is observed to be slightly higher than that for the Si-C-O fiber for $T < 1200$°C. On the other hand, the parabolic growth law is still obeyed up to 1400°C for the EB-cured fiber whereas it is no longer valid beyond 1200°C for the Si-C-O Nicalon fiber [46]. This feature is probably related to the higher thermal stability of the EB-cured fibers. The well known decomposition / crystallization process occurring for the high oxygen content fibers may influence the oxidation kinetics. As an example, the thickness of the silica formed at 1400°C for $t = 7$ h is significantly lower for the EB-cured fiber than that for the Si-C-O fiber for $t = 10$ h (0.65 μm versus 3 μm). The complex degradation which takes place in the latter is thought to enhance the oxygen diffusion through the oxide layer.

As already observed for various Si-based materials, the oxidation kinetics under dry oxygen is thermally activated as shown in an Arrhenius plot (fig. 21). Furthermore, the variations of $\ln k_D$ versus 1/T are observed to be linear within the whole studied temperature range. The value of the apparent activation energy is 96 $kJ.mol^{-1}$ which is quite similar to that for the Si-C-O fibers (90 $kJ.mol^{-1}$) [46] and, slightly lower than that reported for pure silicon (119 kJ [41]).

This similarity of the activation energies strongly suggest that the oxidation of the EB-cured fibers within the temperature range 1000 - 1400°C is controlled by the same mechanism as for SiC or silicon which is the permeation of molecular oxygen across the growing oxide film. As a matter of fact, the activation energy reported for the diffusivity of oxygen through fused silica is 113 $kJ.mol^{-1}$ [54]. Nevertheless, k_T values are higher at a given temperature and Ea values are much lower for SiC fibers than those previously reported for pure polycrystalline SiC (150-300 kJ/mol). The oxidation of such materials is complicated compared to that of single-crystal or pure silicon because of the presence of sintering aids and the propensity for crystallization of the oxide film. Costello and Tressler reported Ea values as low as 120 kJ/mol for the oxidation of the (0001) Si face in a SiC single crystal and 140 kJ/mol for thermally deposited SiC (CNTD) [43]. This oxidation behaviour is very similar to that observed for the SiC based-fibers and might be related to the low level of impurities present in the material (neglecting oxygen free carbon).

VI - CONCLUSION

Model SiC-based fibers with a low oxygen content (2 - 3 at. %) have been prepared by means of an irradiation curing process.

The curing mechanism involves the formation and condensation of free radicals leading to Si-CH2-Si and to a less extent Si-Si and C-C bridges between polymeric chains and to an evolution of hydrogen . A significant weight loss is observed during the pyrolysis of the cured-fibers corresponding to the organic/mineral transformation with a gas evolution (mainly H_2 and CH_4). The ceramic yield of the cured-fibers is much higher than that for the uncured PCS (84% versus 56%) since no oligomer evolution occurs after cross-linking caused by irradiation. The chemical composition of the resulting ceramic fibers is close to that of PCS pyrolytic residues.

Ceramic fibers prepared from PCS according to a spinning-curing-pyrolysis procedure exhibit much better properties at high temperatures when the oxygen-curing step is replaced by an EB-curing under an inert atmosphere. The fibers which only contain a small amount of SiO_xC_y phase, are chemically stable at high temperatures under an inert atmosphere (with no significant weight loss and gas evolution). They consist of a mixture of SiC (about 5 nm size) and free carbon. This carbon is present as turbostratic stacks of wrinkled layers and is better organized than that in oxygen-cured fibers. Its presence between the SiC nanocrystals is thought to be responsible for the relatively good thermal stability of the microstructure (the carbon phase at the SiC grain boundary preventing an excessive crystal growth).

The SiC fibers exhibit better mechanical properties than their Si-O-C counterparts in terms of tensile strength at ambient after annealing but also at high temperatures in terms of tensile strength and creep resistance.

Owing to their improved thermal stability, the oxidation parabolic kinetic law is still obeyed up to 1400°C (in other words the silica layer is still protective), whereas this is no longer true for the Si-C-O fiber beyond 1200°C.

Acknowledgements

This work has been supported through a grant given by CNRS and SEP. The authors thank R. Bodet for his assistance in the creep tests.

REFERENCES

[1] D. J. JOHNSON, "Carbon fibres : manufacture, properties, structure and applications", Introduction to carbon science (H. Marsh ed.), pp 197-228, Butterworths & Co, London, 1989.

[2] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, K. SUGIHARA, I. L. SPAIN and H. A. GOLBERG, "High temperature properties" in "Graphite Fibers and Filaments", M. Cardona ed., Springer Verlag, London,(1988) pp 230-243.

[3] F. LAMOUROUX, X. BOURRAT, R; NASLAIN and J. SEVELY, "Structure/oxidation relationship in the carbonasceous constituents of 2D-C/Pyc/SiC composites", to be published in J. Am. Ceram. Soc..

[4] A.K. DHINGRA, "Alumina Fibre F.P.", Phil. Trans. R. Soc. London A294 (1980) 411.

[5] D.B. MARSHALL, F.F. LANGE and P.D. MORGAN, "High Strength Zirconia Fibers", J. Am. Ceram. Soc., **70** [8] (1987) C187-C188.

[6] D.J. PYSHER, K.C. GORETTA, R.S. HODDER Jr and R.E. TRESSLER, "Strength of Ceramic Fibers at Elevated Temperature", J. Am. Ceram. Soc., **72** [2] (1989) 284-288.

[7] D. J. PYSHER and R. E. TRESSLER, "Creep Rupture Studies of two Alumina-Based Ceramic Fibres" J. Mater. Sci., **27** (1992) 423-428.

[8] G. S. CORMAN, "High Temperature Creep of Some Single Crystal Oxides", Ceram.Eng. Sci. Proc., **12** (1991) 1745.

[9] G. ERVIN, "Oxidation Behaviour of Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc. **41** [9] (1958) 347-52.

[10] P. J. JORGENSEN, M. E. WADSWORTH and I. B. CUTLER, "Oxidation of Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc. **42** [12] (1959) 613-16.

[11] S. C. SINGHAL, "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed SiC", J. Mater. Sci. **11** (1976) 1246-53.`

[12] J. A. DI CARLO," Creep of Chemically Vapour Deposited SiC Fibers", J. Mat. Sci., **21** (1986), 217-224.

[13] E. LARA-CURZIO and S.S. STERNSTEIN,"Thermoelastic Analysis of Composite CVD SiC Fibers", Comp. Sci. & Tech., **46** (1993) 265-275.

[14] S. YAJIMA, J. HAYASHI and M. OMORI, "Continuous Silicon Carbide Fibers of High Tensile Strength", Chem. Letters, (1975) 931-934.

[15] S. YAJIMA, K. OKAMURA and J. HAYASHI, "Structural Analysis in Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength", Chem. Letters, (1975) 1209-1212.

[16] T. YAMAMURA, T. ISHIRKAWA, M. SHIBUYA et al., J. Mater. Sci., **23** (1988) 2589.

[17] C. LAFFON, A. M. FLANCK, P. LAGARDE, M. LARIDJANI, R. HAGEGE, P. OLRY, J. COTTERET, J. DIXMIER, J. L. MIQUEL, H. HAMMEL, A. P. LEGRAND, "Study of Nicalon-based Ceramic Fibres and Powders by EXAFS Spectrometry, X-ray Diffractometry and some Additional Methods", J. Mater. Sci., **24** (1989) 1503-1512.

[18] L. PORTE and A. SARTRE, "Evidence for a Silicon Oxycarbide Phase in the Nicalon Silicon Carbide Fibre", J. Mat. Sci. **24** (1989) 271-75.

[19] T. MAH, N. LECHT, D.E. Mc CULLUM, J.R. HOENIGMAN, H.M. KIM, A.P. KATZ and H.A. LIPSITT, "Thermal Stability of SiC Fibers (Nicalon)"J. Mater. Sci., **19** (1984) 1191-1201.

[20] T.J. CLARK, R.M. ARONS, I.B. STAMATOFF and J. RABE, "Thermal Degradation of Nicalon SiC Fibers", Ceram. Eng. Sci. Proc., **6** [7-8] (1985) 576-587.

[21] S. M. JOHNSON, R. D. BRITTAIN, R. H. LAMOREAUX and D. J. ROWCLIFFE, "Degradation Mechanisms of Silicon Carbide Fibers", J. Am. Ceram. Soc., 71 [3] (1988) C132-C135.

[22] T. SHIMOO, H. CHEN and K. OKAMURA, (Pyrolysis of Si-C-O Fibres (Nicalon) at Temperature from 1473 K to 1673 K", J. Ceram. Soc. of Japan, int. Ed., **100** (1991) 48-52.

[23] T.J. CLARK, M. JAFFE, J.R. and N.R. LANGLEY, "Thermal Stability Characterization of SiC Ceramic Fibers : I, Mechanical Property and Chemical Structure Effects", Ceram. Eng. and. Sci. Proc., **7** [7-8] (1986) 901-913.

[24] M.H. JASKOWIAK and J.A. DI CARLO, "Pressure Effects on the Thermal Stability of Silicon Carbide Fibers", J. Am. Ceram. Soc., **72** [2] (1989) 192-197.

[25] B.A. BENDER, J.S. WALLACE and D.J. SCHRODT, "Effects of Thermochemical Treatments on the Strength and Microstructure of SiC Fibers", J. Mater. Sci. **26** (1991) 970-971.

[26] K. OKAMURA, M. SATO, T. SEGUSHI and S. KAWANISHI, "Preparation of High-Temperature strength SiC Fiber" in "Controlled Interphases in Composite Materials" (H. Ishida, ed.) (1990) 209-218, Elsevier.

[27] M. TAKEDA, Y. IMAI, H. ICHIKAWA T. ICHIKAWA, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Propreties of Low Oxygen Content SiC Fibers on High Temperature Heat Treatments", Ceram. Eng. Sci. Proc., **12** (7-8) (1991) 1007-1018.

[28] J. F. VILLENEUVE, D. MOCAER, R. PAILLER, R. NASLAIN and P. OLRY, 'Tensile Testing at High Temperatures of ex-PCS Si-C-O and ex-PCSZ Si-C-N Single Filaments", J. Mater. Sci., **28** (1993) 1227-36.

[29] R. BODET, "Comportement en fluage et évolution microstructurale de fibres issues de précurseurs organosiliciés", thesis n° 986, University of Bordeaux, 1993.

[30] Y. HASEGAWA, M. IIMURA and S. YAJIMA, "Synthesis of Continuous Silicon Fibers", Part 2 : "Conversion of Polycarbosilane Fibre into Silicon Carbide Fibers", J. Mat. Sci. **15** (1980) 720-28.

[31] Y. HASEGAWA, and O. OKAMURA, "Synthesis of Continuous Silicon Fibers", Part 3 : "Pyrolysis Process of Polycarbosilane and Structure of the Products", J. Mat. Sci. **18** (1983) 3633-3648.

[32] Y. HASEGAWA, and O. OKAMURA, "Synthesis of Continuous Silicon Fibers", Part 4 : "The Structure of Polycarbosilane as the Precursor", J. Mat. Sci. **21** (1986) 321-328.

[33] Y. HASEGAWA, "Synthesis of Continuous Silicon Fibers", Part 6 : "Pyrolysis Process of Cured Polycarbosilane Fibre and Structure of SiC Fibre", J. Mat. Sci. **24** (1989) 1177-90.

[34] C. GERARDIN, "Caractérisation par résonance magnétique nucléaire de matériaux céramiques à base de carbure ou carbonitrure de silicium obtenus par voie polymérique", thesis, University of Paris VI, 1991.

[35] C. GERARDIN, M. HENRY and F. TAUTELLE, "NMR Characterization of Silicon Carbides and Carbonitrides. A Method for Quantify the Silicon Sites and the Free Carbon Phase", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **271** (1992) 777-82.

[36] Y. SAZAKI, Y. NASHINA, M. SATO and K. OKAMURA, "Raman Study of SiC Fibers Made from Polycarbosilane", J. Mater. Sci., 22 (1987) 443-448.

[37] P. LE COUSTUMER, M. MONTHIOUX and A. OBERLIN, "Understanding Nicalon Fiber", J. Eur. Ceram. Soc., **11** (1993) 95-103

[38] E. BOUILLON, D. MOCAER, J. F. VILLENEUVE, R. PAILLER, R. NASLAIN, M. MONTHIOUX, A. OBERLIN, C. GUIMON and G. PFISTER-GUILLOUZO, "Composition-Microstructure-Property Relationships in Ceramic Monofilaments Resulting From the Pyrolysis of a Polycarbosilane Precursor at 800-1400°C", J. Mater. Sci., **26** (1991) 1517-30.

[39] E. BOUILLON, F. LANGLAIS, R. PAILLER, R. NASLAIN, J.C. SARTHOU, A. DELPUECH, C. LAFFON, P. LAGARDE, F. CRUEGE, P.V. HUONG, M. MONTHIOUX and A. OBERLIN, "Conversion Mechanisms of Polycarbosilane or into SiC-based Ceramic Material", J. Mater. Sci., **26** (1991) 1333-1345.

[40] F. CARMONA, P. DELHAES, G. KERYER and J. P. MANCEAU, Solid State Comm., **14** (1974) 1183.

[41] B. E. DEAL and A. S. GROVE, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicion", J. Appl. Phys. **36** [12] (1965) 3770-78.

[42] J. A. COSTELLO and R. E. TRESSLER, "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered α-SiC", J. Am. Ceram. Soc. **64** [6] (1981) 327-31.

[43] J. A. COSTELLO and R. E. TRESSLER, "Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics : I, in Dry Oxygen", J. Am. Ceram. Soc. **69** [9] (1986) 674-81.

[44] R. WARREN and C. H. ANDERSON, "Silicon Carbide Fibres and their Potential for Use in Composite Materials. Part II", Composites **15** [2] (1984) 101-111.

[45] T. J. CLARK, E. R. PRACK, M. I. AIDER and L. C. SAWYER, "Oxidation of SiC Ceramic Fibers", Ceram. Eng. Sci. Proc. **7** [7,8] (1986) 901-13

[46] L. FILIPUZZI and R. NASLAIN, "Oxidation Kinetics of SiC-Based Ceramic Fibers", Proc. 7th CIMTEC, Mater. Sci. Monograjers 68 Adv. Structural Inorg. Composites (P. Vincenzini, ed.), (1991) 35-46, Elsevier.

[47] D. MOCAER, G. CHOLLON, R. PAILLER, L. FILIPUZZI and R. NASLAIN, "Si-C-N Ceramics with a High Microstructural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors, Part V : Oxidation Kinetics of Model Filaments" J. Mater. Sci., **28** (1993) 3059-3068.

[48] K. OKAMURA, T. MATSUKAWA and Y. HASEGAWA, "γ-Ray Irradiation Curing on Polycarbosilane Fibers as the Precursor of SiC Fibers", J. Mater. Sci. Letters, **4** (1985) 55-57.

[49] M.H. JASKOWIAK, "Effects of High Pressure Nitrogen on the Thermal Stability of SiC Fibers" NASA Technical Memorandum 103245, 1991.

[50] N. JIA, R. BODET and R. E. TRESSLER, "Effects of Microstructural Instability on the Creep Behaviour of Si-C-O (Nicalon) Fibers in Argon", J. Am. Ceram. Soc. **76** [12] (1993) 3051-60.

[51] M.RICCI, "Carbonitrures hydrogénés obtenus par dépot chimique en phase vapeur assisté par un plasma réactif", thesis n°644, University of Bordeaux, 1991.

[52] Z. ZHENG, R. E. TRESSLER and K. E. SPEAR, 91th Annual Meeting Am. Ceram. Soc. 23-27 April 1989 Indianapolis.

[53] E.J. OPILA, "Oxidation Kinetics of Chemically Vapour-Deposited Silicon Carbide in Wet Oxygen", J. Am. Ceram. Soc., **77** [3] (1994) 730-736.

[54] F.J. NORTON, "Permeation of Gaseous Oxygen Through Vitrous Silica", Nature **171** (1961) 701.

PROJETS D'ARTICLES

THERMAL STABILITY OF A PCS-DERIVED SiC FIBER WITH A LOW OXYGEN CONTENT (HI-NICALON)

THERMAL STABILITY OF A PCS-DERIVED SiC FIBER WITH A LOW OXYGEN CONTENT (HI-NICALON)

G. CHOLLON, R. PAILLER, R. NASLAIN
Laboratoire des composites Thermostructuraux, 3, allée de La Boétie, 33600 Pessac, France.

F. LAANANI, M. MONTHIOUX
Laboratoire Marcel Mathieu, Centre Hélioparc, 2, avenue du Pdt Pierre Angot, 64000 Pau, France.

P. OLRY
Société Européenne de Propulsion, 33165 Saint Médard enJalles, France.

ABSTRACT

The oxygen free Si-C fiber (Hi-Nicalon) consits of β-SiC nanocrystals (≈ 5 nm) and stacked carbon layers (N ≈ 5), La = 2-3 nm in extension, under the form of carbon network along the fiber. This microstructure gives rise to high density, tensile strength, stiffness and electrical conductivity. With respect to Si-C-O fiber (Nicalon NL202), the Si-C fibers have a much better thermal stability owing to the absence of unstable SiO_xC_y phase. Despite its high chemical stability, it is nevertheless subject to a slight structural evolution at high temperature of both SiC and free carbon phases, starting from Tp = 1200-1400°C and improving with increasing tp and Tp. A moderate superficial decomposition is also observed beyond Tp = 1400°C, under the form of a carbon enriched layer which thickness increases as tp and Tp are raised. The strength reduction at ambient for Tp ≤ 1600°C might be caused by SiC coarsening or superficial degradation. Si-C fibers have a good oxidation resistance up to 1400°C, owing to the formation of a protective silica layer.

KEY WORDS: Si-C fiber, heat-treatment, thermal stability, microstructure, mechanical behaviour, electronic properties, oxidation

I - INTRODUCTION

Silicon carbide fibers are one of the most promising refractory fibers for CMC's for high temperature uses under oxidizing atmospheres. As a matter of fact, silicon carbide combines (i) excellent mechanical properties up to 1500°C, such as high strength, stiffness and creep resistance, because of the strength of the Si-C covalent bond and (ii) a rather good oxidation resistance, owing to the formation of a protective silica layer. SiC fibers have been first prepared by chemical vapour deposition (CVD). However, these fibers, elaborated from chemically-deposited SiC on a substrae core, are too large in diameter (100-150µm) and too stiff to be weavable and their high manufacturing cost precludes volume applications.

In 1975 a breakthrough in the SiC fibers production technology was achieved by S. Yajima et al. [1-2]. Their approach to prepare small diameter continuous fibers involved the spinning of molten polycarbosilane (PCS), the oxygen-curing of the green filaments to make them infusible and their pyrolysis conversion into SiC-based ceramic fibers [1-4]. These fibers are now sold under the tradename Nicalon[5] and they are extensively used for reinforcing polymers, metals, glass and ceramic composites. Nicalon fibers are thermodynamically unstable at high temperatures. The fiber is not composed of pure polycrystalline SiC but it consists of small β-SiC crystals (≈ 2nm), free carbon and a SiO_xC_y intergranular amorphous material [5-7]. This oxycarbide phase undergoes decomposition above 1100°C with an evolution of silicon and carbon monoxides and a SiC grain growth [8-16]. Such thermal instability results in a strength and Young's modulus degradation and limits the maximum temperature use of the Si-C-O fibers [13-16].

In order to improve the thermal stability of ceramic fibers derived from organosilicon polymers, new routes have been investigated. The first one is the introduction of heteroatoms (Ti, N, ...) in the ceramic precursor to prevent the SiC crystallization and to shift the decomposition temperature toward higher temperatures [17-22]. However, Si-C-N-O and Si-C-Ti-O fibers, although they exhibit a slightly improved thermal stability, are still thermodynamically unstable, since the oxygen curing leads, after pyrolysis, to a silicon oxycarbide (or oxycarbonitride) phase, undergoing decomposition in the 1200-1400°C temperature range.

---

[5] by Nippon Carbon, Japan.

It has been shown that a more promising route is lowering the oxygen content by mean of an oxygen-free curing process. The fibers are expected to be much more heat-resistant, owing to the well-known stability of Si-C (with C/Si(at.)≥1) binary mixtures.

SiC-based fibers (Si-C) with a low oxygen content (< 2 wt.%) were prepared by the dry spinning of a high molecular weight PCS solution and subsequent pyrolysis [23]. These fibers showed a better thermal stability than Si-C-O Nicalon fibers, i.e. a lower weight-loss and higher residual strength after heat-treatment in argon.

Si-C fibers were also prepared using a chemical vapour curing (CVC) of PCS with unsatured hydrocarbon vapours [24]. These fibers also exhibit lower weight loss, a better strength retention and a lower grain growth than their oxygen-cured counterparts.

An other original processing route for Si-C fibers has been recently proposed by Lipowitz et al. [25-28]. The melt-spun PCS fibers were oxidatively cross-linked with a mixture of NO_2 and BCl_3 and subsequently pyrolysed. Despite some SiC-grain growth and a CO evolution during pyrolysis, dense near-stoichiometric Si-C fibers containing only a few percents of boron were obtained after firing at high temperature (>1600°C) in argon, according to an approach similar to conventional sintering (boron being a well known sintering aid for SiC). The fibers have high strength (σ^R), stiffness (E) and density (close to those of pure SiC) and consist of relatively large β-SiC crystallites (30-40 nm). Limited strength and microstructural change have been observed after 12 h thermal ageing at 1800°C.

Finally ex-PCS fibers have been prepared according to an electron beam irradiation curing process. They have a very low oxygen content (<0.5 at. %) and are reported to retain excellent properties after high temperature heat treatments [29-33]. These fibers are supposed to be soon commercially available[6] as spools of continuous yarns.

The aim of the present study was to develop a better understanding of the chemical, microstructural and mechanical properties of these fibers as a function of the heat-treatment temperature (HTT).

---

[6] by Nippon Carbon, Japan.

II - EXPERIMENTAL PROCEDURE

II.1 - Materials

The experimental Si-C fibers were referred by the manufacturer[7] under the name "Hi-Nicalon". Two lots in the form of tows of approximately 250 filaments were received at different periods of time and finally a spool of continuous fibers coated with polyvinyl acetate (PVA) sizing was provided. Preliminary analysis and characterization tests of the first two lots were carried-out before starting a wider study on the third lot. Chemical analysis by EPMA and structural analysis by TEM analysis of the fibers showed no significant difference between the three lots. Conversely, the surface analysis of the first two lots revealed a rather thick (50 nm) oxygen and carbon enriched layer and a rough surface, whereas the fibers from the third one have a smooth surface and a much thinner oxygen-rich layer ($\approx$ 5 nm). No significant difference in the mechanical behaviour (σ^R, E) at ambient was noticed between the fibers. Most of the characterization tests were carried out on the third lot.

The PVA sizing of the as-received fibers was removed before analysis. Since classical desizing methods (dissolution by acetone and ethanol mixture or boiling water) failed, a short oxidizing treatment in air (3 min at 600°C) was carried-out to totally remove the organic coating.

Annealing treatments

Annealing treatments were performed at increasing HTT with a high-temperature pyrolysis equipment composed of a graphite crucible heated with a radio frequency coil. The samples were rapidly heated (30°C.min^{-1}) and maintained at a given temperature Tp (1200<Tp<2000°C) under a static high-purity argon atmosphere[8] (100 kPa) during tp (1h<tp<10h).

---

[7] by Nippon Carbon, Japan.
[8] Argon N56 from Alphagaz.

II. 2 - Characterization techniques

The morphology of the fibers was studied by SEM[9] .

Elemental analyses were performed on polished cross-sections by electron probe microanalysis (EPMA)[10] in the wave length dispersion mode (TAP crystal for Si - Kα and a multilayer PCII for C - Kα and O - Kα) with standards (SiC and SiO_2) whose compositions were assumed to be stoichiometric. It is worthy of note that hydrogen content of the samples cannot be assessed by EPMA. Chemical analysis of the as-received fiber were also investigated according to conventional procedures[11].

Auger electron spectroscopy (AES) characterization was performed with a scanning microprobe[12] equipped with an Ar^+ sputtering gun. The variations of the intensities (peak to peak mode) of the Auger electron peaks (Si-LVV ; C-KLL and O-KLL) as a function of the sputtering time were used to draw semi-quantitative composition-depth profiles from sample surface (sputtering rate reference : Ta_2O_5).

The hydrogen concentration of the fibers was assessed by Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)[13]. The samples were irradiated with an incident high energy He^+ beam (2,3 MeV) and the spectrum of the elastic recoil ions was recorded as a function of the depth of the nuclear collisions, in order to draw the quantitative hydrogen concentration-depth profile from sample surface.

The structure of the monofilaments was studied at the nanometer scale by high resolution transmission electron microscopy (TEM)[14]. The samples were embedded in an epoxy resin and cut into thin foils with an ultramicrotom. Foil were then set on copper microgrids. The TEM analyses were performed in the bright field (BF), dark field (DF), lattice fringes (LF) and selected area diffraction (SAD) modes.

The X-ray diffraction (XRD) spectra[15] (Cu-Kα) were recorded from a tow of fibers which has been successively heat-treated at Tp=1200, 1400, 1500, 1600°C for 1h and 1600°C for 10h, and from a second tow heated at 1800 and 2000°C for 1h. The axis of the tow was perpendicular to the plane defined by the incident and

---

[9] 840 S from JEOL.
[10] CAMEBAX 75 from CAMECA.
[11] Service Central d'Analyse from CNRS, Vernaison France.
[12] PHI 5905 AM from Physical Electronics.
[13] With the collaboration of H. Gueguan,, Centre D'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan, France.
[14] EM 400 from Philips.
[15] D5000 diffractometer from Siemens.

diffracted X ray beams. The apparent mean grain size (L) of the β-SiC crystalline phase present in the samples was calculated from the width (D) of the (111), (220) and (311) diffraction peaks at mid-height, according to the Scherrer equation :

$$L = K \lambda / D \cos \theta$$

where K is a constant (taken as 1), λ the Cu-Kα wave length (i.e. λ=0.154 nm) and θ the Bragg angle (θ =17.8° for β-SiC (111)).

The structural change in the pyrolysed filaments as a function of Tp was also investigated by Raman spectroscopy microanalysis (RSMA) laser source Ar^+, λ=514,53nm, 100mW, lateral resolution: 1μm)[16]. Analyses were performed either in the middle of the fracture surface or longitudinally, on the fiber surface. Si-C-O (Nicalon) fibers were also analyzed as a reference.

Solid state ^{29}Si and ^{13}C NMR analyses were performed on powder samples for the as-received and heat treated fibers. The spectra were recorded on spectrometers operating at 99.3 MHz for ^{29}Si[17] and at 25.1 MHz for ^{13}C[18]. The samples were spun at 4000-5000 Hz according to the magic angle spinning (MAS) technique.

Electron spin resonance (ESR) experiments were carried out with on a X-band spectrometer[19] (10^{10} Hz), at room temperature (295K). The g-value, linewidth, and signal intensity were measured. The number of paramagnetic centers was determined using DPPH as a standard.

The density of the samples was measured according to an helium-pycnometry[20] on filament tows.

The thermal stability of the fibers was studied by thermogravimetric analyses (TGA)[21] under inert atmosphere. Experiments were performed on ≈100 mg samples,

---

16 HG2S from Jobin-Yvon. With the collaboration of M. Couzi, Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et cristalline, University of Bordeaux, France.

17 ASX 500 from Brucker. With the collaboration of Pr. A.P. Legrand, Laboratoire de Physique Quantique URA 1428, Paris, France.

18 ASX 100 from Brucker.

19 X-band spectrometer from Varian. With the collaboration of MM. Amiel, A. Marchand et P. Delhaès, Centre de Recherche Paul Pascal, Pessac, France.

20 Accupyc 1330 from Micromeretics.

21 TAG 24 from Setaram.

set in a graphite crucible and progressively heated at a rate of 10°C/min. up to 1800°C, under flowing high purity argon (P=100kPa, Q=1l/h).

The electrical conductivity of the fibers was measured according to the four-point method, from room temperature to about -190°C[22]. A single fiber connected to copper wires with silver painting and glued at the end of a thermocouple, was set into a glass vessel under a pure helium atmosphere which was progressively dipped into liquid nitrogen.

The monofilaments were tensile tested at room temperature with an apparatus similar to that described by Villeneuve et al. [34]. For each Tp conditions, a batch of about 20 monofilaments was tested with a gauge length of L=25 mm.

The oxidation kinetics of the Si-C fibers were studied by TGA. The experiments were performed on ≈100 mg samples set in a pure alumina crucible and heated up to a maximum temperature T ranging from 1000 to 1600°C (heating rate : 60°C per min. ; 10-20h isothermal plateau at T) under a pure oxygen flow (P=100 kPa ; Q=1 $l.h^{-1}$). The silica layer resulting from the oxidation was also directly measured on fracture surface of the filament by means of SEM analysis for calibration.

III - RESULTS

III.1 - As-received fibers

III.1.1 - Chemical analysis

Bulk analysis

The average composition of the as-received fiber obtained by conventional and EPMA of the bulk are shown in table I. The oxygen content is very low (< 1 at.%) with respect to the oxygen-cured fibers Nicalon NL 202 (12-15 O at.%). The C/Si ratio (C/Si ≈ 1.41) shows that the Si-C fiber contains free carbon i.e. 17.5 at. % or ≈ 30 mol %, while in the Si-C-O Nicalon fiber, the amount of free carbon is 14.9 at.% or ≈ 28 mol % [35]. Hydrogen content of the samples is not detected by EPMA. Its weight fraction is supposed to be lower than 0.3 wt.% which is the detection limit for elemental analysis (the hydrogen atomic content might be thus rather significant, since 0.3 wt.% would correspond to 5.3 at.%).

---

[22] With the collaboration of R. Canet et P. Delhaès, Centre de Recherche Paul Pascal, Pessac, France.

	Si	C	O	H	C/Si (at.)	Free-C (at. %)	Free-C (mol. %)
Hi-Nicalon (wt. %)*	61.8	37.2	0.6	<0.3			
Hi-Nicalon (at. %)*	41.3/39.1	58.0/54.9	0.7	0/5.3	1.40	17.1/16.2	29.2
Hi-Nicalon (at. %)**	41	58	1	-	1.41	17.5	29.9
Nicalon NL202 (at. %)**	39.5	48.5	12	-	1.23	14.9	27.5

Table I: Composition of as-received Hi-Nicalon, as assessed by conventional chemical analysis* and EPMA** (that of Nicalon NL202 is also shown for purpose of comparison).

As a matter of fact, Gerardin et al. have shown by ^1H NMR analysis of a PCS pyrolysed at Tp=1200°C under argon that the residual hydrogen content was 0.27 wt.%, corresponding to 4.9 at.% [36]. The hydrogen concentration was measured by ERDA. The atomic concentration profile was recorded from the surface to a depht of 400 nm. The hydrogen content is constant from 200 to 400 nm with an apparent average value of C_H=0.062 at.% (standard deviation: 0.014 at.%). Considering the very low hydrogen concentration measured by ERDA, (close to the detection limit), one might assume that the actual concentration could be lower or even nil. As a matter of fact (as it will be discussed in part III.2), a decrease of hydrogen content has been shown by ERDA to occur after heat treatments which corroborates the occurrence of at least some low residual hydrogen concentration in the as-received fiber.

Surface analysis

The AES depth profiles of the Si-C fiber (fig. 1) show a thin oxygen-enriched layer (≈ 5 nm) near the surface. This layer is thought to be related to the desizing treatment. Its thickness is much lower than that reported by Bodet et al. for similar fibers [37].

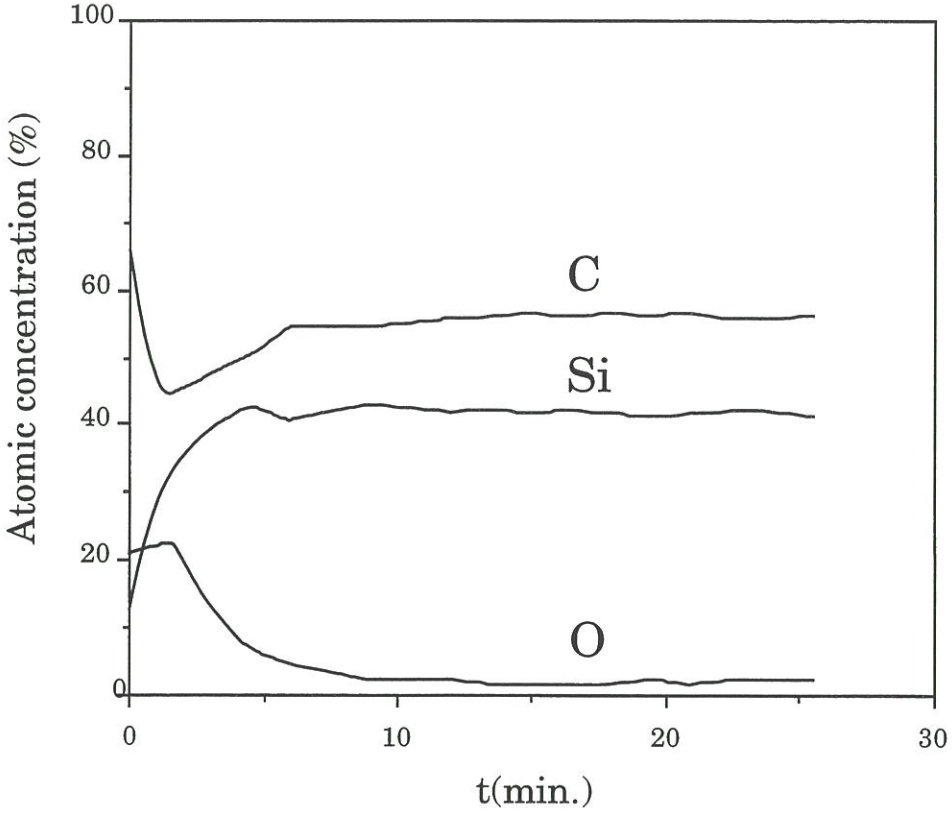


Fig. 1: AES semi-quantitative analysis of the surface of the Hi-Nicalon fiber desized 3 min. in air at 600°C. Sputtering rate: 3 nm/min., reference Ta_2O_5)

III.1.2 - Morphology

Fracture surfaces of the as-received fibers are shown in fig. 2. Generally speaking, Hi-Nicalon fibers have a smooth surface and exhibit a typical brittle material fracture surface. Internal (fig. 2a) or external (fig. 2b) flaws are visible on the micrographs, surrounded by a mirror zone, as it is generally observed for ceramic fibers.

III.1.3 - Structural analyses

TEM analysis

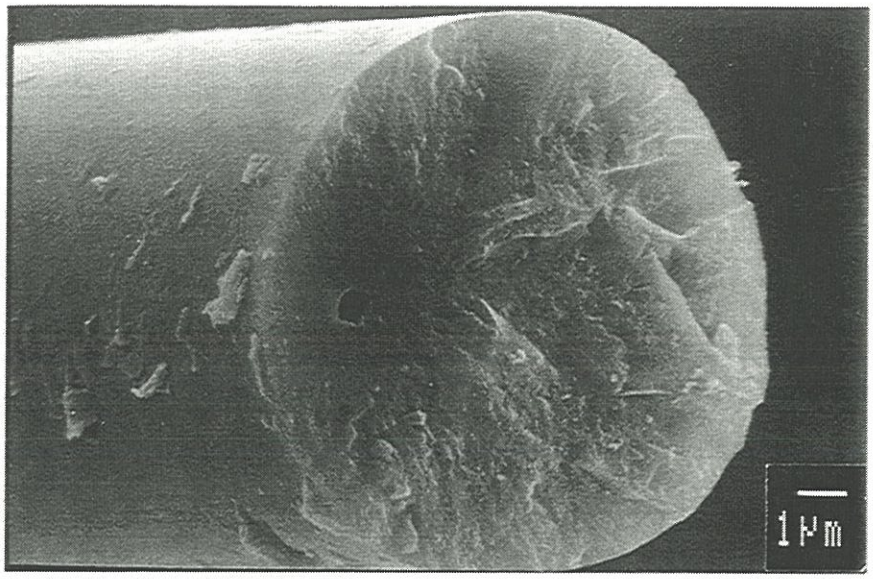
Fig. 3 shows the BF, the SiC_{111} and C_{002} DF images recorded near the fiber surface. The range of the SiC grain size is about 2-17 nm (fig. 3b). Since the size distribution histogram is not made yet, and will be published later [38], the real mean size value cannot be given yet. However, the modal class (i.e. the size class with the highest frequency) is able to be estimated at about 5 nm for the Si-C Hi-Nicalon fiber vs 1 nm for the Si-C-O Nicalon NL202 fiber ($\approx$ 1.5-2 nm for the mean size value) [5, 7]. Slight differences in the grain size distribution between inner and outer parts of the fiber are suspected. Indeed a skin/core effect can be evidenced in some SiC_{111} DF images, i.e. larger crystals are less numerous within a 150-200 nm thick surface zone (fig. 4b).

The C_{002} DF images show a thin polyaromatic carbon layer at the fiber surface (also detected by XPS [38]), which texture is anisotropic, since oriented parallely to the surface (fig. 3c-3d). Small turbostratic carbon stacks are also visible within the fiber as small nanometric bright dots (fig. 3c-3d). The SAD pattern shows three main rings, corresponding to the 111, 220 and 311 β-SiC Bragg reflections (fig. 4a). These rings are sharp and even punctuated, which is consistent with the fact that crystals are relatively large. Some - but seldom - features of polytypism may appear.

Unlike the Si-C-O fibers, the C_{002} reflection is also easily observed on the SAD pattern (arrow in fig. 4a), under the form of a weak and diffuse ring.

(a)

σ_f=2160 MPa



(b)

σ_f=2360 MPa

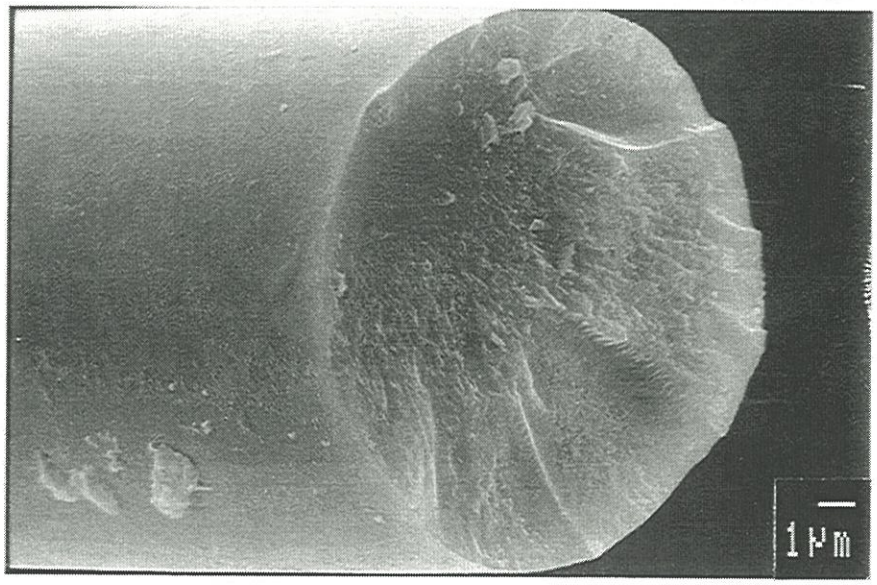


Fig. 2: Fracture surfaces of Hi-Nicalon fibers tested at room temperature, showing internal (a) and external (b) flaws.

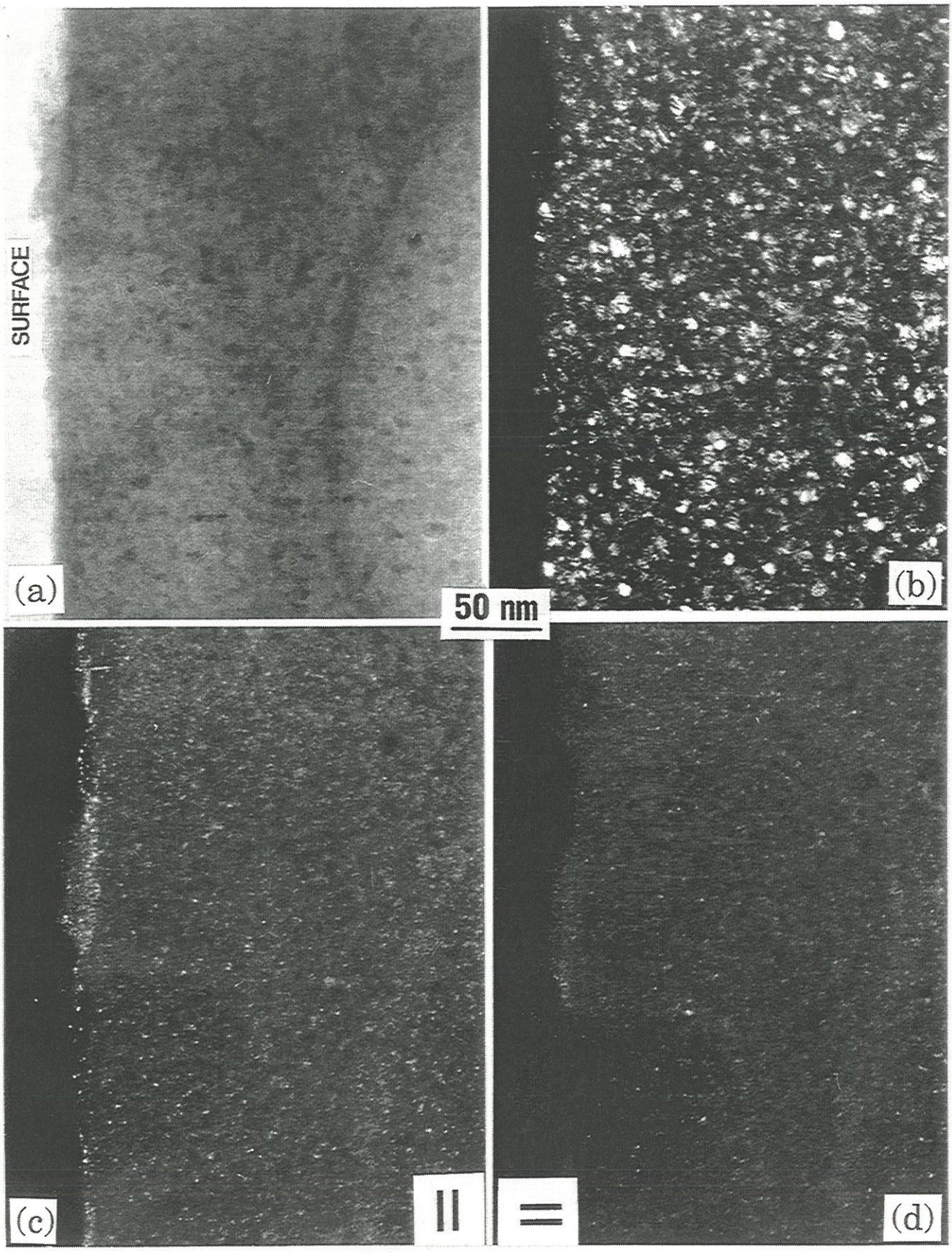
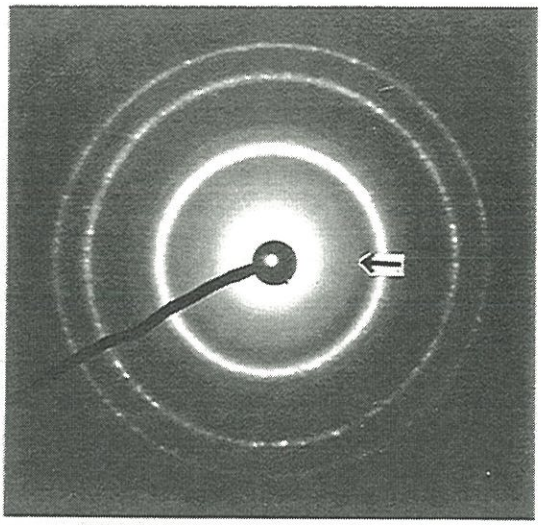


Fig. 3: TEM micrographs of the surface of as-received Hi-Nicalon fiber. (a) bright field, (b) 111-SiC dark field, (c) 002-C dark field and (d) id., showing aromatic layers orthogonal to those observed in (c).

(a)



(b)

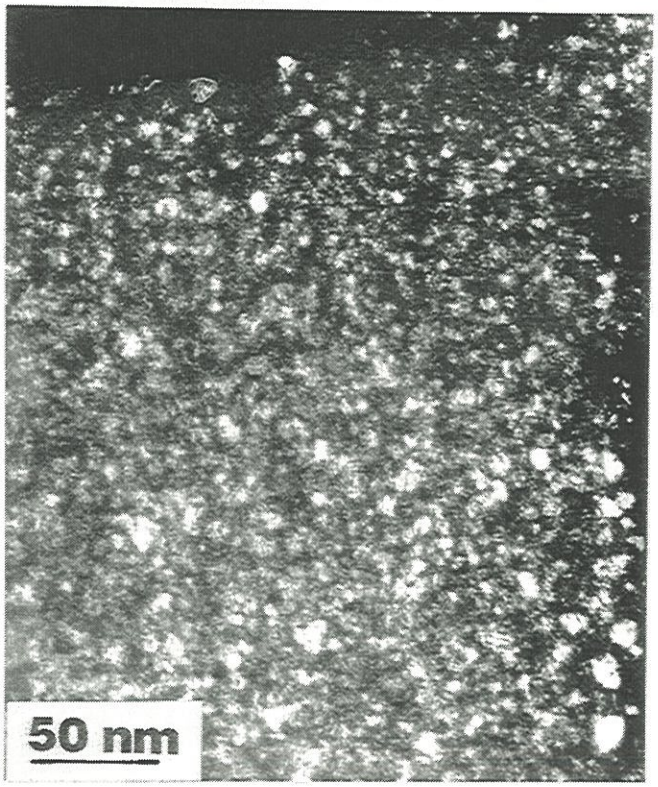


Fig. 4: TEM micrographs of as-received Hi-Nicalon fiber. (a) SAD pattern from the bulk, (b) 111-SiC dark field from the surface and the bulk.

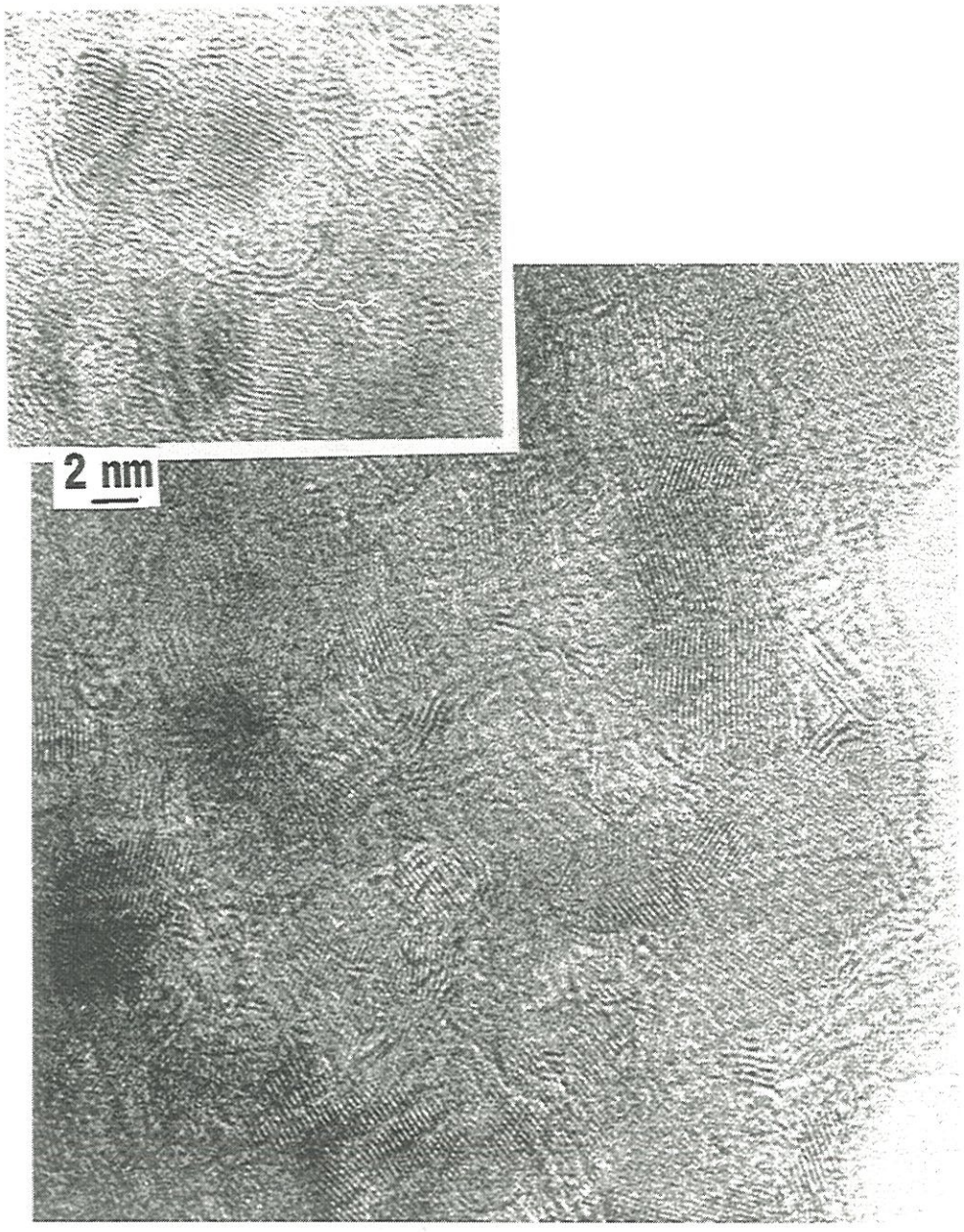


Fig. 5: HRTEM micrograph of as-received Hi-Nicalon fiber.

Lattice fringe imaging gives informations about the organization of free carbon (fig. 5). Generally speaking it is better organized than in the Si-C-O (NL202) fiber [7]. Aromatic stacks are about La = 2-3 nm in extension (versus ≈ 1 nm in the Si-C-O fiber) and the number of stacked layers is close to N = 5, but 7-8 layers stacks could also be observed (versus 2-3 in the Si-C-O fiber). As already observed for pyrolysed PCS, the polyaromatic stacks are often associated edge-to-edge between the SiC grains where they form a network of uncompleted cages around SiC crystals.

Lattice fringe imaging also suggest that natural sintering between SiC crystals could exist (circled area in fig. 5).

XRD analysis

The XRD pattern of the as-received Si-C fiber shows three main peaks which were assigned to the (111) (2θ=35.7°; d=0.251 nm), (220) (2θ=60.0°; d=0.154 nm) and (311) (2θ=72.0°; d=0.131 nm) reflections of β-SiC (fig. 6b) as already observed in the SAD TEM pattern. Two other weak peaks are also observed, as the (200) and (222) β-SiC reflections. With respect to the Si-C-O fibers pattern, the narrowness of the peaks suggests a better crystalline state for the β-SiC phase in the Si-C fiber (fig. 6a). As a matter of fact, the average SiC crystal size determined by the Scherrer equation is about L_a = 5 nm, in good agreement with the TEM observations. On the other hand, no peak corresponding to turbostratic carbon reflection is observed (≈ 2θ=26.5°; d_{C002} =0.336nm).

Raman spectroscopy analysis

Raman spectroscopy is a useful technique for the study of structural ordering in materials with a low crystalline state, and especially carbon [39-41] or free-carbon containing materials [42-45]. The Raman spectrum of the as-received fiber shows two peaks at 1350 and 1600 cm^{-1} (fig. 7b). These bands correspond to the typical vibration frequencies observed in carbon materials. The first (1350 cm^{-1}) is generally assigned to the "unorganized" carbon, involving lattice defects while the other (1600 cm^{-1}) is due to the E_{2g2} symmetric mode vibration in graphite.

For the Si-C-O fiber (Nicalon NL 202), these two bands are intense and broad, similarly to the spectra reported by other authors [44-45] (fig. 7a). On the other

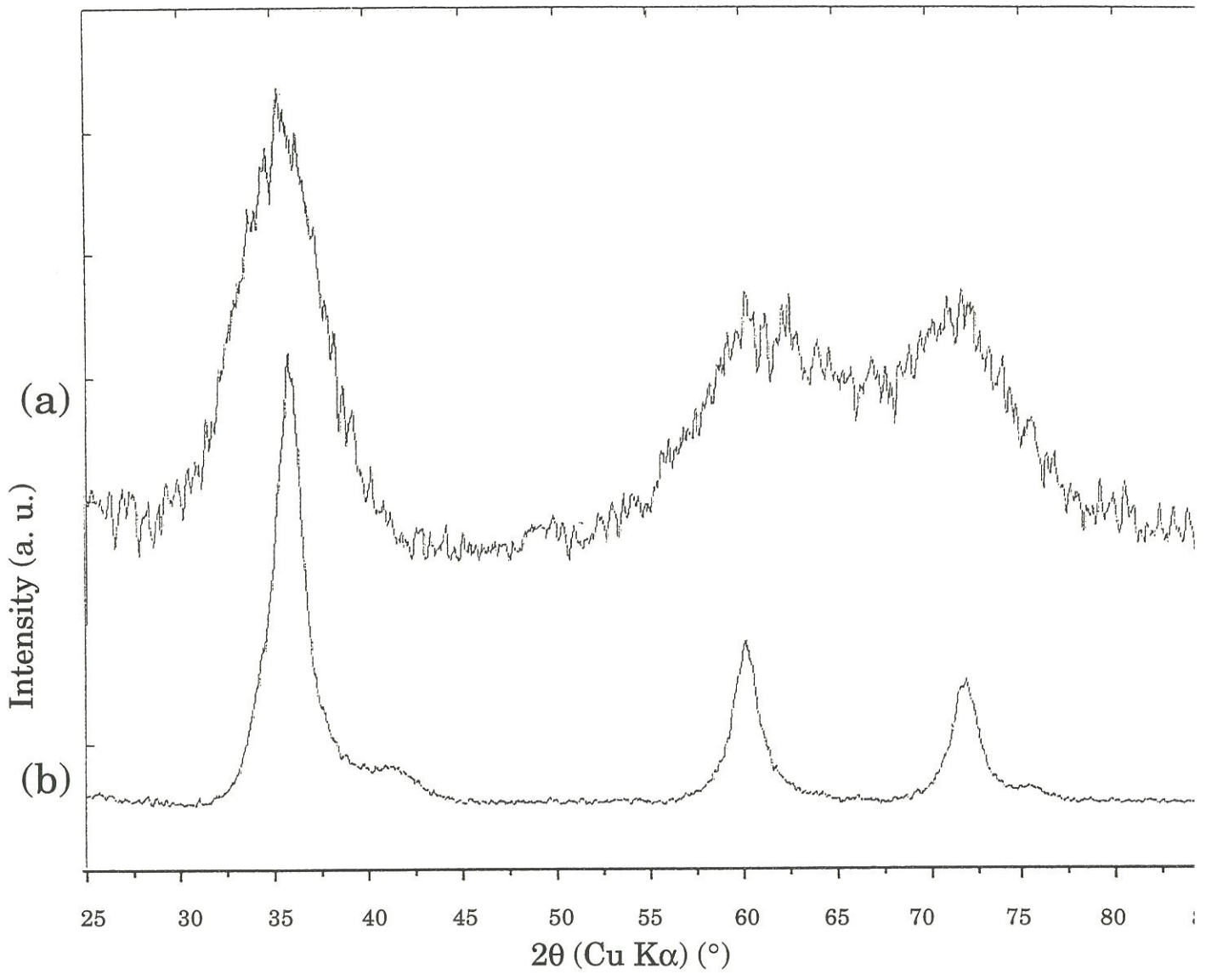


Fig. 6: XRD spectra of Ceramic-Grade Nicalon (Si-C-O) (a) and Hi-Nicalon (Si-C) (b) fibers.

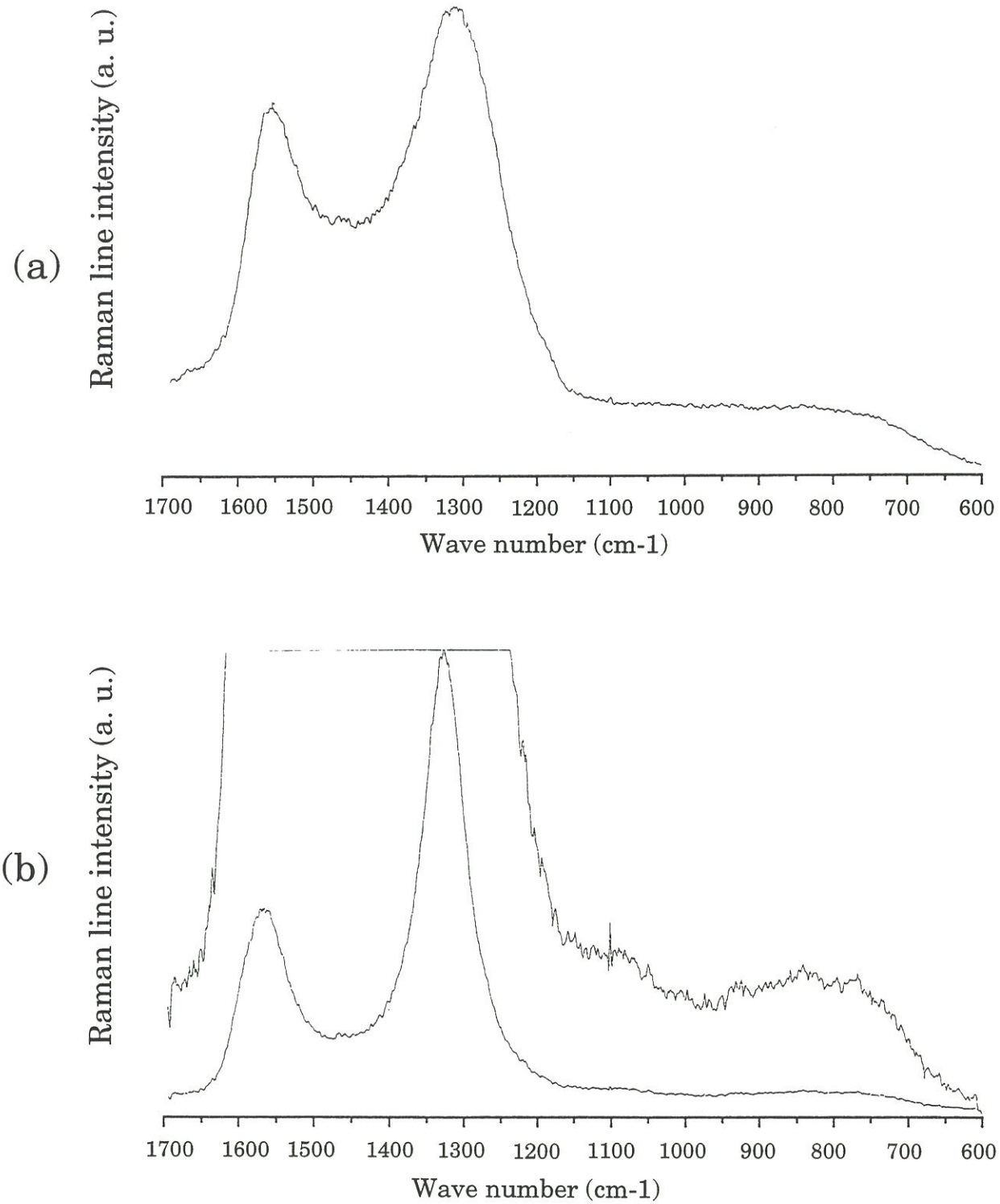


Fig. 7: Raman spectra from the bulk of Ceramic-Grade Nicalon (Si-C-O) (a) and Hi-Nicalon (Si-C) (b) fibers.

hand, the peak observed on the Si-C fiber spectrum are narrower and better separated. The peak intensity ratio is also different between the two types of fibres. I_{1350}/I_{1600} ratio is close to 1.35 for the Si-C-O fibers while it is equal to 2 for the Si-C fiber.

A very broad and weak band at about 700-1000 cm^{-1} is apparent in the spectrum which might be assigned to SiC [41-46].

Solid state NMR analysis

The ^{29}Si MAS-NMR spectrum of the Si-C-O fiber (fig. 8a) shows four broad lines centered at -16, -35,-75 and -110 p.p.m., while only one line is observed for the Si-C fiber (fig. 8b), centered at -16 p.p.m. Those lines can be assigned to the five possible tetrahedral structures: SiC_4 (-16 p.p.m.), SiC_3O ($\approx$ 0 p.p.m.), SiC_2O_2 (-35 p.p.m.), $SiCO_3$ (-75 p.p.m.) and SiO_4 (-110 p.p.m.). As a matter of fact, the line centered at -16 p.p.m. might be decomposed into three components, respectively at -16, -19 and -23 p.p.m. (fig. 8b).

The ^{13}C MAS-NMR spectrum of the Si-C-O fiber shows two broad lines at 20 and 130p.p.m. (fig. 8c) which are assigned respectively to the CSi_4 tetrahedral structure and graphite-like polyaromatic structure. These two peaks are also observed for the Si-C fiber but (i) the linewidth of the peak centered at 20 p.p.m. is much lower than that of the Si-C-O fiber and (ii) the second peak is apparently slightly shifted toward lower values (maximum at 120 p.p.m.) (fig. 8d). Furthermore, one should notice that the line at 20 p.p.m. can be decomposed into two components at 16 and 23 p.p.m..

III.1.4 - Density

The density value of the fiber (d = 2.77 $g.cm^{-3}$) is slightly higher than that of the Si-C-O fibers ($d_{Si\text{-}O\text{-}C}$ = 2.56 $g.cm^{-3}$) but still far from the pure SiC density (d_{SiC} = 3.2 $g.cm^{-3}$).

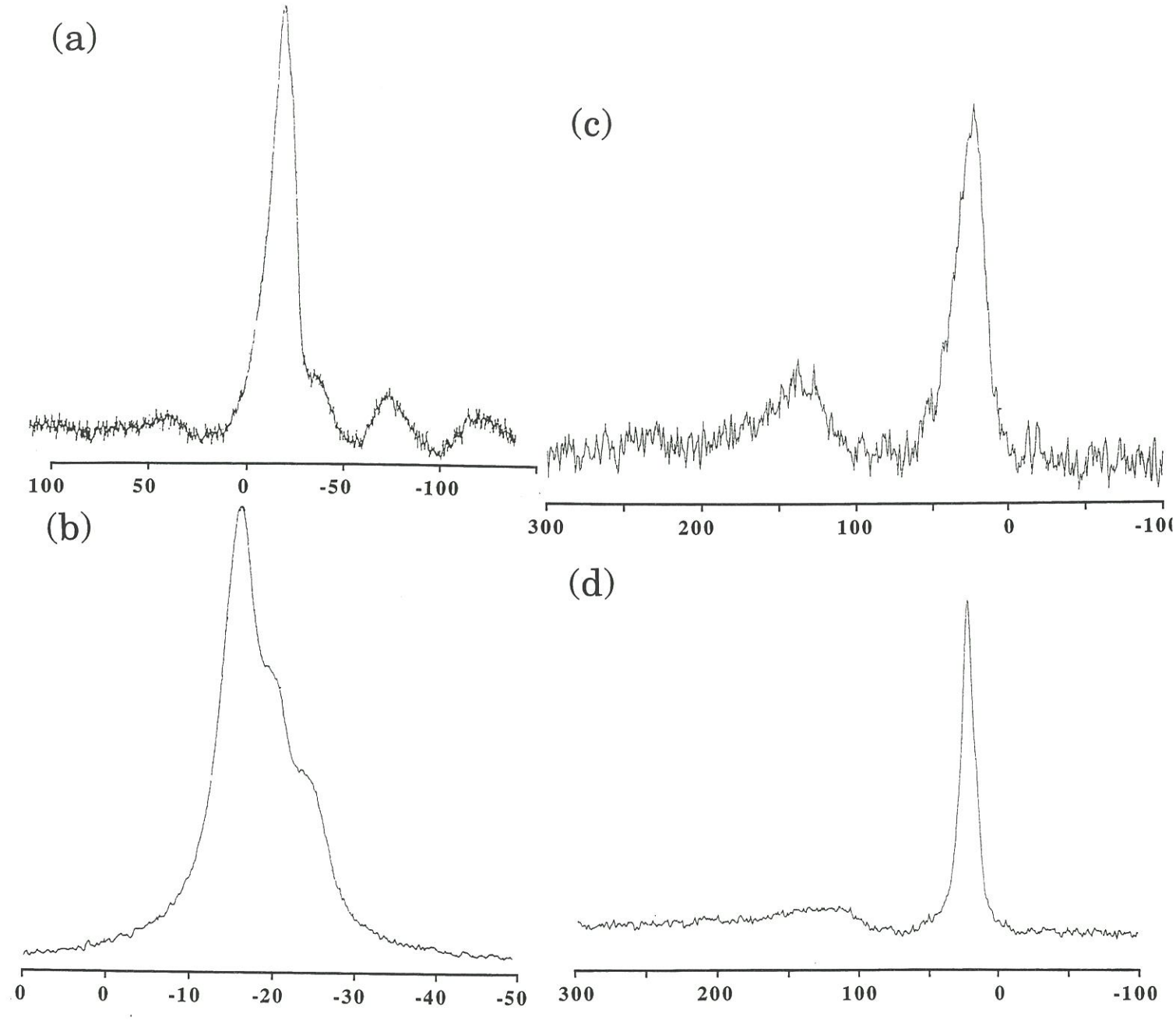


Fig. 8: Solid state NMR spectra of (a) ^{29}Si for Si-C-O fiber (Nicalon NL 202), (b) ^{29}Si for Si-C fiber (Hi-Nicalon), (c) ^{13}C for Si-C-O fiber and (d) ^{13}C for Si-C fiber.

III.1.5 - Thermogravimetric analyses under inert atmosphere

The variations of the relative mass ($\Delta m/m_0$) of the as-received Si-C fibers (fig. 9) as a function of temperature show only a very slight loss ($\approx$ 0.12 %) at 1800°C and thus demonstrate the improved thermal stability of the oxygen-free fiber with respect to the Si-C-O fiber ($\Delta m/m_0 \approx$ 25% at 1800°C).

III.1.6 - Electron Spin Resonance

The ESR experiment data are shown in table II for as-received and heat-treated fibers (1600°C/1h/Ar). The g-values are similar to those reported for carbon materials (i.e., almost that for the free electron g=0.0023), and for Si-C-O (Nicalon NL 202) [48-49] or experimental Si-C-N-O fibers [48]. The paramagnetic susceptibility (χ_p) and the linewidth (S) are also close to those reported by other authors for Si-C-O fibers.

Samples	g	S (gauss)	χ_p (uem CGS.g^{-1})	N (spin.g^{-1})
Hi-Nicalon (present work)	2.0028	3.8	$3.3 .10^{-8}$	$15.5 .10^{18}$
Hi-Nicalon (1600°C/1h/Ar) (present work)	2.0027	2.7	$0.65 .10^{-8}$	$3.1 .10^{18}$
Nicalon NL200 [48]	-	1.5	$4.7 .10^{-8}$	-
Nicalon NL200 [49]	2.0027	2.6	-	-
Nicalon NL200 (1200°C/N_2) [48]	-	3.35	$0.68 .10^{-8}$	-

Table II: ESR data at ambient for as-received and annealed Si-C (Hi-Nicalon) and Si-C-O (Nicalon NL202) fibers.

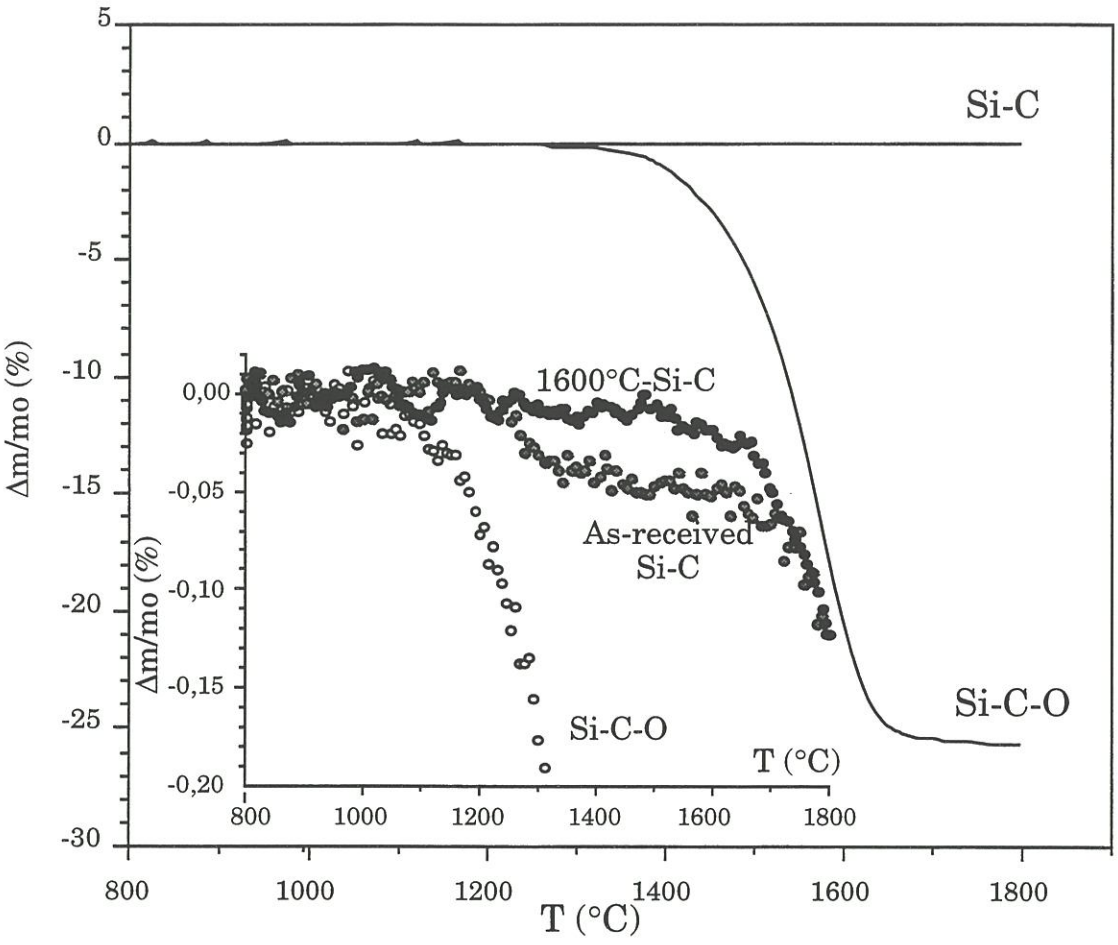


Fig. 9: Weight loss curves under argon (100kPa) for as-received and 1600°C heat treated Si-C (Hi-Nicalon) fibers and Si-C-O (Nicalon NL202) fibers, as a function of temperature (heating rate: 10°C / min.).

III.1.7 - Electrical conductivity

The electrical conductivity (σ) at ambient of the Si-C fiber is four decades higher than that of Si-C-O fiber (Nicalon NL 202) ($\sigma_{Si-C} \approx 0.8\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ vs $\sigma_{Si-C-O} \approx 10^{-4}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$). It is observed to increase with the test temperature ($-190 < T < 25°C$) (fig. 10) according to a semi-conducting type behaviour.

III.1.8 - Mechanical properties at ambient

The mechanical properties (σ^R and E) have been determined at ambient on as-received fibers, desized in air (Lo = 25 mm, $\Delta l = 0.25\ mm.min^{-1}$). The tensile strength is high ($\sigma^R = 3060$ MPa) and close to that of the Si-C-O fiber. It is not affected by the desizing treatment. The Young's modulus is much higher than that of the Si-C-O fibers ($E_{Si-C} = 285$ GPa versus $E_{Si-C-O} \approx 200$ GPa).

III.1.9 - Oxidation resistance under dry oxygen

Oxidation kinetics

A weight increase of the fibers is observed whatever the testing temperature, whose rate increases as the temperature is raised. As already observed for similar materials, the TGA curves are parabolic for $T \leq 1400°C$ (fig. 11). Assuming that the density and the chemical composition of both fiber core and silica layer remain respectively constant during the test, the thickness of the silica can be inferred from the weight variations.

Under these assumptions the thickness (e) of the oxide can be calculated as a function of time (fig 11) from the TGA data according to the following equation (see appendix):

$$e \approx \frac{1}{2} \cdot r_o \cdot \frac{M_{SiO_2} \cdot C_{Si}}{M_{SiO_2} \cdot C_{Si} - M_{Si}} \cdot \frac{d}{d_{SiO_2}} \cdot \frac{\Delta m}{m_o} \qquad (1)$$

Furthermore the silica thicknesses were also directly measured by SEM analysis in order to validate equation (1) (fig. 13 and 14) (table III).

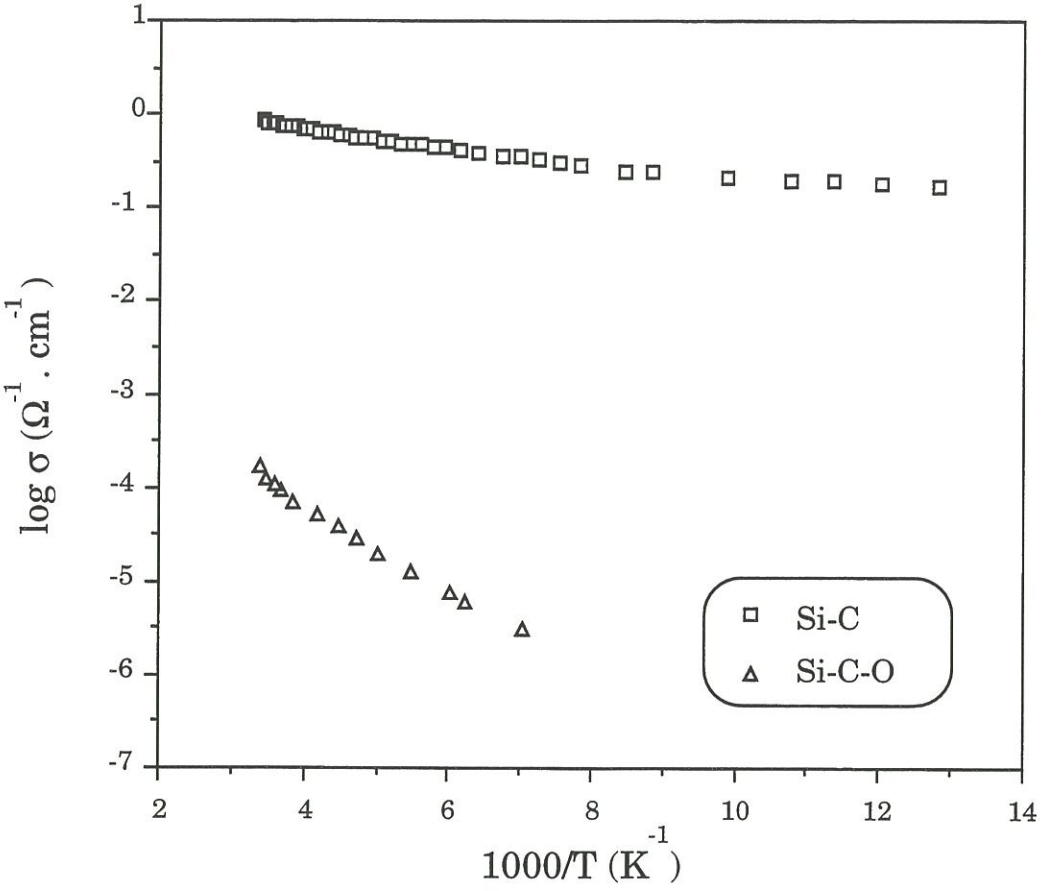


Fig. 10: Thermal behaviour of the electrical conductivity of as-received Si-C (Hi-Nicalon) and Si-C-O (NL202) fibers

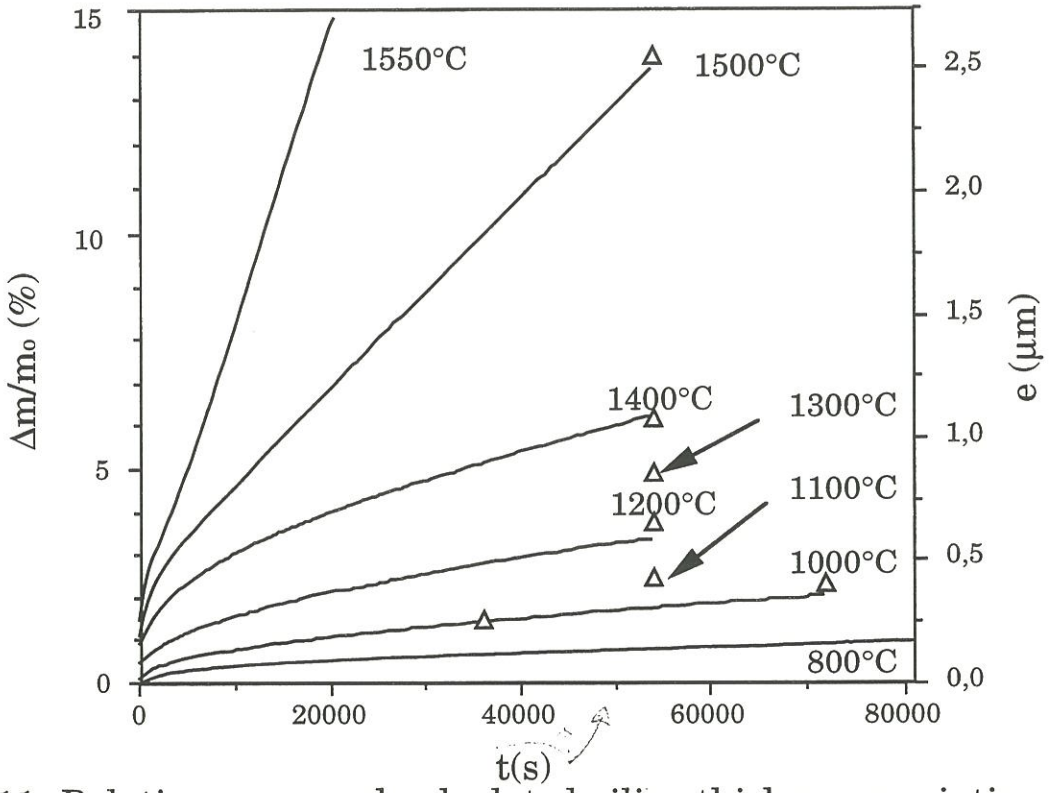


Fig. 11: Relative mass and calculated silica thickness variations versus time during oxidation of Hi-Nicalon fibers under flowing dry oxygen between 800 and 1550°C (P=100 kPa) ((△) direct SEM measurements).

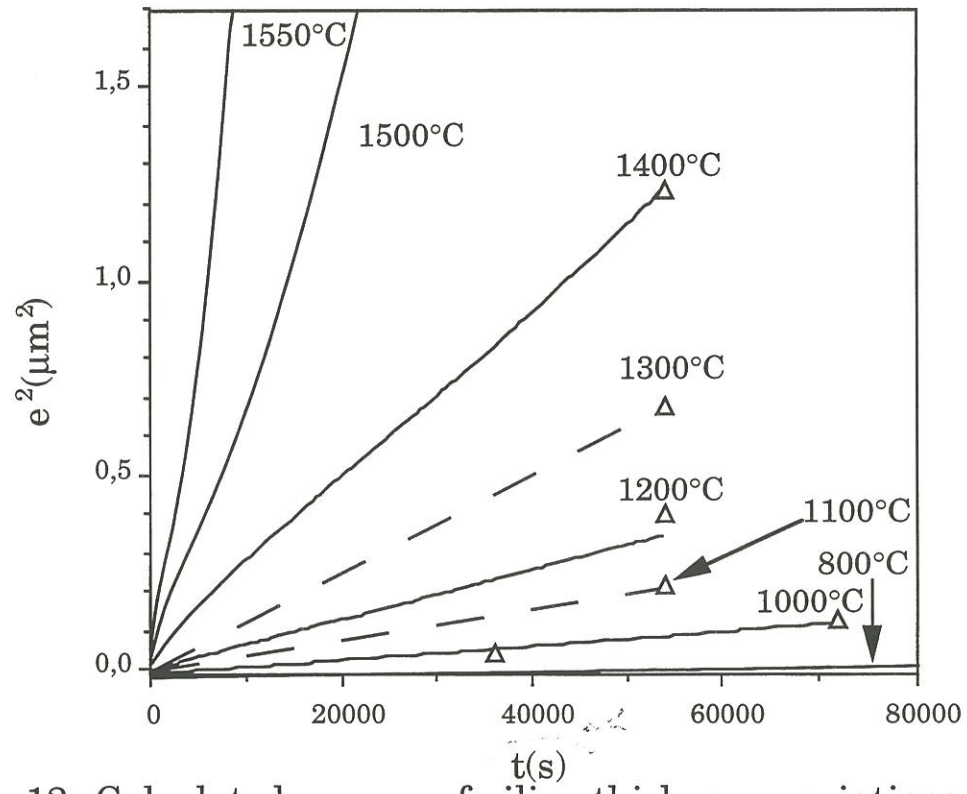


Fig. 12: Calculated square of silica thickness variations versus time during oxidation of Hi-Nicalon fibers under flowing dry oxygen between 800 and 1550°C (P=100 kPa) ((△) direct SEM mesurements).

(a)

(b)

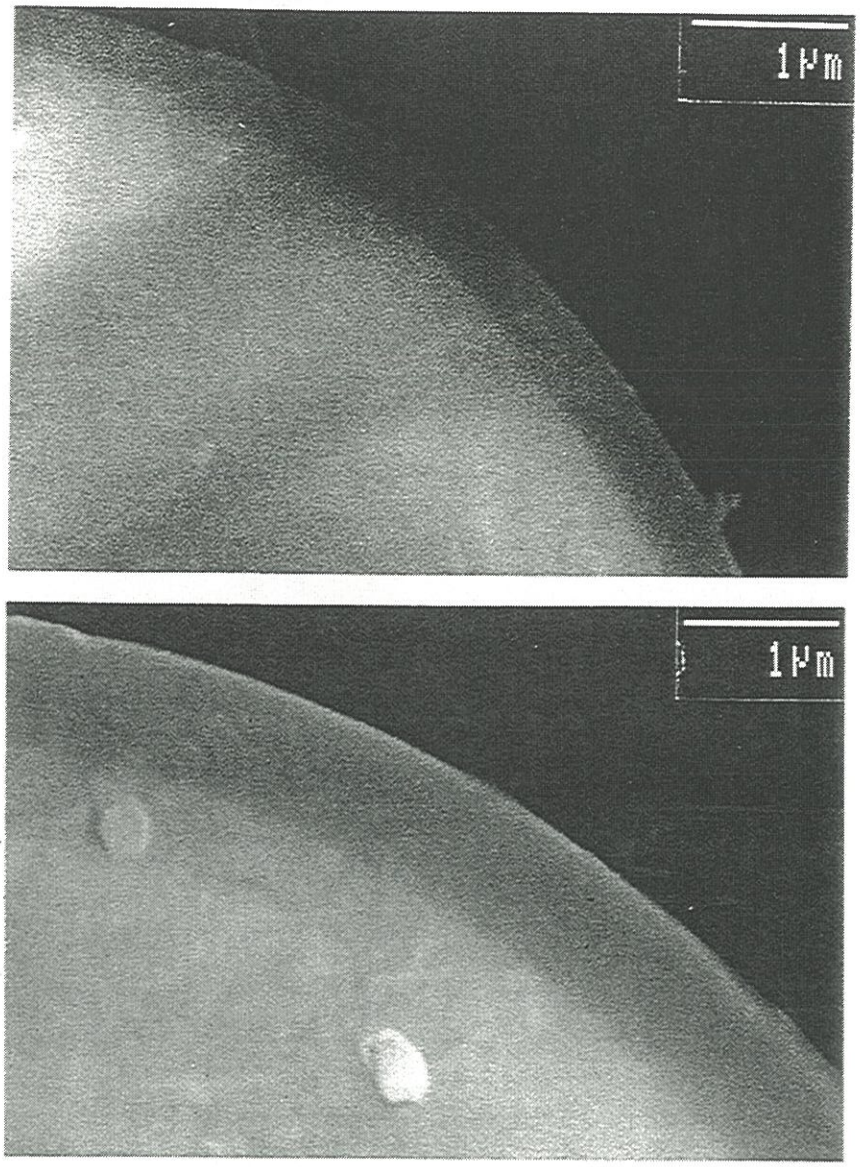
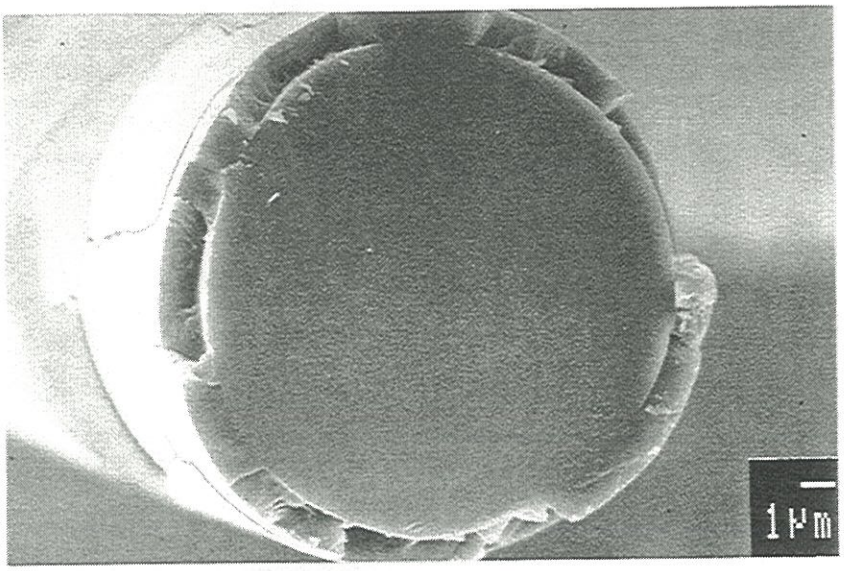


Fig. 13: SEM micrographs (backscattered electron mode) of the failure surfaces of oxidized Hi-Nicalon fibers in pure oxygen (100 kPa). (a) T=1100°C; t=15h and (b) T=1300°C; t=15h.

(a)



(b)

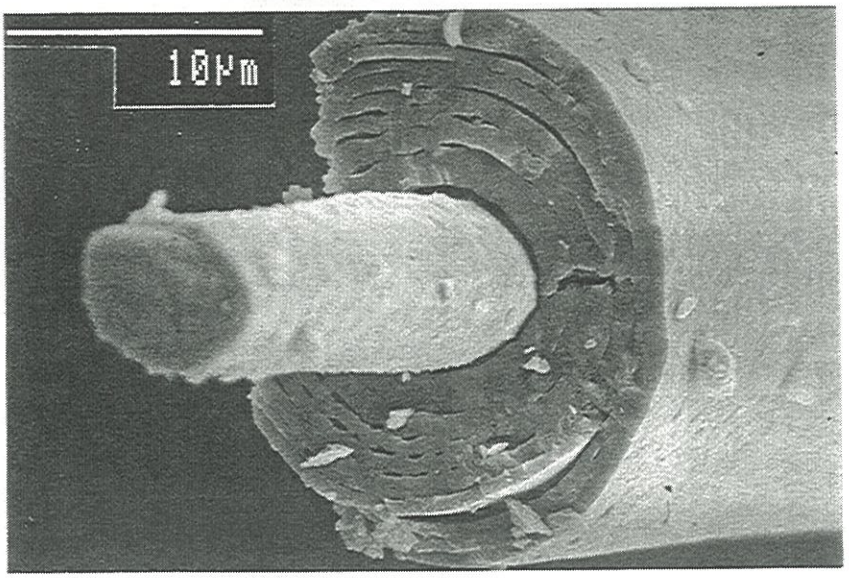


Fig. 14: SEM micrograph (secondary electron mode) of the failure surfaces of oxidized Hi-Nicalon fibers in pure oxygen (100 kPa). (a) T=1400°C; t=15h and (b) T=1550°C; t=10h.

T (°C)	1000	1000	1100	1200	1300	1400	1500
t (h)	10	20	15	15	15	15	15
e_m (μm)	0.25	0.35	0.45	0.65	0.80	1.10	2.6
e_{cal} (μm)	0.24	0.35	-	0.59	-	1.10	2.48

Table III: Silica thickness data derived from measurements (e_m) or calculated from TGA-curves, for Hi-Nicalon Si-C fibers.

Like for $\Delta m/m_o$, the silica thickness obeyes a parabolic law for T≤1400°C (fig. 12) which can be written as:

$$e^2(t) - e_o^2 = K_T.t \qquad (2)$$

where K_T is the kinetic constant and e_o is the silica layer for t=0 (table IV).

T (°C)	1000	1200	1400	1500	1550
e_o (μm)	0.022	0.095	0.176	0.218	0.289
K_T ($\mu m^2.s^{-1}$)	$1.8.10^{-6}$	$6.2.10^{-6}$	$2.1.10^{-5}$	$5.7.10^{-5}$	$8.9.10^{-3}$

Table IV: Parabolic law constants e_o and K_T for the oxidation of Hi-Nicalon Si-C fibers.

Kinetic constants K_T obey an Arrhenius law for T ≤ 1400°C, as shown in fig. 15:

$$\ln K_T = \ln K_\infty - \frac{Ea}{RT} \qquad (3)$$

with $K_\infty = 5.10^{-2} \mu m^2.s^{-1}$ and $E_a = 107 \pm 4$ kJ.mol^{-1}.

For T > 1400°C, the parabolic law is ruled-out except for very short periods of time. A linear variation of the thickness with time is observed for T = 1500°C beyond $t = 1.5.10^{-4}$ s, and a more complex growth behaviour for T = 1550°C.

SEM micrographs of the failure surfaces of oxidized fibers are shown in fig. 13 and 14. For 1000 ≤ T ≤ 1400°C, the filaments are coated with a smooth and continuous oxide scale whose thickness is constant along their whole periphery. For

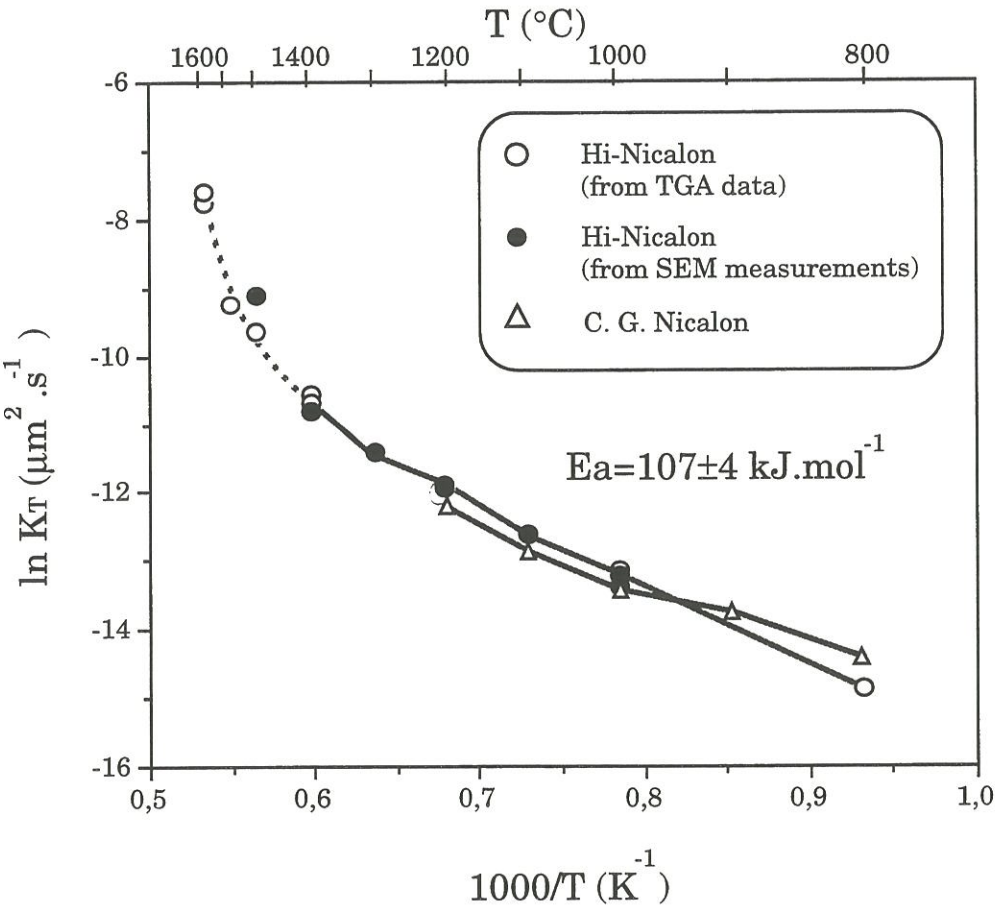


Fig. 15: Thermal variations of the oxidation parabolic rate constants for different ex-PCS fibers: (△) Si-C-O fibers (Nicalon NL202) [68], (● ;○) Si-C fibers (Hi-Nicalon).

T ≥ 1400°C and long durations, the oxide layers are very thick (several μm) and consist of concentric debonded sheaths (fig. 14). Cracks are also observed within the oxide scale at these temperatures.

In addition to the β-SiC reflection peaks, the XRD patterns of oxidized fibers show α-cristobalite peaks appearing for temperatures as low as 1200°C, whose intensity strongly increases with the temperature (fig. 16).

III.2 - Heat-treated fibers properties at ambient

III.2.1 - Chemical analysis

Bulk composition

EPMA data show that the composition of the fiber is unchanged up to Tp = 1800°C (table V). For Tp = 2000°C, the oxygen content is significantly reduced to a negligible level and carbon concentration seems to be slightly increased. These data confirm the very high thermal stability of the fiber under an inert atmosphere. The ERDA analyses performed near the fiber surface (200-400 nm depth zone) tend to show that the apparent hydrogen amount is progressively reduced with increasing Tp (table VI).

Tp(°C)	Si (at. %)	C (at. %)	O (at. %)
As-received	41.2	58.0	0.8
1200 (1h)	40.7	58.3	1
1400 (1h)	40.9	58.2	0.9
1600 (1h)	40.3	58.8	0.9
1600 (10h)	40.0	58.9	1.1
1800 (1h)	41.0	58.1	0.9
2000 (1h)	39.6	60.1	0.3

Table V: Elemental composition of Hi-Nicalon fibers treated at increasing temperatures, as assessed by EPMA.

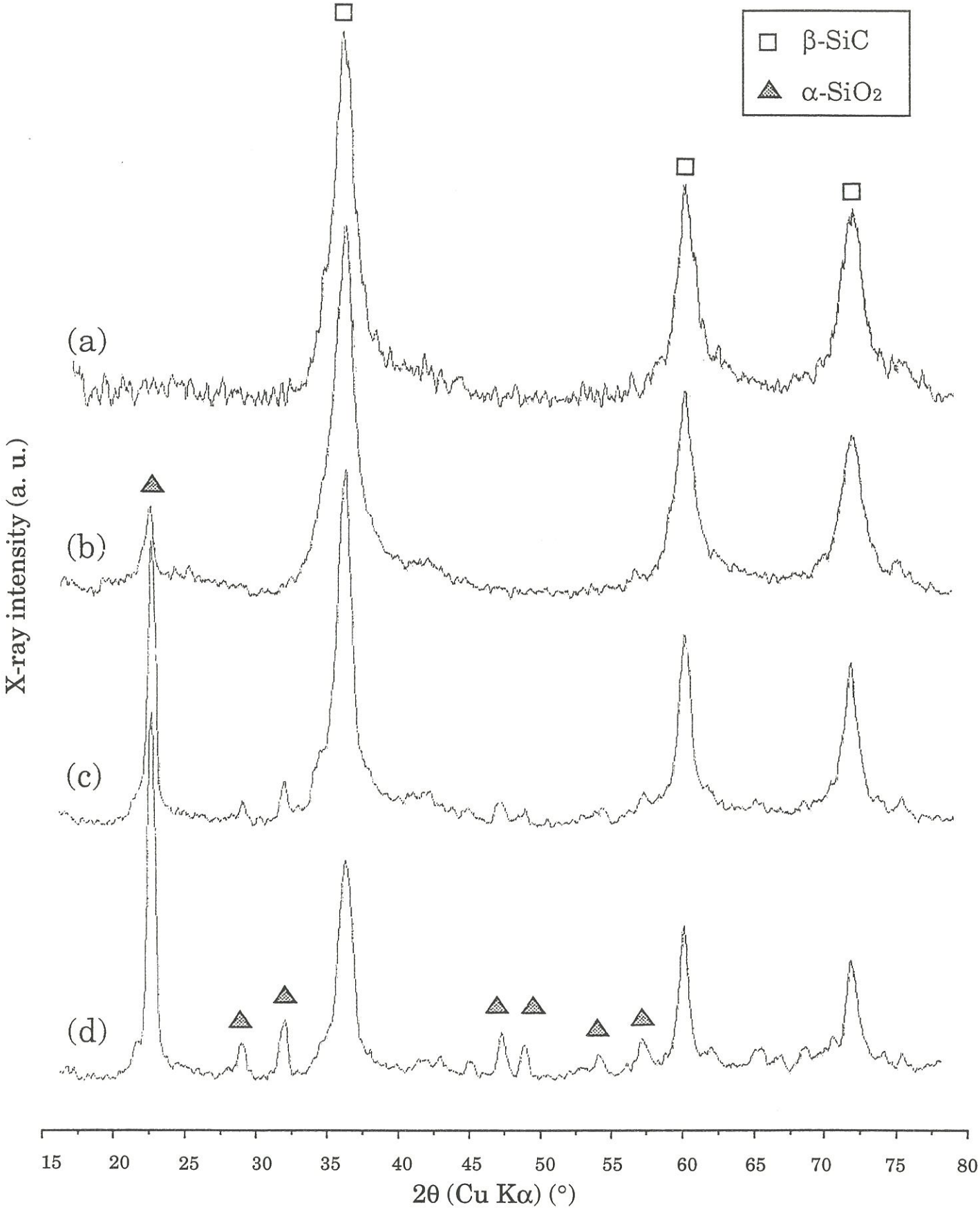


Fig. 16: XRD spectra of Hi-Nicalon fibers, as a function of oxidizing temperature (T) and duration (t), in pure oxygen (100 kPa).
(a) T=1000°C; t=20h, (b) T=1200°C; t=15h, (c) T=1400°C; t=15h, (d) T=1500°C; t=15h.

	as-received	Tp=1400°C	Tp=1600°C
apparent hydrogen concentration (at.%)	0.062	0.051	0.043
standard deviation (at.%)	0.014	0.016	0.014

Table VI: Hydrogen content of Hi-Nicalon fibers as assessed by ERDA.

Surface analysis

A slight evolution of the surface of the filament is observed when the annealing temperature is increased. For Tp = 1200°C and tp = 1h, the oxygen enriched layer observed for the desized untreated fibers has almost disappeared and the composition of the surface is nearly the same as that of the core. A thin carbon layer appears at 1400°C (≈10 nm) and keeps growing with Tp (≈30 nm for Tp=1600°C and tp=1h) and with tp (≈70 nm for Tp=1600°C and tp=10 h) (fig. 17).

III.2.2- Morphology

The morphology of heat-treated fibers remains unchanged up to 1600°C for tp=1h. For tp=10h and Tp=1600°C, small crystals appear at the fiber surface and the failure surface becomes rougher (fig. 18a), indicating that the fiber has undergone crystallization. The crystals are more abundant and larger at the fiber surface for Tp=1800°C and 2000°C as well as apparently in the bulk (but at a much lesser extent) (fig. 18b).

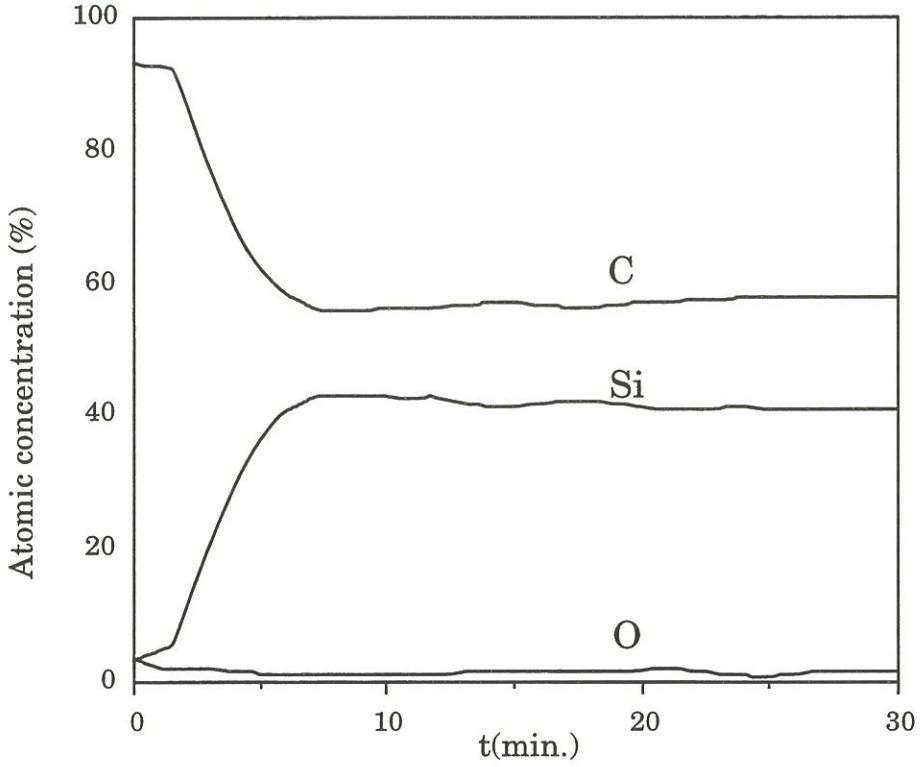
III.2.3 - Microstructure

TEM analysis

- Tp = 1400°C

A SiC grain-growth is apparent from the SiC_{111} DF image (fig. 19) (with a maximum crystal size of 18-25 nm) and the SAD pattern (fig. 20a). β-SiC is the prevalent structure, but polytypes are more frequently observed than in the as-

(a)



(b)

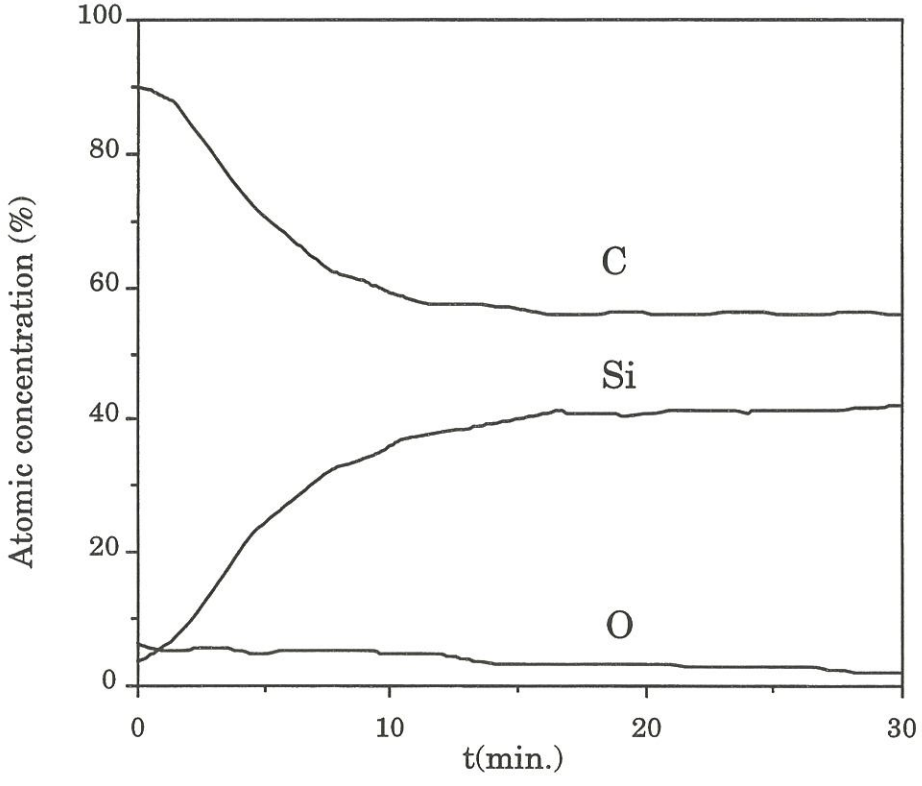
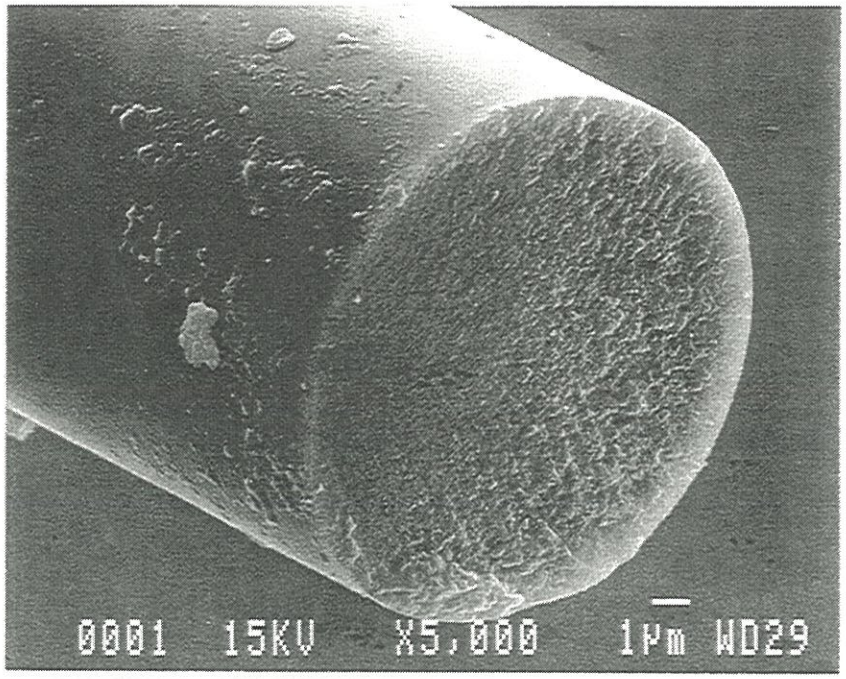


Fig. 17: AES semi-quantitative analysis of the surface of Hi-Nicalon fibers heat-treated under pure argon (100kPa), for increasing durations (Tp=1600°C) (sputtering rate: 5 nm/min., reference Ta_2O_5).
(a) tp=1h and (b) tp=10h.

(a)



(b)

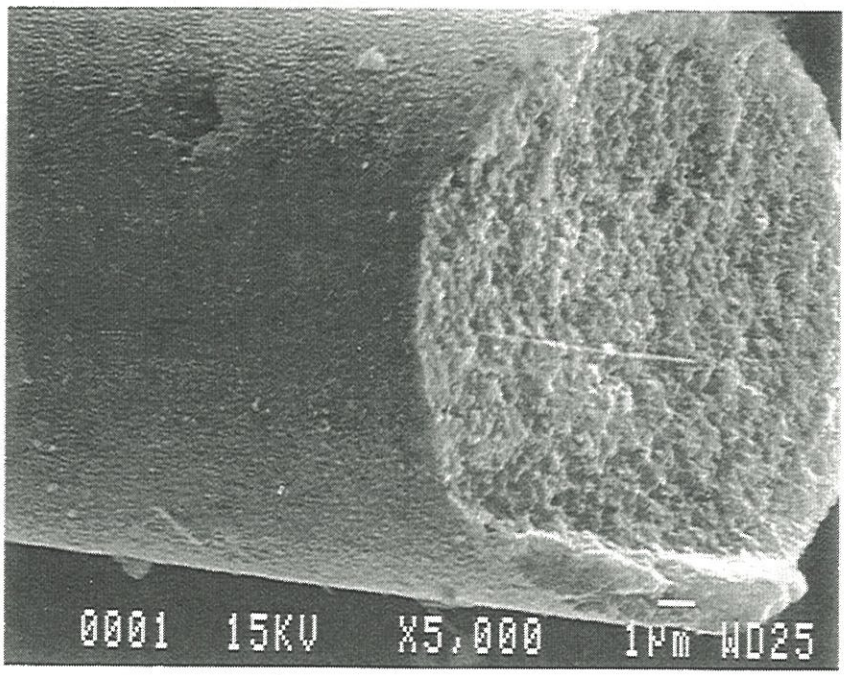
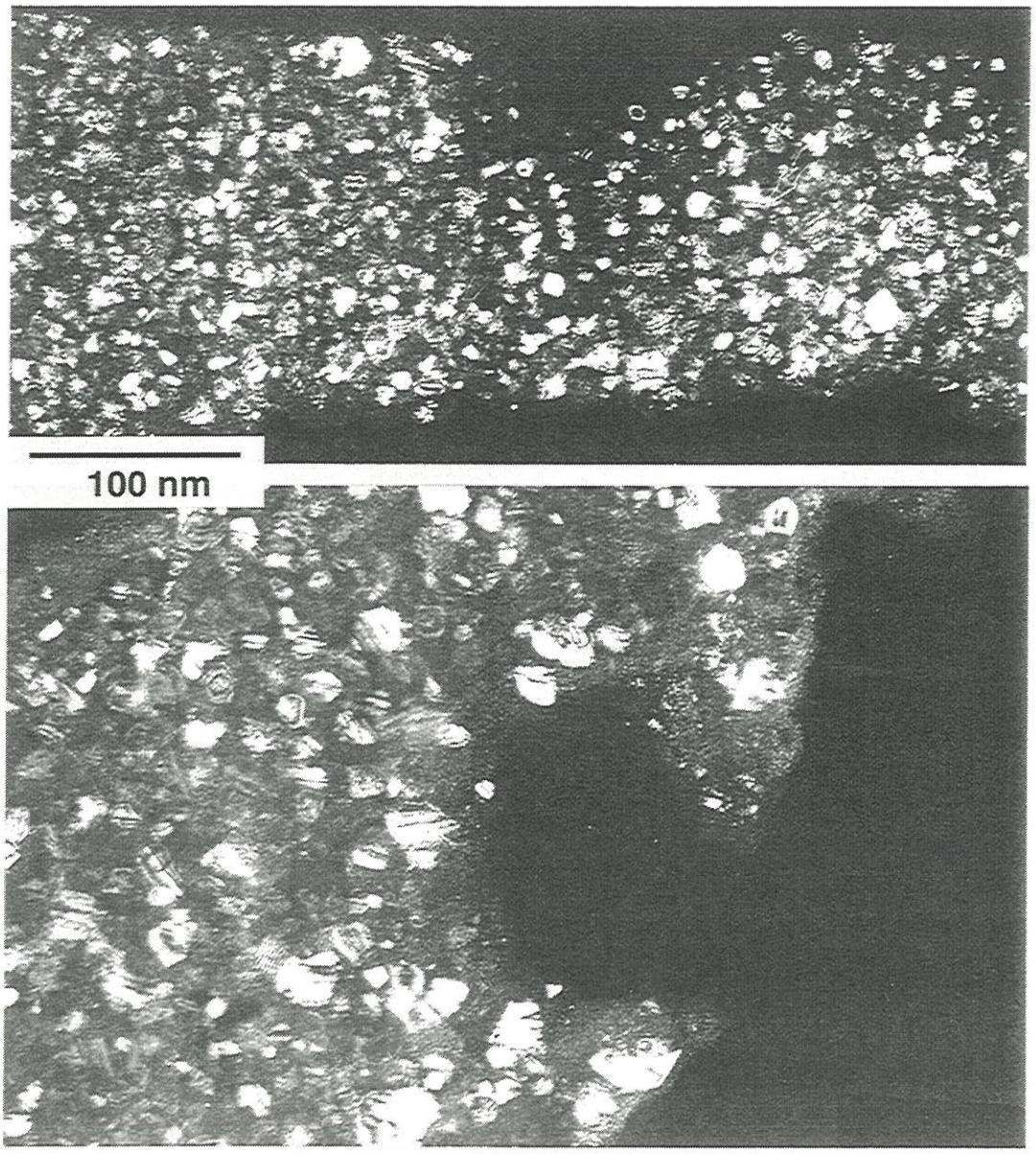


Fig. 18: Fracture surfaces of Hi-Nicalon fibers annealed (a) 10h at 1600°C and (b) 1h at 2000°C and tested at room temperature.

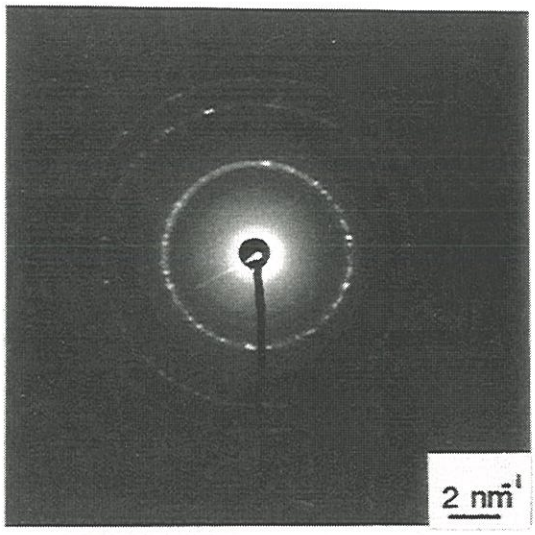
(a)



(b)

Fig. 19: 111-SiC dark field micrographs of heat-treated Hi-Nicalon fibers. 1h at (a) Tp=1400°C and (b) Tp=1600°C.

(a)



(c)

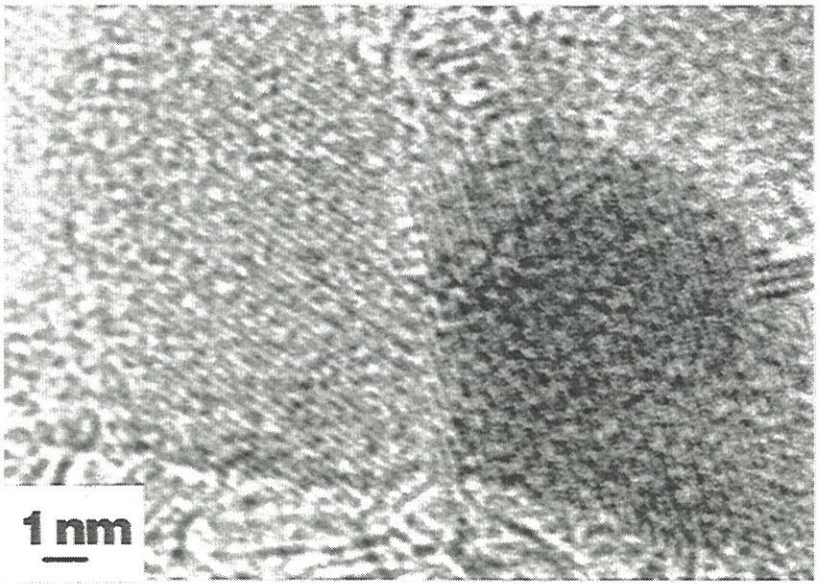


Fig. 20: TEM micrographs of heat-treated Hi-Nicalon fiber (1h at Tp=1400°C). (a) SAD pattern from the bulk, (c) enlargement HRTEM micrograph.

received fiber. Additionally, joined crystals are occasionally observed (fig. 20c). Free carbon is also better organized than in the as-received fiber (fig. 20b). The number of aromatic stacked layers (N) is nearly the same as for the as-received fiber, whereas the extent of the layers has slightly increased (La = 3-6 nm).

The three-dimensional texture of wrinkled carbon layers is more apparent than in the as-received fiber and still seems to form an uncomplete network between SiC grains.

• Tp = 1600°C

SiC grains as large as 50 nm are observed for Tp=1600°C (fig. 19b). The SAD pattern exhibits very punctuated SiC reflections and numerous evidences for stacking faults. Joined SiC-crystals are more apparent. Free carbon keeps on organizing with a higher average number of aromatic layers per stack (reaching N = 7-12) and more extended continuous aromatic domains (La = 5-10 nm) (fig. 21).

XRD analysis

Raising the annealing temperature results in a narrowing of the β-SiC reflection peaks, assigned to crystal growth (fig. 22). The average grain size (calculated from the Scherrer equation for the 111, 220 and 311 reflections) continuously increases for 1200 < Tp < 2000°C, up to about 10-12 nm for Tp = 1600°C, and 20 nm for Tp = 2000°C (fig. 23). A weak peak appears for $2\theta=34.22°$ (d=0.262 nm) from Tp=1200°C, as a shouldering of the 111 peak and it becomes more and more separated as Tp is raised.

Raman spectroscopy

The Raman spectroscopy data for the bulk of the fibers show that increasing both Tp and tp results in (i) a slight decrease of the relative intensity of the 1350 cm^{-1} band (normalized to the 1600 cm^{-1} band), (ii) a narrowing of the width of the two bands and (iii) a change in the shape of the 1600 cm^{-1} band, suggesting the occurrence of a doublet (fig. 24-25).

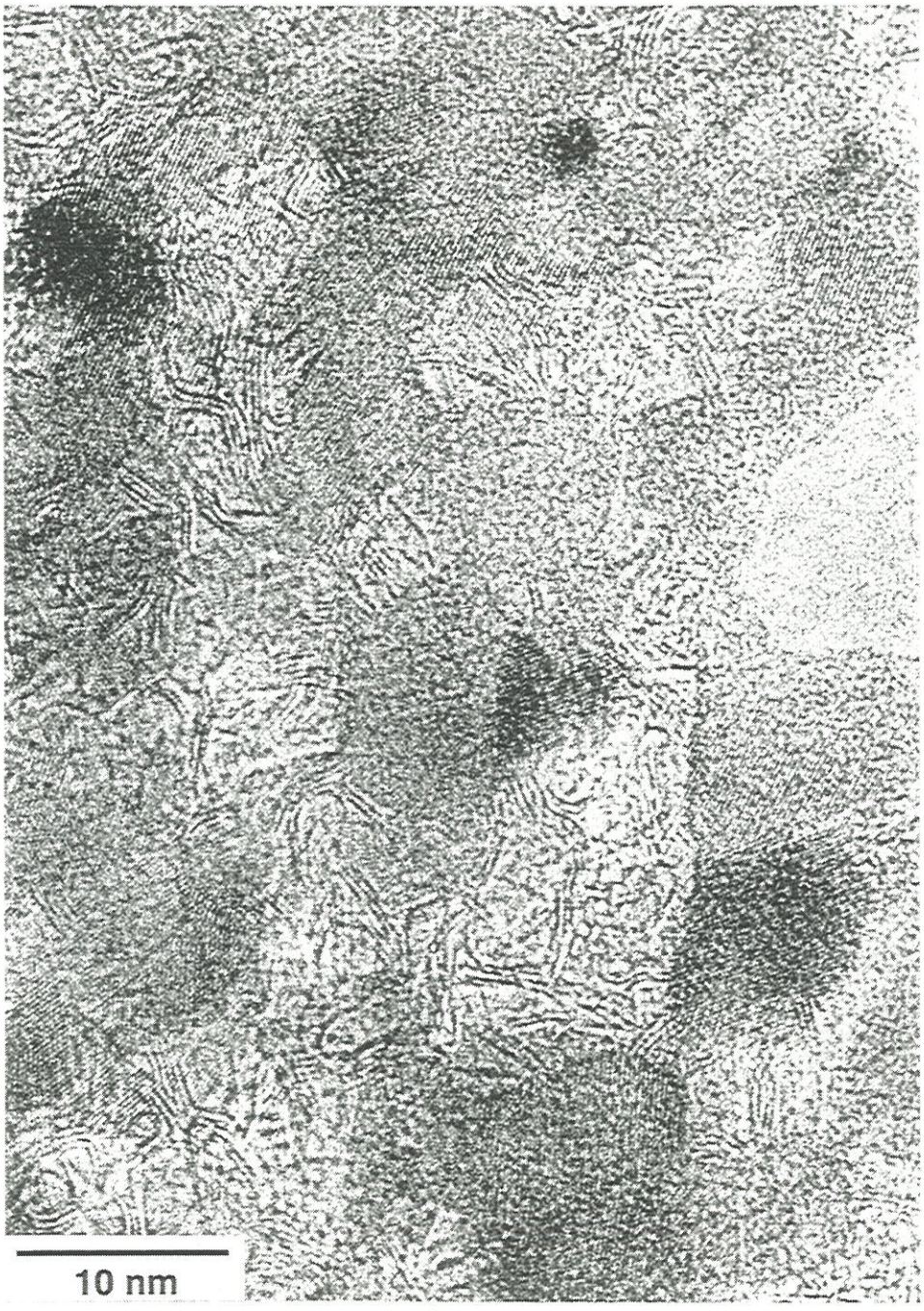


Fig. 20b: HRTEM micrograph of Hi-Nicalon fiber heat-treated 1h at Tp=1400°C under pure argon.

Fig. 21: HRTEM micrograph of Hi-Nicalon fiber heat-treated 1h at Tp=1600°C under pure argon.

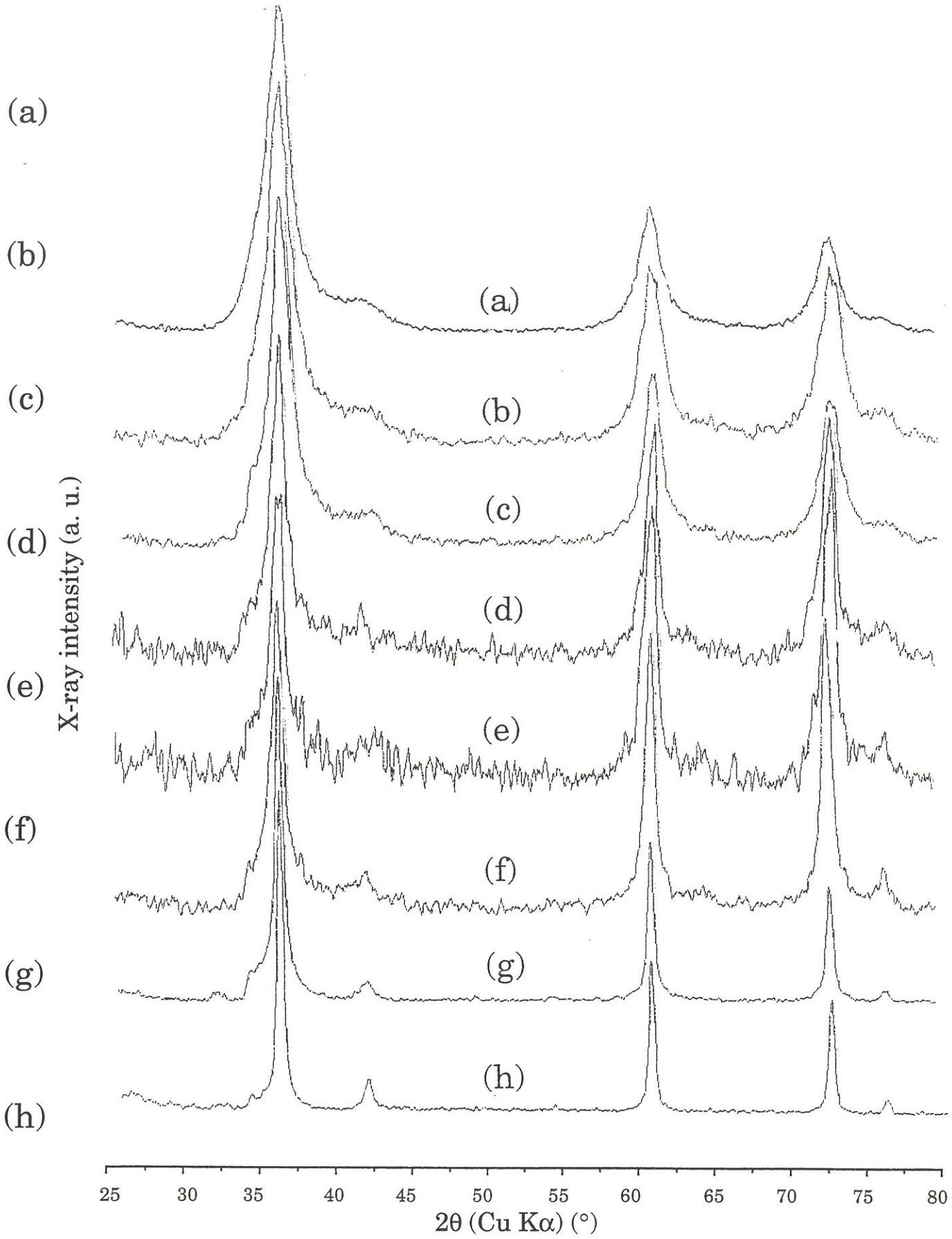


Fig. 22: XRD spectra of Hi-Nicalon fibers, as a function of pyrolysis temperature (Tp) and duration (tp), in argon (100 kPa). (a) as-received, (b) Tp=1200°C; tp=1h, (c) Tp=1400°C; tp=1h, (d) Tp=1500°C; tp=1h, (e) Tp=1600°C; tp=1h, (f) Tp=1600°C; tp=10h, (g) Tp=1800°C; tp=1h and (h) Tp=2000°C; tp=1h.

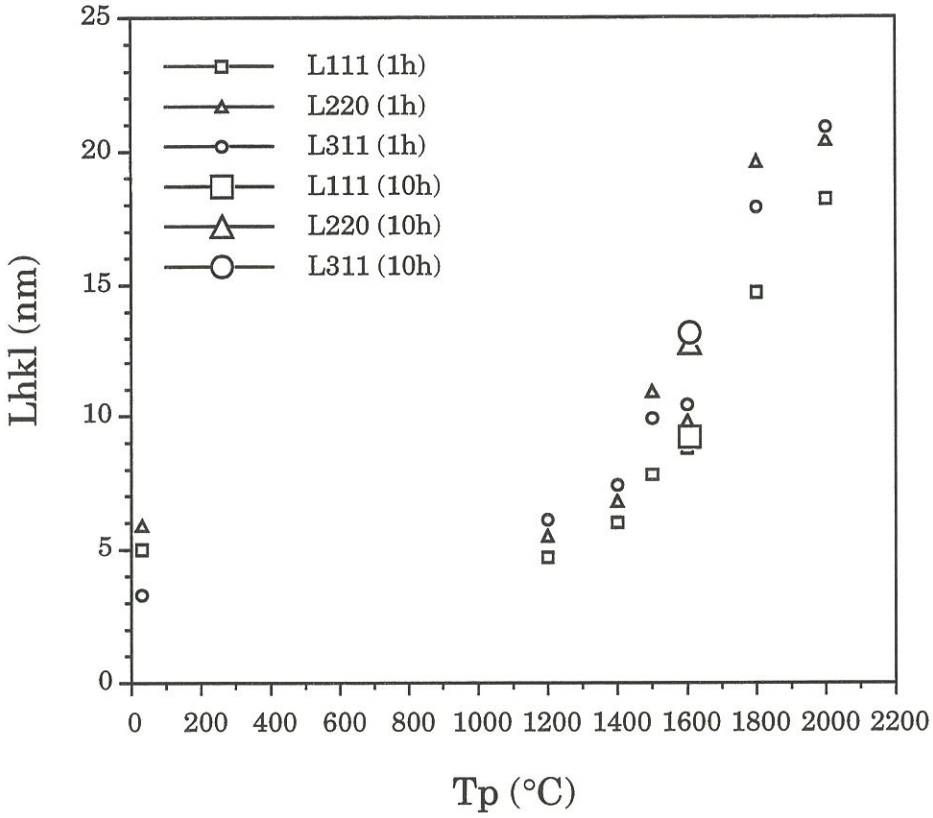


Fig. 23: β-SiC crystallite apparent size of Hi-Nicalon fibers as a function of annealing temperature in pure argon (100 kPa).

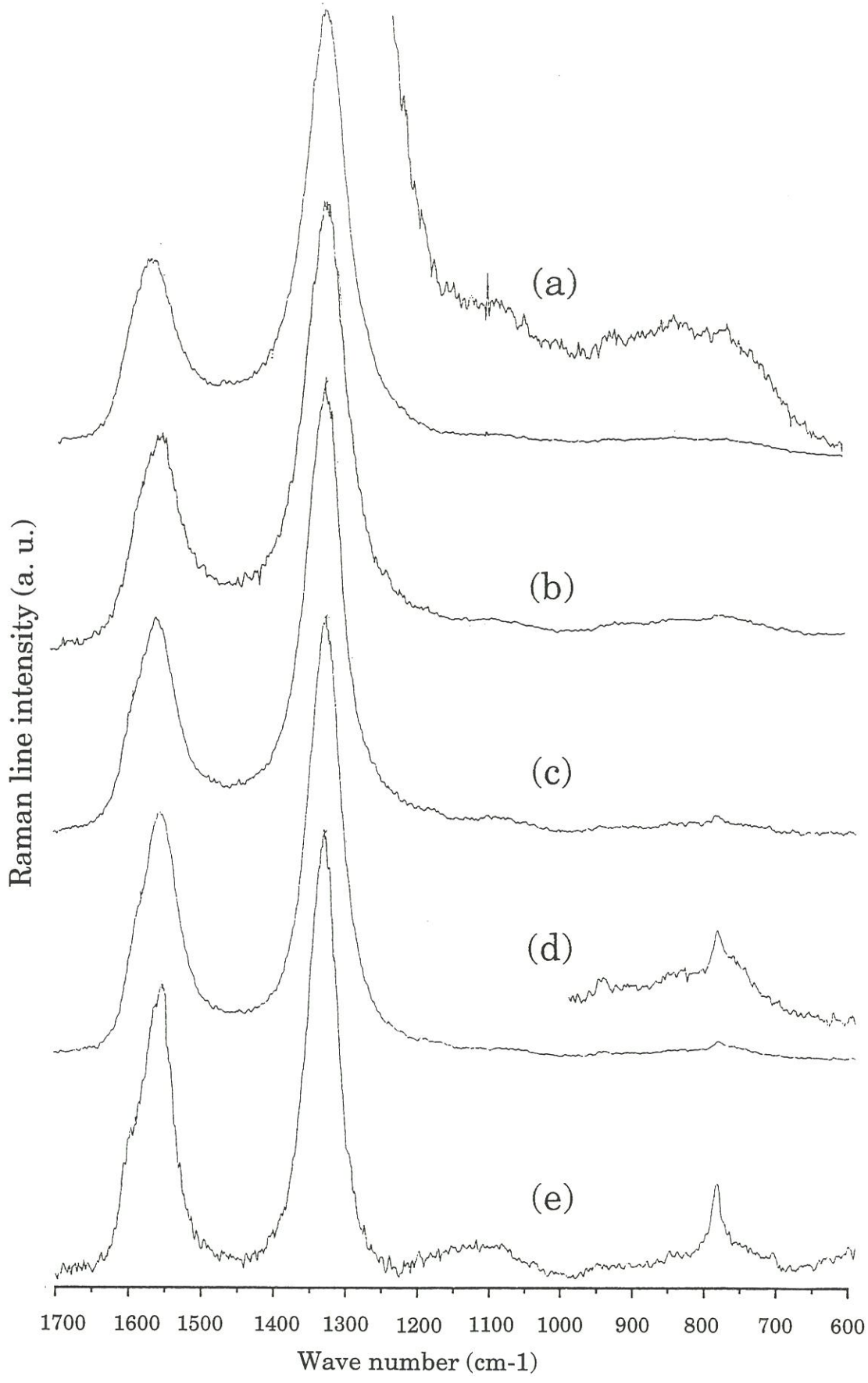


Fig. 24: Raman spectra from the bulk and the surface of Hi-Nicalon fibers, as a function of pyrolysis temperature (Tp) and duration (tp), in argon (100 kPa). (a) as-received (bulk), (b) Tp=1400°C; tp=1h (bulk), (c) Tp=1600°C; tp=1h (bulk), (d) Tp=1600°C; tp=10h (bulk) (e) Tp=1600°C; tp=10h (surface).

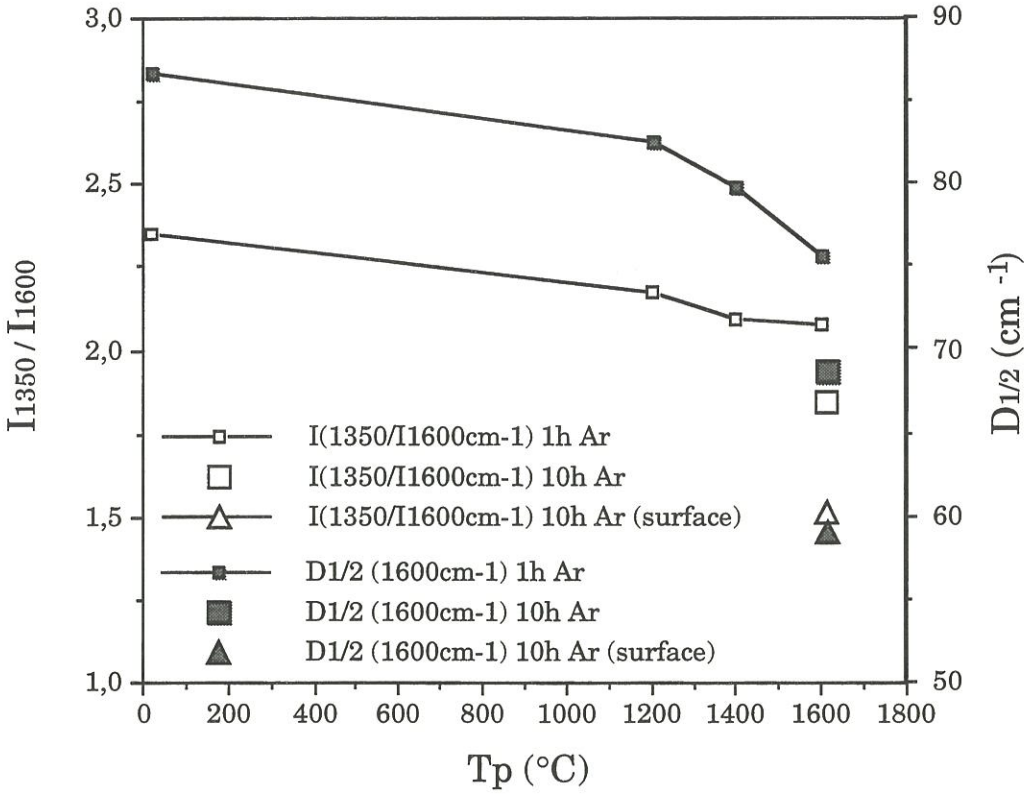


Fig. 25: Variation of the I_{1350} / I_{1600} ratio and width at half-height of the 1600 cm-1 Raman band, as a function of the annealing temperature for Hi-Nicalon fibers.

The analysis of the surface of the fibre (Tp = 1600°C; tp = 10h) clearly shows that the relative intensity of the 1600 cm^{-1} peak and its width are respectively higher and lower than when measured in the bulk.

Beyond Tp = 1600°C, a weak and narrow peak appears at 800 cm^{-1} whose intensity increases with tp and when measured from the surface of the fiber. This peak is assigned to β–SiC [42-47].

Solid NMR analysis

No difference is observed between the as-received and the heat-treated fiber at Tp = 1600°C, for the ^{13}C MAS-NMR spectra except a small change in the shape and a slight chemical shift toward a lower value of the peak centered at 130 p.p.m..

The -19 and -23 p.p.m. components of the peak centered at -16 p.p.m. on the ^{29}Si MAS-NMR spectra are slightly weaker after the heat treatment.

III.2.4 - Density

The density increases as Tp is raised, from 1400 to 1800°C (for tp = 1h) and as tp is raised, from 1 to 10h (for Tp = 1600°C). It decreases beyond Tp = 1800°C (fig. 26).

II.2.5 - TGA analysis under inert atmosphere

The slight weight loss which has been mentioned for the as-received fiber in the range 1200-1400°C is no more observed when the fiber has been previously annealed (1600°C/1h/Ar) (fig. 9). No weight loss is detected until 1650°C. However, a decomposition takes place beyond 1800°C, as for the untreated fiber.

III.2.6 - Electron Spin Resonance

The g-value is almost unchanged when the fiber is heat-treated at Tp = 1600°C, while the paramagnetic susceptibility (χ_p) and the spin concentration (N) both strongly decrease (table II). Such a behaviour has already been observed for Si-C-O fibers, but at lower HTT [48].

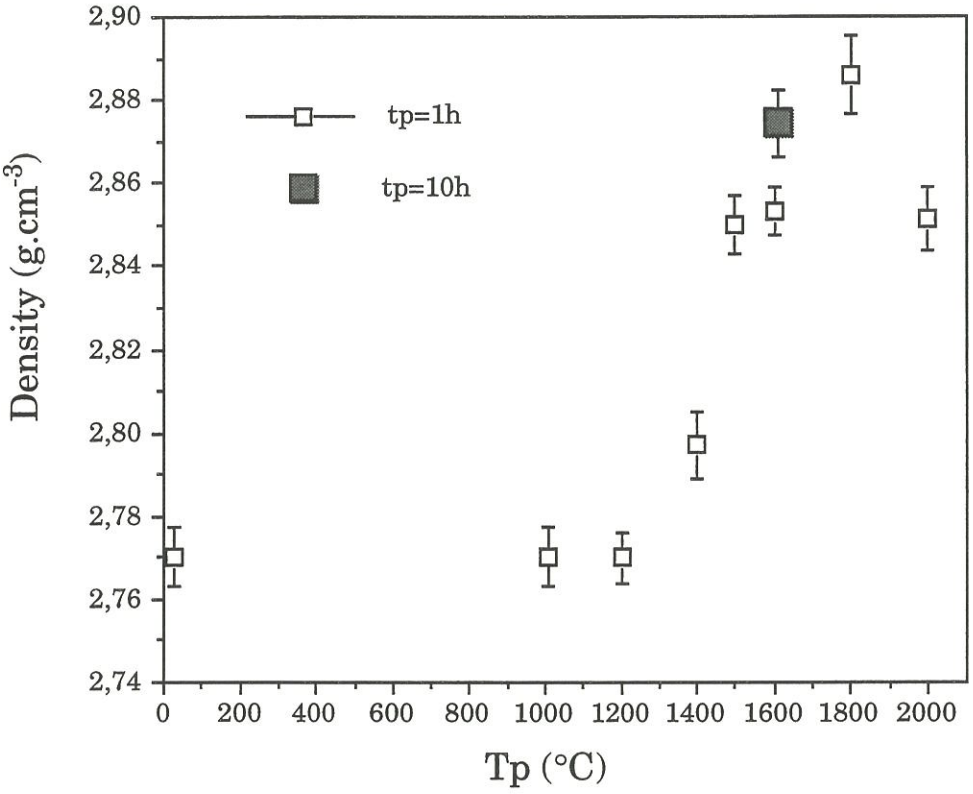


Fig. 26: Density of Hi-Nicalon fibers as a function of annealing temperature (Tp) and duration (tp), in argon (100kPa).

III.2.7 - Electrical conductivity

The electrical conductivity (σ) measured at ambient increases with Tp and tp (fig. 27), particularly for 1200 < Tp < 1400°C. Furthermore, σ becomes less and less temperature-dependent as Tp is raised. The marked semi-conducting behaviour of the as-received fiber vanishes as Tp is raised (i.e. the apparent activation energy decreases). The fibers annealed at 1600°C (1 and 10h) have been slightly oxidized (600°C for 5 min.) before the conductivity measurements in order to remove the thin carbon layer at their surface. Only a slight decrease of σ was observed after oxidation and no change in the electrical properties was detected, indicating that the electrical properties of the fiber depend on the bulk rather than on the surface carbon layer.

III.2.8 - Mechanical properties at ambient

The tensile strength is almost unchanged for Tp=1400°C (fig. 28). It decreases with Tp and tp, first slightly (1400-1600°C) and then dramatically. No important change in the Young's modulus is observed as Tp is raised.

IV - DISCUSSION

IV.1 - Thermal behaviour under inert atmosphere

IV.1.1 - Chemical change

As expected, the oxygen free fiber has a much better thermal stability from a chemical point of view with respect to its Si-C-O counterpart. As a matter of fact, the stability of SiC + C mixtures is expected to be thermodynamically limited by the decomposition of SiC (reported to occur at about 2550°C under a pressure of one atmophere [50]). Conversely, that of the Si-C-O fibre is limited by the decomposition of the amorphous SiC_xO_y phase at temperatures in excess of $\approx$ 1200°C [8-20]. Owing to the very low concentration of residual oxygen in the Si-C fiber, the oxycarbide phase is a minor phase of the material. This feature is confirmed by the ^{29}Si MAS-

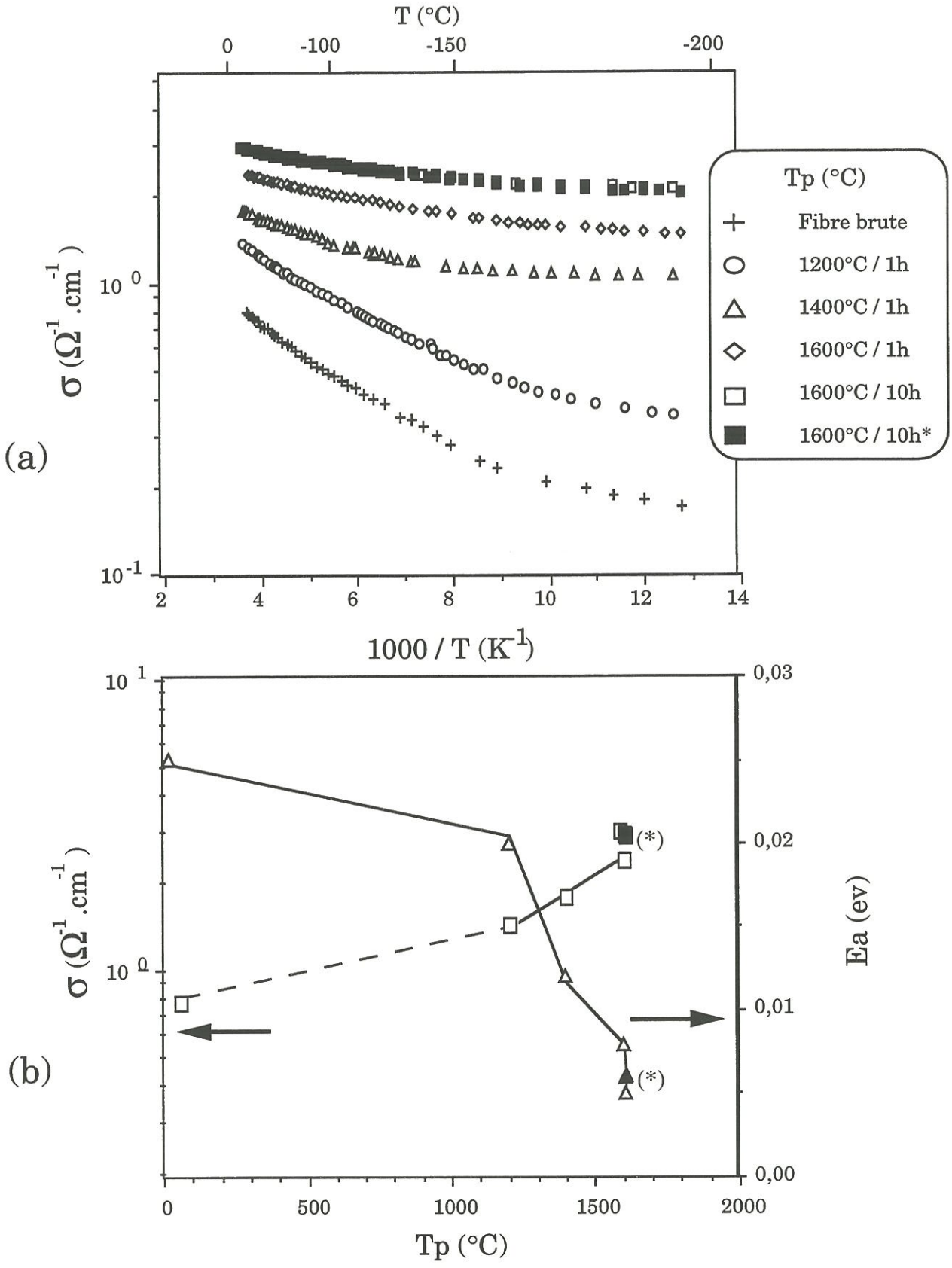


Fig. 27: Electrical behavior of Hi-Nicalon fibers: (a) thermal variations of the electrical conductivity (* fibers intentionally oxidized after annealing at 1600°C) and (b) variations of the electrical conductivity at ambient and apparent activation energy (determined in the range 200-300K), as a function of annealing temperature Tp.

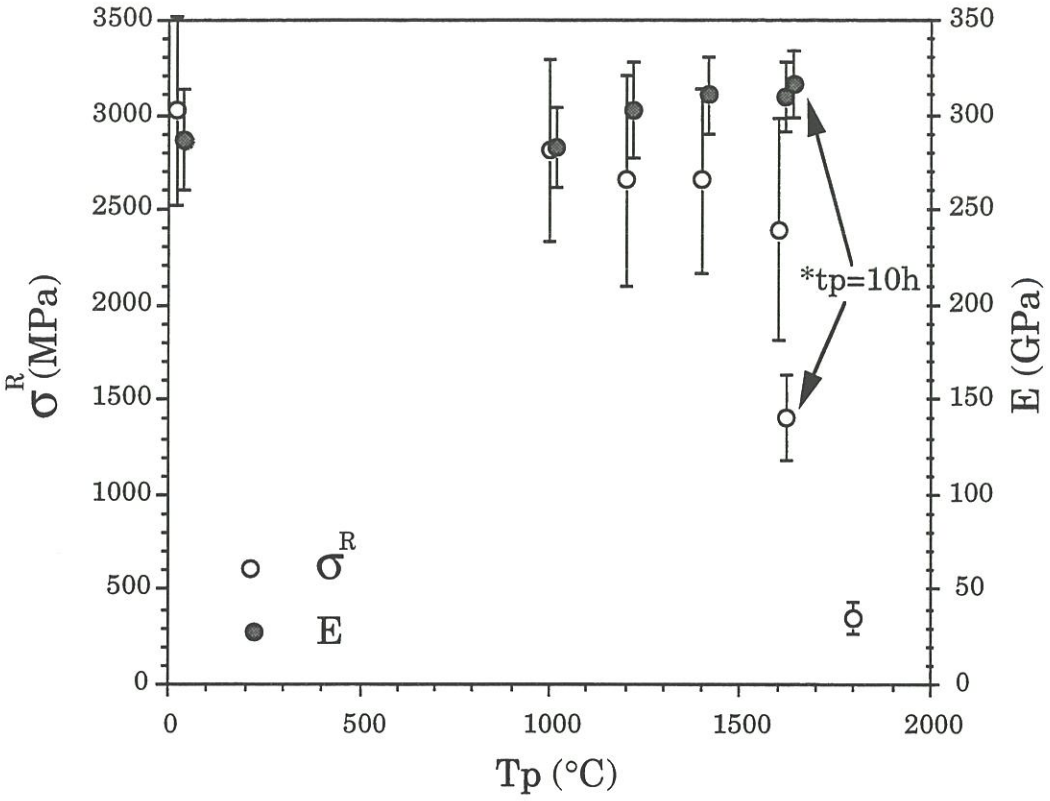


Fig. 28: Variations of the tensile failure strength and Young's modulus at ambient of Si-C fibers as a function of annealing temperature under argon (100 kPa). (tp=1h except *).

NMR spectrum which shows the occurrence of only SiC_4 silicon sites (fig. 8). Nevertheless, an oxygen-enriched layer is present at the surface of the as-received fiber. This layer is not thermally stable and decomposes at Tp = 1200°C (tp = 1h) with the formation of $SiO_{(g)}$ and $CO_{(g)}$.

The fiber undergoes a slight superficial decomposition under the form of a silicon depletion. The carbon-enriched layer at the surface of the heat-treated fibers (as-observed by AES) does not result from a vapour deposition from the carbonaceous environment, since it was not observed on a pure SiC single crystal annealed in similar conditions. The carbon-enriched layer is detected at a temperature as low as 1400°C at the fiber surface and progresses with increasing Tp and tp through the bulk of the fiber. This carbon layer at the fiber surface might result from the decomposition of SiC nanocrystals (although it is expected to occur at a much higher temperature for bulk polycrystalline SiC). A recent experimental study of the SiC + C system under vacuum at high temperatures has shown that gaseous silicon ($Si_{(g)}$) is the major species in the gas phase [50]. Under our annealing conditions and especially at the surface of the fibers, the thermodynamical equilibrium might not be reached and thus, the evolution of $Si_{(g)}$ is expected to result in a silicon depletion of the surface of the fibers. This phenomenon might be strongly enhanced by the very small size of the SiC crystals (a few nm). Additionally, one might take into account the occurence an active oxidation mechanism, due to very low residual oxygen pressure from the annealing furnace atmosphere or to the residual oxygen within the fiber bulk. In that case, the decomposition would locally result in evolution of silicon and carbon monoxides. $SiO_{(g)}$ is not stable at low temperature and is supposed to condense on the cool parts of the furnace or to react with the graphite crucible. Under these conditions, silicon monoxide would not reach its equilibrium pressure and thus a preferential evolution of $SiO_{(g)}$ with respect to $CO_{(g)}$ would be expected, resulting in a silicon depletion of the fiber.

IV. 1.2 - Structural and textural changes

SiC phase

No structural evolution is detected below Tp = 1200°C, suggesting that the fiber was fabricated at a temperature ranging from 1200 to 1400°C. The SiC fiber is remarkably stable from a structural point of view at high temperatures with respect to the Si-C-O fiber. The oxycarbide phase, responsible for both chemical instability and drastic grain growth in the latter is almost no more present in the former. The thermal stability of the Si-C fiber is thus highly improved and only a limited change in its microstructure is observed upon heating. Nevertheless, a slight β-SiC grain growth is still noticed at Tp=1400°C by TEM (fig. 19) and XRD (fig. 22) in the bulk of the fibers. Since there is no change in the composition up to Tp = 1800°C, the occurrence of a growth of the mean crystal size means that the two phases, (i.e., SiC and free carbon) segregate with increasing temperature (some SiC grains grow when others disappear). The driving force is the difference in surface or/and interface energy [51].

According to the TEM data, SiC grains are observed to be often separated from each other by the free carbon intergranular phase, but they also might be connected through grain boundaries (though it is not easily observed by TEM). The diffusion of silicon-based species along the surface of SiC grains and may be also through the intergranular carbon phase must be considered to explain the grain growth. This phenomenon would be made easier by the high porosity of the intergranular material. If one assumes density values equal to 3.2 $g.cm^{-3}$ for SiC and 1.8 $g.cm^{-3}$ for free carbon, the overall porosity in the fiber should be 6 %, or 25 % in the only intergranular phase. Atomic silicon might be the "feeding" species for SiC crystal growth, the carbon atoms being provided from the free carbon at the C/SiC interface. Owing to the presence of residual oxygen atoms (≈ 1 at. %), likely bonded to silicon atoms at the SiC grain surface at low temperature, silicon and carbon monoxides might as well take a significant part in the SiC crystal growth, through a vapour-transport promoted mechanism. As a matter of fact, the total pressure at equilibrium upon a $SiC+SiO_2+C$ mixture of both $SiO_{(g)}$ and $CO_{(g)}$ species is about five order of magnitude higher than that of $Si_{(g)}$ upon a SiC+C mixture at 1250°C [50]. The bulk of the fiber can be considered as a closed system, since no chemical

change is detected after heat-treatments for Tp ≤ 1800°C. These considerations suggest that the coarsening/shrinkage mechanism of the SiC crystals might be also promoted by a chemical transport of $SiO_{(g)}$ and $CO_{(g)}$ between the SiC grains, through the porous intergranular free carbon phase. The mechanism would be governed by the equilibrium equation :

$$2C_{(s)} + SiO_{(g)} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} SiC_{(s)} + CO_{(g)} \qquad (4)$$

with $\log(P_{SiO}/P_{CO}) = -2.26$ at 1800 K [52]), equation $(4_{(1)})$ being responsible for the grain growth of SiC crystals and eq. $(4_{(2)})$ for their shrinkage. It is well known that an exaggerated grain growth during sintering (detrimentally to densification) of an oxygen-containing SiC powder (≈ 0.5 wt. %) is related to vapour transport by SiO [53-54].

The SiC grain shrinkage $(4_{(2)})$ in the fiber is expected to also result in free-carbon formation. The uncompleted carbon cages around SiC crystals which are more often observed by TEM analysis as Tp is raised (fig. 20-21), could be partly due to such a phenomenon especially at a high annealing temperature. This assumption seems to be confirmed by the fact that at Tp = 1600°C, thick and curved carbon layer stacks are observed around small size SiC crystals (or even pores) rather than around the larger-size crystals.

Such a mechanism of crystal growth is very different from that occurring during the Si-C-O fiber degradation. The former takes place under near chemical-equilibrium conditions and is driven by the lowering of surface energy, when the latter takes place far from the equilibrium, as a result of chemical reactions involving the metastable $SiO_xC_{(1-\frac{x}{2})}$:

$$SiO_xC_{(1-\frac{x}{2})} \rightarrow SiO_{(g)} + (x-1)CO_{(g)} + (2-\frac{3x}{2})\,C_{(s)} \qquad (5)$$

$$SiO_{(g)} + 2C_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)} + CO_{(g)} \qquad (4)$$

For very high temperatures, Tp > 1800°C, a silicon depletion is observed mainly at the surface of the low-oxygen fibers (but also in the core), owing to the decomposition of SiC (see *IV*). In addition to that phenomenon, β-SiC crystals of

large size (few μm) are observed at the surface of the fibers. These grains are partly inlayed in the fiber, suggesting a growing mechanism such as that depicted by equation (4). But since the main part of the grain is free, a vapour-vapour induced reaction is supposed to be more likely the coarsening mechanism. If oxygen traces still remain in the atmosphere, the following reaction may be involved :

$$SiO_{(g)} + 3\ CO_{(g)} \rightarrow SiC_{(s)} + 2\ CO_{2(g)} \quad (6)$$

followed by the CO_2 reduction and oxidation of the free carbon of the fiber or of the graphite crucible according to:

$$CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightarrow 2CO_{(g)} \quad (7)$$

eq. (6) and (7) being represented by the overall reaction:

$$SiO_{(g)} + 2C_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)} + CO_{(g)} \quad (4)$$

These reactions would thus explain the SiC crystal growth, according to a mechanism involved for the SiC whiskers growth [55]. Shimoo et al. have also noticed such a large crystal growth on the skin of low oxygen SiC fibers, but after treatments at a lower heat-treatment temperature (from Tp > 1600°C) [56]. A higher residual oxygen pressure in the annealing atmosphere might be responsible for this phenomenon (alumina environment).

Such large size crystals were not observed within the bulk of the fiber, owing to the presence of the free carbon phase which inhibits grain-boundary and/or gazeous diffusion, required for recrystallization. Furthermore, a carbon excess induces a lowering of the $SiO_{(g)}$ pressure inhibiting the vapour-transport reactions (eq. 4) responsible for the grain-coarsening [53-54].

The occurrence of SiC polytypes in addition to the β-SiC phase in the fiber can be assessed by MAS-NMR and TEM analyses. As a matter of fact, both characteristic peaks of the SiC_4 and CSi_4 sites on the ^{29}Si and ^{13}C MAS-NMR spectra can be decomposed into 2 or 3 components (fig. 8). This unexpected feature (under the assumption of a pure β-SiC phase) suggests the presence of additional SiC polytypes [57], in agreement with other studies on the pyrolysis of PCS [58].

This assumption is also confirmed by XRD under the form of a shouldering on the SiC-111 peak (2θ=34.22°, d=0.262 nm) (fig. 6), absent on a pure β-SiC pattern, and which is more and more separated for Hi-Nicalon fibers, as Tp is raised. Stacking faults (with respect to β-SiC) are also observed by TEM but the presence of an other cristalline SiC phase has not formally been confirmed. The slight decrease of the -19 and -23 p.p.m. components with regard to the peak centered at -16 p.p.m. (SiC_4) on the ^{29}Si MAS-NMR spectra, suggests that stacking faults tend to decrease within the β-SiC structure after a 1600°C heat treatment.

Free carbon phase

The texture of the free carbon phase is, in the Si-C fiber, also very different from that in of the Si-C-O fiber. The molar fractions are almost the same (respectively 30 and 28 mol%) but the material is apparently better organized in the Si-C fiber, under the form of a discontinuous network between the SiC crystals. In the Si-C-O fiber, free carbon was present as basic structural units (BSU) still partly hydrogenated (i.e. 2-3 stacked aromatic layers of about 12 rings) surrounded by a continuous $SiO_xC_{(1-\frac{x}{2})}$ phase ($0 \leq x \leq 2$) [7, 42]. In the Hi-Nicalon fiber, most of the hydrogen atoms have been eliminated from the material during the fiber pyrolysis. As a matter of fact, ERDA only accounts for a very low residual hydrogen content. Furthermore, neutron diffraction[23] (which is very sensitive to hydrogen traces), has not shown its presence in the as-received fiber. Residual hydrogen atoms have been shown to remain in pyrolysed PCS in significant amounts for Tp=1200°C (≈ 5 at.% from NMR analysis) and its concentration strongly decreases at higher temperatures (it is only ≈ 0.6 at.% at 1400°C) [59]. Hydrogen is usually assumed to be bonded to the free carbon phase, at the aromatic layers periphery [5, 7, 36]. Our data suggest that the hydrogen atoms bonded to carbon atoms at the periphery of the carbon layers were eliminated during the carbonization of PCS in Hi-Nicalon fibers. It is known that, for carbon materials, the departure of hydrogen is strongly related to the increase of the number of free radicals [60]. As a matter of fact, a large amount of paramagnetic centers (ESR data) are present in the as-received fiber,

[23] With the diffractometer Orphée, with the collaboration of J. Dixmier, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, France.

which is assigned to the free carbon phase. They are supposed to result from the rupture of the C-H side-bonds in the carbonaceous phase. The spin concentration for Hi-Nicalon fiber is very high with respect to other carbonaceous materials, especially considering that the free carbon phase accounts for only about 11 wt. % of the whole material. When annealing temperature is raised, the growth of the carbon layers corresponds to the decrease of localized spin centers [48, 60].

Heat-treatment of the fiber at increasing temperatures results in a gradual organization of the free carbon phase in terms of the size of the carbon layers (La) and the number of stacked layers (N) or the thickness of the stacks Lc.

After an annealing treatment performed at Tp = 1400°C, from the LF TEM images (fig. 5 and 20), the carbon domains are apparently slightly larger than in the as-received fiber (La = 3-6 nm and 2-3 nm respectively, with no significant change in N). This organization of the free carbon phase might be explained (i) by the dewrinkling of the aromatic layer stacks and/or (ii) their association edge to edge into longer distorted layers. Despite the very low hydrogen concentration of the fiber, the arrangement of the carbon phase apparently corresponds to a simultaneous slight hydrogen evolution from the material (as assessed by ERDA) resulting from the rupture of the residual C-H bonds.

For Tp = 1600°C, the organization of the carbon network is still further improved. The free-radicals concentration decreases owing to the condensation and consequently, the extension of the carbon domains. The size of the wrinkled aromatic layers slightly increases (La = 5-10 nm) as well as the number of aromatic layers within the stacks (N = 7-12 vs N = 5-8 for the as-received or 1400°C-annealed fiber). Furthermore, the carbon layer stacks tend to organize flat on the surface of the SiC crystals. This behaviour has also been observed for pyrolysed PCS [42]. It is also observed for the thermal degradation of carbides where the decomposed crystals are coated with aromatic layers stacked flat upon their surface, forming perfect shells [61].

It is worthy of note that the organization process of the carbon phase in Hi-Nicalon is somewhat different from that usually reported for non graphitizable carbons resulting from the pyrolysis of an organic precursor, according to which a growth in N or Lc is observed first (stages 2 and 3) [61]. This feature might be explain by the fact that the organization of the carbon phase takes place within a

confined space limited by SiC-crystal faces (the major phase) in which, additionally, transport phenomena via the gas phase might occur, as already mentioned.

Heat treatments at increasing temperatures (Tp) result in a moderate densification of the fiber, starting between 1200 and 1400°C and being more pronounced for Tp=1500 and 1600°C. This feature corresponds to the temperature beyond which the first structural changes are observed, and suggest that the fibers were prepared at 1200-1400°C. This densification cannot be assigned to the SiC phase since it is already highly crystallized in the as-received fiber. The component responsible for the density increase seems to be the intergranular porous material and especially the free carbon rather than SiC. The densification is related to the progressive organization of free carbon depicted above associated to a collapse of pores. For Tp=1600°C, the density of the fiber is still lower than its theoretical value (d = 2.97 for a fully crystallized material) owing to the turbostratic nature of the carbon phase, whose density is lower than that of graphite.

From the literature, during the graphitization of poorly crystallized carbon the main features of the corresponding Raman spectra are : (i) a decrease of the width of the two peaks at 1350 and 1600 cm^{-1}, (ii) an increase of their intensity ratio (I_{1600}/I_{1350}) and (iii) as shift of the E2g peak from 1600 to 1580 cm^{-1} (as a matter of fact this peak is a doublet : the intensity of the 1600 cm^{-1} component decreases, as graphitization proceeds and the two peaks become more and more separate). These features have been observed to be directly related to the organization and crystallization of the carbon structure and texture [39-43]. A quantitative law between the I_{1600}/I_{1350} ratio and the graphite crystal size has also been established and validated by XRD analysis [40].

The Raman spectra of the Si-C and the Si-C-O fibers involve inconsistent features: as-expected, the vibration bands of the spectrum of the Si-C fiber are sharper than for the Si-C-O fibers, owing to the better organization state of the free carbon phase. Conversely, the I_{1600}/I_{1350} ratio is unexpectedly low for the Si-C fiber. This phenomenon is not understood yet. It might be related to the different microstructures of the carbon phase in the two types of fiber as depicted above.

The spectra of the fiber at increasing Tp (fig. 24) illustrate the progressive organization of carbon already observed by TEM which results in (i) a slow decrease in intensity of the 1350 cm^{-1} peak, (ii) a more pronounced decrease of the E_{2g} peak width and (iii) some spitting of the doublets at 1580-1600 cm^{-1} whose 1580 cm^{-1}

component intensity increases. A third peak at 800 cm^{-1} assigned to silicon carbide clearly appears for Tp ≥ 1400°C whose intensity increases with Tp, owing to the coarsening of β-SiC.

IV. 1.3 - Electrical properties changes

It appears from the data recorded from the as-received Hi-Nicalon fiber ($\sigma \approx 1$ $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ at ambient) that the component controlling the electrical behaviour is obviously the free-carbon rather than the β-SiC phase. As a matter of fact, σ currently ranges from 1 to 100 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ for nanocrystalline carbons resulting from the carbonization of aromatic hydrocarbons [41, 60], while it is only about 10^{-5} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ for polycrystalline SiC, at ambient.

The as-received fibre exhibits a semi-conducting type electrical behaviour. This feature is also commonly encountered in carbon materials. Such a behaviour can not be explained by a classical crystalline semi-conducting model (graphite behaves as a semi-metal), but rather by the Mott-CFO model (from Cohen, Frische and Ovshinsky), which involves an apparent semi-conducting behaviour with an apparent activation energy (as determined from σ measurements), for amorphous or partially organized materials [60]. Non-crystalline carbons can be described as a mixture of two phases; the former is made of stacked carbon layers, long enough to be conductive, whereas the latter is insulating (poorly organized carbon, pores, spacing between the hydrogenated periphery of aromatic domains). The "coalescence" of the conductive domains, observed during the heat-treatments at increasing temperature, gives rise to a fast increase in conductivity according to a percolation effect [60].

On the basis of the variations of the electrical behaviour of carbon materials as a function of the heat-treatment temperature and of the previously described structural and textural change in the fiber, the electrical properties of the fiber can be discussed as follows :

The electrical conductivity (σ) already increases after a heat treatment at a temperature as low as Tp=1200°C, while no apparent chemical and structural change were observed (fig. 27). This feature might be related to some low release of residual hydrogen, though the fiber is thought to be prepared at a higher temperature. When the remaining hydrogen atoms, located at the boundary of the

carbon domains (at the periphery of the aromatic layers) are released, the mobility of the free charge carriers through the intergranular carbon phase is improved according to the mechanism described above. This does not necessary result in an apparent organization of the texture of free carbon.

The conductivity still increases and the apparent activation energy decreases between Tp=1200°C and Tp=1400°C, probably as the result of the organization of the free carbon phase (as observed by TEM and RSMA). From a structural point of view, these features result in (i) a collapse of pores and a densification and (ii) in an increase of the size of the conductive cabon domains, in agreement with the percolation effect reported for carbon materials.

For Tp=1600°C (tp=1h) σ still increases as the carbon crystallites slightly grow in length and thickness. An evolution of σ is also noticed for increasing annealing time (tp=10h) and becomes almost temperature independent as for graphite materials.

IV.1.4 - Mechanical changes

The thermal stability of the ex-PCS fiber is highly improved by use of an oxygen-free curing process, from both chemical and structural points of view. As a matter of fact, the failure strength (σ^R) at room temperature of the fibers is unchanged for Tp $\leq$ 1400°C, and a slight decrease is only noticed ($\approx$ 15%) after a 1600°C/1h annealing treatment. As a comparison, the failure strength of Si-C-O fibers drops after annealing at temperatures as low as 1200°C for tp = 1h, or even 1000°C for tp = 10 h, owing to the decomposition of the SiO_xC_y phase [13-16].

Despite the low oxygen content of the Si-C fiber a decomposition takes place at fiber surface, resulting in a silicon depleted layer and a SiC crystal growth. These features are thought to induce the formation of surface flaws of large size and thus, a decrease of σ^R. The Young's modulus of the as-received Si-C fiber is much higher than that of the Si-C-O fibers (285 GPa versus 200 GPa). This correlates with the fact that (i) the fiber contains larger amounts of better organized crystalline phases (SiC and free-carbon) and (ii) the compliant SiC_xO_y amorphous phase is almost no more present in the Si-C fibre. Only a small change in E is observed after annealing at increasing Tp. A slight increase for Tp $\geq$ 1200°C could be assigned to the densification of the fibre.

IV.2 - Thermal behaviour under oxidizing atmosphere

The oxidation behaviour of silicon-based materials has been broadly studied for many years [62-74]. They are characterized by a good oxidation resistance under high oxygen pressures owing to the formation of viscous silica at the surface of the material which limits the oxygen diffusion. Within the passive regime, kinetics of growth of the oxide layer are usually reported to obey a parabolic law. Such a time dependence indicates that, like for pure silicon [62], oxidation of SiC is controlled by molecular-oxygen diffusion through the growing silica layer [75]. Oxidation kinetics are subjected to large variations, and, unexpectedly, to very variable thermal dependences (activation energies currently ranging from 80 to 500 kJ/mol). This discrepancy is thought to be related to the different nature of the studied materials (single crystals or polycrystalline (CVD or sintered) SiC).

Only few authors have investigated the oxidation kinetics of SiC fibers, in air or dry oxygen [69-74]. Filipuzzi and Naslain [71] and Shimoo [72] established from TGA experiments that a parabolic law is also obeyed for the oxidation of Si-C-O fibers within the range 800°C ≤ T ≤ 1200°C. Beyond 1200°C, the crystallization of the oxide film, the formation of microcracks and the thermal metastability of the Si-C-O fibers enhance the oxidation kinetics. Activation energies derived from parabolic kinetic constants are lower (70-80 $kJ.mol^{-1}$ [71] or 137 $kJ.mol^{-1}$ [74]) than those generally reported for pure SiC. This behaviour might be related to the diffusion of residual hydrogen from the bulk of the fiber, through the silica scale and/or to the formation of a porous oxide [71].

The oxide film remains smooth, apparently crack-free and adhesive for 1000 ≤ T ≤ 1400°C (fig. 13). The thickness of the silica is constant along the fiber (when e ≤ 1μm) indicating that oxidation was not locally favoured by flaws, from the fiber or within the oxide layer (bubbles, cracks).

At 1000°C, the silica is amorphous. Crystallization starts at 1200°C and mainly yields α-cristobalite. Crystallization of silica is generally reported to occur at a temperature close to 1400°C [64]. Such unexpected behaviour at a temperature as low as 1200°C, might be related to the presence of traces of Al, Ca, Na, Mg in ex-PCS fibers [10], which are known to enhance crystallization [64-65] and are also reported to increase the oxidation rate [66-67]. The volume change and viscosity loss

occurring during the transition are apparently not detrimental to the oxygen-tightness of oxide film for $T \leq 1400°C$ and $t \leq 15h$ (fig. 13b).

An increase of the volume of oxidized filaments is noticed during the growth of the silica. The product (silica) to reactant volume ratio (Δ) is equal to 1.66, indicating that the expanding oxide scale has the capability of covering the substrate in a continuous manner. Despite crystallization, the oxide layer is thought to be viscous enough at 1400°C, to release mechanical stresses and thus, to maintain a protective covering.

This is apparently no longer true for $T > 1400°C$ (fig. 14). The silica thickness is much higher (reaching few μm) and comprises several debonded concentric layers. The texture of the oxide layer is thought to have been formed at high temperatures rather than during the fast cooling (irregular cracks would have been visible). Oxidation kinetics are probably too fast and the viscosity of the oxide enhanced by crystallization too high, for the stresses induced by the volume change to be released.

The kinetics of growth of the silica layer on the Si-C filaments in dry oxygen obey a parabolic law in the temperature range 1000-1400°C for $t \leq 15h$ (fig. 12) and the kinetic constants (K_T)are close to those obtained for the oxygen-cured fiber, within the range 1000-1200°C [71]. One should notice that the parabolic law is still obeyed up to 1400°C for the Si-C fiber, whereas it was no longer true beyond 1200°C for the Si-C-O Nicalon fiber [71, 72]. This feature is related to the higher thermal stability of the oxygen-free fibers.

The parabolic law is ruled-out for $T > 1400°C$ or is only observed for a short period ($t < 2$-3h) at $T = 1500°C$. The kinetics of growth of the oxide layer become apparently linear for $T = 1500°C$ and $t > 3h$, suggesting that the layer is no longer protective. This feature correlates with the formation of a discontinuous and unprotective oxide layer as a consequence of the stresses induced by the volume changes during the oxidation of the ceramic and the crystallization of the silica layer. Oxygen diffusion is made easier and therefore, enhances dramatically the oxidation rate.

Oxidation kinetics are thermally activated (equation (3)), like for various Si-based materials. Eq. 3 is obeyed within the 1000-1400°C temperature range (fig. 15). The apparent activation energy ($Ea = 107 \pm 4$ kJ.mol^{-1}) is lower than that reported by

Shimoo et al. for a similar material (234 $kJ.mol^{-1}$ [74], but not far from those found for Si-C-O fibers (80-137 $kJ.mol^{-1}$ [71-72]) or pure silicon (117 $kJ.mol^{-1}$ [62]).

This Ea value suggests that the oxidation mechanism for low oxygen Si-C fibers within the temperature range 1000-1400°C, is also controlled by permeation of molecular oxygen through the growing oxide film (Ea = 113 $kJ.mol^{-1}$). Nevertheless, the kinetic constants at a given temperature, are higher, and the Ea values are much lower for the Si-C fibers than those reported for pure polycristalline SiC (150-300 $kJ.mol^{-1}$). The oxidation behaviour of the latter is complicated by the presence of dopants (sintering aids) and the propensity for crystallization of the oxide film. Costello and Tressler found Ea values as low as 120 kJ/mol for the oxidation of (0001) Si face in a SiC single crystal (the crystal face exhibiting the highest oxidation rate) and 140 $kJ.mol^{-1}$ for thermally deposited SiC (CNTD) [65]. These oxidation data are very similar to those observed for the Si-C fibers.

V - CONCLUSION

Oxygen-free fibers (< 1 at.%) prepared according to a spinning / electron-beam curing / pyrolysis process consist of a mixture of β-SiC nanocrystals of about 5 nm in average size (2-15 nm) and free carbon. The carbon phase consists itself of stacked carbon layers, 2-3 nm in extension (La) with ≈ 5 layers by stack. (7-8 layers are also observed). The carbon stacks are aggregated edge-to-edge between the SiC crystals, where they usually lie flat on their faces, building a carbon network along the fiber.

With respect to the Si-C-O fiber, this microstructure gives rise to original properties such as improved density (d = 2.77 vs 2.56 $g.cm^{-3}$), stiffness (E = 285 vs 200 GPa) and electrical conductivity ($\sigma \approx 1$ vs 10^{-4} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$). The Si-C fibers clearly show a much better thermal stability owing to the absence of unstable SiO_xC_y phase.

However, despite the chemical stability of the fiber, a slight structural evolution of both SiC and free carbon occurs within Tp = 1200-1400°C and improves with increasing tp and Tp. Residual oxygen is thought to be partly responsible for the β-SiC grain growth through the formation of silicon and carbon monoxide species. As Tp is raised, a β-SiC grain growth is observed. Simultaneously, the small carbon layer stacks are observed to organize into larger distorted domains

(Tp ≥ 1400°C) and along the c-axis, into thicker stacks at higher temperatures (Tp ≥ 1600°C).

A moderate decomposition is also observed beyond Tp = 1400°C at the fiber surface, under the form of a carbon enriched layer. This layer which is observed to increase in thickness with tp and Tp could be related to an active oxidation mechanism, involving an evolution of silicon and carbon monoxides. This phenomenon might be responsible for the formation of surface flaws and the strength decrease of the fibers observed beyond Tp=1600°C.

The Si-C fibers has almost the same oxidation resistance than the Si-C-O fibers but the parabolic growth law of the silica thickness is still obeyed up to 1400°C for the former, whereas it is no longer true beyond 1200°C for the latter. For Tp=1500°C, the silica is no more protective and the parabolic law is ruled-out.

Acknowledgements

This work has been supported by SEP and CNRS. The authors are undebted to Nippon Carbon for the supply of the Hi-Nicalon samples. They gratefully thank Pr. Legrand from Laboratoire de Physique Quantique (ESPCI, Paris) for the NMR analyses, Pr. Delhaes, Pr. Marchand, M. Amiell and Dr. Canet from Centre de Recherche Paul Pascal (UPR from CNRS, Pessac) for the ESR analyses and their assistance in the conductivity measurements, Dr. Couzi from Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline (URA from CNRS, Talence) for the Raman analyses, H. Guegan, from Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan, for providing ERDA results.

REFERENCES

[1] S. YAJIMA, J. HAYASHI and M. OMORI, "Continuous Silicon Carbide Fibers of High Tensile Strength" Chem. Letters, (1975) 931-934.

[2] S. YAJIMA, K. OKAMURA and M. OMORI, "Structural Analysis in Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength" Chem. Letters, (1975) 1209-1212.

[3] S. YAJIMA, K. OKAMURA, J. HAYASHI and M. OMORI, J. Am. Ceram. Soc. Bull., **59** (1976) 324.

[4] S. YAJIMA, Y. HESEGAWA, J. HAYASHI and M. IIMURA, J. Mater. Sci., **13** (1978) 2529-2576.

[5] C. LAFFON, A. M. FLANCK, P. LAGARDE, M. LARIDJANI, R. HAGEGE, P. OLRY, J. COTTERET, J. DIXMIER, J. L. MIQUEL, H. HAMMEL and A. P. LEGRAND, "Study of Nicalon-based Ceramic Fibres and Powders by EXAFS Spectrometry, X-ray Diffractometry and some Additional Methods" J. Mater. Sci., **24** (1989) 1503-1512.

[6] L. PORTE and A. SARTRE, "Evidence for a Silicon Oxycarbide Phase in the Nicalon Silicon Carbide Fibre" J. Mat. Sci. **24** (1989) 271-75.

[7] P. LE COUSTUMER, M. MONTHIOUX and A. OBERLIN, "Understanding Nicalon Fiber" J. Eur. Ceram. Soc., **11** (1993) 95-103

[8] T. MAH, N. LECHT, D.E. Mc CULLUM, J.R. HOENIGMAN, H.M. KIM, A.P. KATZ and H.A. LIPSITT, "Thermal Stability of SiC Fibers (Nicalon)" J. Mater. Sci., **19** (1984) 1191-1201.

[9] T.J. CLARK, R.M. ARONS, I.B. STAMATOFF and J. RABE, "Thermal Degradation of Nicalon SiC Fibers" Ceram. Eng. and. Sci. Proc., **6** [7-8] (1985) 576-588.

[10] S.M. JOHNSON, R.D. BRITTAIN, R.H. LAMOREAU and D.J. ROWCLIFFE, "Degradation Mechanisms of Silicon Carbide Fibers" J. Am. Ceram. Soc., **71** [3] (1988) C-132-C-135.

[11] P. SCHRECK, C. VIX-GUTERL, P. EHRBURGER and J. LAHAYE, "Reactivity and Molecular Structure of Silicon Carbide Fibers Derived from Polycarbosilane: I, Thermal Behaviour and Reactivity", J. Mater. Sci., **27** (1992) 4237-4242.

[12] T. SHIMOO, H. CHEN and K. OKAMURA, "Pyrolysis of Si-C-O Fibres (Nicalon) at Temperature from 1473 K to 1673 K", J. Ceram. Soc. of Japan, int. Ed., **100** (1991) 48-52.

[13] T.J. CLARK, M. JAFFE, J.R. and N.R. LANGLEY, "Thermal Stability Characterization of SiC Ceramic Fibers: I, Mechanical Property and Chemical Structure Effects", Ceram. Eng. and. Sci. Proc., **7** [7-8] (1986) 901-913.

[14] T.ISIKAWA, H. ISHIKAWA and H. TERANISHI, "Strength and Structure of SiC Fiber after Exposure to High Temperature", High Temp. Mater. Chem. IV, Proc. of the Electrochem. Soc., (1988) 205-211.

[15] M.H. JASKOWIAK and J.A. DI CARLO, "Pressure Effects on the Thermal Stability of Silicon Carbide Fibers", J. Am. Ceram. Soc., **72** [2] (1989) 192-197.
[16] B.A. BENDER, J.S. WALLACE and D.J. SCHRODT, "Effects of Thermochemical Treatments on the Strength and Microstructure of SiC Fibers", J. Mater. Sci. **26** (1991) 970-971.
[17] T. YAMAMURA, T. ISHIRKAWA, M. SHIBUYA, T.HISAYUKI and K. OKAMURA., J. Mater. Sci., **23** (1988) 2589.
[18] D.B. FISBACH, P.M. LEMOINE and G.V. YEN, "Mechanical Properties and Structure of a new Commercial SiC-type Fiber (Tyranno)", J. Mat. Sci., **23** (1988) 9987-993.
[19] R. CHAIM, A.H. HEUER and R.T. CHEN, "Microstructural and Microchemical Characterization of Silicon Carbide and Silicon Carbonitride Ceramic Fibers Produced from Polymer Precurseur", J. Am. Ceram. Soc., **71** [11] (1988) 960-969.
[20] R. BODET, N. JIA and R.E. TRESSLER, "Effects of Microstructural Instability on the Rupture Strength of Si-C-O (Nicalon) and Si-N-C-O (HPZ) Fibers", J. Am. Ceram. Soc.,
[21] D. MOCAER, R. PAILLER, R. NASLAIN, C. RICHARD, J.P. PILLOT and J. DUNOGUES, "Si-C-N Ceramics with a High Microstructural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors, Part II: Effect of Oxygen-Curing on Properties of ex-PCSZ Monofilaments", J. Mat. Sci. **28** (1993) 2632-2638.
[22] D. MOCAER, R. PAILLER, R. NASLAIN, C. RICHARD, J.P. PILLOT, J. DUNOGUES, O. DELVERDIER and M. MONTHIOUX, "Si-C-N Ceramics with a High Microstructural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors, Part III: Effect of Pyrolysis Conditions on the Nature and Properties of oxygen-cured derived Monofilaments", J. Mat. Sci. **28** (1993) 2639-2653.
[23] W. TOREKI, C.D. BATICH, M.D. SACKS, M. SALEEM, G.J. CHOI and A.A. MORONNE, "Polymer-Derived Silicon Carbide Fibers with Low-Oxygen Content and Improved Thermomechanical Stability", Comp. Sci. Tech. **51** (1994) 145-159.
[24] Y. HASEGAWA, "New Curing Method for Polycarbosilane with Unsaturated Hydrocarbons and Application to Thermally Stable SiC Fiber", Comp. Sci. Tech. **51** (1994) 161-166

[25] D.C. DELEEUW and J. LIPOWITZ, "Preparation of Substantially Crystalline Silicon Carbide Fibers from Polycarbosilane", Eur. Pat. No. 0 438 117 A1, Jan. 15 1991.

[26] J. LIPOWITZ, J.A. RABE and G.A. ZANK, "Polycrystalline SiC Fibers from Organosilicon Polymers", Ceram. Eng. Sci. Proc. **12** [9-10] (1991) 1819-1831.

[27] J. LIPOWITZ, T. BARNARD, D. BUJALSKI, J.A. RABE, G.A. ZANK, A. ZANGVIL and Y. XU, "Fine-Diameter Polycrystalline SiC Fibers", Comp. Sci. Tech. **51** (1994) 167-171.

[28] Y. XU, A. ZANGVIL, J. LIPOWITZ, J.A. RABE and G.A. ZANK, "Microstructure and Microchemistry of Polymer-Derived Crystalline SiC Fibers", Ceram. Soc. **76** [12] (1993) 3034-3040.

[29] K. OKAMURA, M. SATO, T. SEGUSHI and S. KAWANISHI, "Preparation of High-Temperature strength SiC Fiber" Controlled Interphases in Composite Materials (H. Ishida, ed.), Elsevier (1990) 209-218.

[30] M. TAKEDA, Y. IMAI, H. ICHIKAWA T. ICHIKAWA, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Propreties of Low Oxygen Content SiC Fibers on High Temperature Heat Treatments", Ceram. Eng. Sci. Proc., **12** (7-8) (1991) 1007-1018.

[31] M. TAKEDA, Y. IMAI, H. ICHIKAWA, T. ICHIKAWA, N. KASAI, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Thermal Stability of the Low Oxygen Silicon Carbide Fibers Derived from Polycarbosilane", Ceram. Eng. Sci. Proc., **13**[7-8] (1992) 209-217.

[32] M. TAKEDA, Y. IMAI, H. ICHIKAWA, T. ICHIKAWA, N. KASAI, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Thermomechanical Analysis of the Low Oxygen Silicon Carbide Fibers Derived from Polycarbosilane", Ceram. Eng. Sci. Proc., **14**[7-8] (1993) 540-547.

[33] T. ICHIKAWA, "Recent Developments of the SiC fiber Nicalon and its Composites, Including Properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for Ultra-High Temperature", Comp. Sci. Tech. **51** (1994) 135-144.

[34] J. F. VILLENEUVE, D. MOCAER, R. PAILLER, R. NASLAIN and P. OLRY, 'Tensile Testing at High Temperatures of ex-PCS Si-C-O and ex-PCSZ Si-C-N Single Filaments", J. Mater. Sci., **28** (1993) 1227-36.

[35] R. BODET, J. LAMON, N. JIA and R. E. TRESSLER,"Microstructural Stability and Creep Behaviour of Si-C-O (Nicalon) Fibers in Carbon Monoxide and Argon Environments", submitted to J. Am. Ceram. Soc.

[36] C. GERARDIN, M. HENRY and F. TAULELLE, "NMR Characterization of Silicon Carbides and Carbonitrides. A Method for Quantifying the Silicon Sites and the Free Carbon Phase", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 271, M.J. Hampden-Smith et al. ed., 27 April 1992 San Francisco.

[37] R. BODET, X. BOURRAT, J. LAMON and R. NASLAIN, "Tensile Creep Behaviour of a Silicon Carbide-Based Fiber with a Low Oxygen Content", to be published in J. Mat. Sci.

[38] F. LAANANI, M. MONTHIOUX, C. GUIMON, G. CHOLLON and R. PAILLER, "A Comparative Study of some Heat-Treated Oxygen-Cured and Radiation-Cured Ceramic Fibers: Chemical, Structural and Nanotextural Aspects", to be published in J. Europ. Ceram. Soc..

[39] P. LESPADE, A. MARCHAND, M. COUZI and F. CRUEGE, Carbon, 22 (1984) 375.

[40] F. TUINSTRA and J. L. KOENIG, "Raman Spectrum of Graphite", J. Chem. Phys., 53 (1970) 1126.

[41] M.RICCI, "Carbonitrures hydrogénés obtenus par dépot chimique en phase vapeur assisté par un plasma réactif", thesis n°644, University of Bordeaux I, 1991.

[42] E. BOUILLON, F. LANGLAIS, R. PAILLER, R. NASLAIN, J.C. SARTHOU, A. DELPUECH, C. LAFFON, P. LAGARDE, F. CRUEGE, P.V. HUONG, M. MONTHIOUX and A. OBERLIN, "Conversion Mechanisms of Polycarbosilane Precursor into SiC-Based Ceramic Material", J. Mater. Sci., 26 (1991) 1333-1345.

[43] E. BOUILLON, R. PAILLER, R. NASLAIN, E. BAQUE, M. BIROT, J.P. PILLOT, J. DUNOGUES and P.V. HUONG, "New Polycarbosilane Models: Pyrolysis of Series of Functional Polycarbosilanes", Chem. Mater. 3 (1991) 356.

[44] Y. SAZAKI, Y. NASHINA, M. SATO and K. OKAMURA, "Raman Study of SiC Fibers Made from Polycarbosilane", J. Mater. Sci., 22 (1987) 443-448.

[45] R. J. DAY, V. PIDDOCK, R. TAYLOR, R. J. YOUNG and M. ZAKIKHANI, "The distribution of Graphite Microcrystals and the Sensibility of their Raman Bands to Strain in SiC Fibers", J. Mater. Sci., 24 (1989) 2898-2902.

[46] P. MARTINEAU, M. LAHAYE, R. PAILLER, R. NASLAIN, M. COUZI and F. CRUEGE, J. Mater. Sci., 19 (1984) 2731.

[47] K. GOHLERT, G. IRME, L. MICHLOWSKY and J. MONECKE, "Polytypenanalyse von SiC Mittels Ramanspectroscopie", Mat.-wiss. u. Werckstofftech., 21 (1990) 108-112.

[48] P. DELHAES, internal report, Rhone Poulenc, Centre de Recherche Paul Pascal (1987).
[49] O. CHAUVET, L. ZUPPIROLI and I. SOLOMON, Mater. Sci. and Eng., B11 (1992) 303-306.
[50] P. ROCABOIS, thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1993.
[51] W.D. KINGERY, H.K. BOWEN and D.R. UHLMANN, Introduction to Ceramics, Chap. 10: Grain Growth, Sintering and Vitrification, E. Burke et al. ed. (1975) 448-515.
[52] E.A. GULBRANSEN and S.A. JANSSON, "The High-Temparature Oxidation, Reduction, and Volatilization Reactions of Silicon and Silicon Carbide", Oxidation of Metals, Vol. 4, No. 3, (1972) 181-201.
[53] W.V. VAN RIJSWICK, J. Am. Ceram. Soc., **73** [1] (1990) 148-149.
[54] S. PROCHAZKA and R.J. CHARLES, Amer. Ceram. Soc. Bull., [12] (1973) 885-891.
[55] A. CHRYSANTHOU, P. GRIEVESON and A. JHA, "Formation of silicon Carbide Whiskers and their Microstructure", J. Mater. Sci. **26** (1991) 3463-3476.
[56] T. SHIMOO, T. HAYATSU, M. NARISAWA, M. TAKEDA, H. ICHIKAWA, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, J. Ceram. Soc. Japan, **101** [12] (1993) 1379-1383.
[57] J.S. HARTMAN, M.F. RICHARDSON, B.L. SHERIFF and B.G. WINSBORROW, J. Am. Chem. Soc., **109** (1987) 6059.
[58] G.D. SORARU, F. BABONNEAU and J.D. MACKENSIE, J. Mat. Sci. **25** (1990) 3886-3893.
[59] C. GERARDIN, "Caractérisation par résonance magnétique nucléaire de matériaux céramiques à base de carbure ou carbonitrure de silicium obtenus par voie polymérique", thesis, University of Paris IV, 1991.
[60] P. DELHAES and F. CARMONA, "Physical Properties of Noncrystalline Carbons", Chem. Phys. Carbon, P.A. Thrower ed., **17** (1981) 89-174.
[61] A. OBERLIN, "High-Resolution TEM Studies of Carbonization and Graphitization", Chem. Phys. Carbon, P.A. Thrower ed., **22** (1989) 1-143.
[62] B. E. DEAL and A. S. GROVE, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicion"J. Appl. Phys. **36** [12] (1965) 3770-78.
[63] P. J. JORGENSEN, M. E. WADSWORTH and I. B. CUTLER, "Oxidation of Silicon Carbide"J. Am. Ceram. Soc. **42** [12] (1959) 613-16.

[64] J. A. COSTELLO and R. E. TRESSLER, "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered α-SiC", J. Am. Ceram. Soc. **64** [5-6] (1981) 327-31.

[65] J. A. COSTELLO and R. E. TRESSLER, "Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics: I, in Dry Oxygen", J. Am. Ceram. Soc. **69** [9] (1986) 674-681.

[66] Z. ZHENG, R.E. TRESSLER and K. E. SPEAR, "A Comparison of the Oxidation of Sodium-Implanted CVD Si_3N_4 with the oxidation of Sodium Implanted SiC-Crystals", Corrosion Science, **33** [4] (1992) 569-580.

[67] S.A. NEWCOMB, K.E. SPEAR and R.E. TRESSLER, "Fundamental Studies of Corrosion of Non-Oxide Structural Ceramics", Annual Review of the Center for Advanced Materials, Vol. III: GRI-Properties, Processing and Fabrication Technologies, Pennsylvania State University, Sept. 13, 1994.

[68] S. C. SINGHAL, "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed SiC", J. Mater. Sci. **11** (1976) 1246-53.

[69] R. WARREN and C.H. ANDERSON, "Silicon Carbide Fibers and their Potential for Use in Composite Materials. Part II", Composites Vol. 15 N^0 2 (1984) 101-111.

[70] T. J. CLARK, E. R. PRACK, M. I. AIDER and L. C. SAWYER "Oxidation of SiC Ceramic Fibers"Ceram. Eng. Sci. Proc. **7** [7,8] (1986) 901-13

[71] L. FILIPUZZI and R. NASLAIN, "Oxidation kinetics of SiC-based ceramic fibers", Proc. 7^{th} CIMTEC, Mater. Sci. Monograph(es) 68 Adv. Structural Inorg. Composites (P. Vincenzini, ed.), (1991) 35-46, Elsevier.

[72] T. SHIMOO, H. CHEN and K. OKAMURA, J. Ceram. Soc. Japan, **100** [7] (1992) 929-935.

[73] D. MOCAER, G. CHOLLON, R. PAILLER, L. FILIPUZZI and R. NASLAIN, "Si-C-N Ceramics with a High Microstructural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors, Part VI: Oxidation Kinetics of Model Filaments", J. Mater. Sci., **28** (1993) 3059-3068.

[74] T. SHIMOO, T. HAYATSU, M. TAKEDA, H. ICHIKAWA, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Mechanism of Oxidation of Low-Oxygen SiC Fiber Prepared by Electron Radiation Curing Method", J. Ceram. Soc. Japan, **102** [7] (1994) 617-622.

[75] F.J. NORTON, "Permeation of Gaseous Oxygen Through Vitrous Silica", Nature **171** (1961) 701.

APPENDIX: Calculation of the silica layer thickness of oxidized filaments from TGA data

1 - Definition of coefficients and data relating to as-received and oxidized fibers

- Silica relating coefficients

Let M_{Si} and M_{SiO_2} be the silicon and silica molar masses, and d_{SiO_2}, the silica density, respectively.

- As-received fiber relating data.

Let m_0, r_0, d and C_{Si} be the starting mass, average radius, density and silicon mass concentration of the as-received fiber.

- Oxidized fiber relating data.

Let Δm, r_e, r_i and e be the mass variation, the external radius, the radius of the non-oxidized core of the fiber and the silica thickness.

2 - Calculation of the silica layer thickness

The relative mass variation is defined according to the equation:

$$\frac{\Delta m}{m_0} = (\frac{r_i}{r_0})^2 \cdot (1 - \frac{d_{SiO_2}}{d}) + (\frac{r_e}{r_0})^2 \cdot \frac{d_{SiO_2}}{d} - 1 \qquad (1)$$

furthermore, the silicon mass into the oxidized fiber is equal to that into the formed silica. Then

$$\pi \cdot C_{Si} \cdot (r_0^2 - r_i^2) \cdot d = \pi \cdot \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}} \cdot (r_e^2 - r_i^2) \cdot d_{SiO_2}$$

or:

$$C_{Si} - \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}} \cdot \frac{d_{SiO_2}}{d} \cdot (\frac{r_e}{r_0})^2 + (\frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}} \cdot \frac{d_{SiO_2}}{d} - C_{Si}) \cdot (\frac{r_i}{r_0})^2 = 0 \qquad (2)$$

If A and Δ are defined by

$$A = Csi \cdot \frac{M_{SiO_2}}{M_{Si}} \qquad \text{et} \qquad \Delta = A \cdot \frac{d}{d_{SiO_2}}$$

(Δ being the Pilling-Bedworth factor i.e., the volume ratio of formed silica and oxidized material), r_e and r_i can be inferred from equations (1) and (2). Then

$$\left(\frac{r_i}{r_0}\right)^2 = 1 + \frac{1}{(1-A)} \cdot \frac{\Delta m}{m_0}$$

$$\left(\frac{r_e}{r_0}\right)^2 = 1 + \frac{(1-A\cdot\Delta)}{(1-A)} \cdot \frac{\Delta m}{m_0}$$

and finally: $e = r_e - r_i$

Remark: for low $\Delta m/m_0$ values, e can easily be written

$$e \approx \frac{1}{2} \cdot r_o \cdot \frac{A\cdot\Delta}{A-1} \cdot \frac{\Delta m}{m_o}$$

or

$$e \approx \frac{1}{2} \cdot r_o \cdot \frac{M_{SiO_2} \cdot C_{Si}}{M_{SiO_2} \cdot C_{Si} - M_{Si}} \cdot \frac{d}{d_{SiO_2}} \cdot \frac{\Delta m}{m_o}$$

(plane substract hypothesis)

PROJETS D'ARTICLES

CORRELATION BETWEEN MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL BEHAVIOR AT HIGH TEMPERATURES OF A SiC FIBER WITH A LOW OXYGEN CONTENT (HI-NICALON)

CORRELATION BETWEEN MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL BEHAVIOUR AT HIGH TEMPERATURES OF A SiC FIBER WITH A LOW OXYGEN CONTENT (HI-NICALON)

G. CHOLLON, R. PAILLER, R. NASLAIN
Laboratoire des composites Thermostructuraux, 3, allée de La Boétie, 33600 Pessac, France.

P. OLRY
Société Européenne de Propulsion, 33165 Saint Médard en Jalles, France.

ABSTRACT

An oxygen free Si-C fiber was studied on the chemical, structural and mechanical points of view as a function of annealing treatments (Tp, tp=1h). Despite of its high thermal stability with regard to the Si-C-O fiber, the Si-C fiber was subject to moderate SiC grain growth, organization of the free carbon phase and densification within the range Tp=1200-1400°C. The strength reduction at ambient for Tp≤1600°C might be caused by SiC coarsening or superficial degradation. Bend stress relaxation (BSR) and tensile creep tests shown that the as-received fiber undergoes a viscous flow from T=1000°C. The thermal dependance of the creep strain rate strongly increases for T≥1300°C. This feature might be partly explained by the structural evolution of the fiber occurring above this temperature. Heat treated fibers (Tp=1400-1600°C) exhibit a much better creep strength, probably owing to their improved structural organization.

KEY WORDS : Si-C fiber, heat-treatment, microstructure, tensile testing, bend-stress relaxation, creep.

I - INTRODUCTION

Composite materials for severe applications (high temperature, high loading and long duration), require fibrous reinforcements with excellent mechanical properties, chemical and structural stability and oxidation resistance at high temperatures [1-4].

Carbon fibers exhibit high stiffness (E), fracture strength (σ^R) and creep resistance at high temperatures under an inert atmosphere [5-6], but they are highly sensitive to oxidation at a temperature as low as 450°C [6-7]. Oxide fibers such as alumina, zirconia and more recently YAG are, as an evidence, thermally stable under an oxidizing atmosphere, but they have among others, a poor creep resistance at high temperatures [8-10]. Silicon carbide is one of best materials for the reinforcement of CMCs. As a matter of fact, SiC has excellent mechanical properties at high temperatures (σ^R, E, creep resistance) [1-3] but also a rather good oxidation resistance [1-4, 11-12].

Yajima et al. were the first to prepare SiC-based fibers with small diameter (d≈14 μm) (i.e. that were weavable). The preparation of the fibers involved the spinning of molten polycarbosilane (PCS), the curing of the green filaments in an oxidizing atmosphere and the pyrolysis in an inert atmosphere [13-14]. Such fibers are available under the trade name Nicalon. Unfortunately a lack of stability limits their temperature use (T < 1200°C) owing to their chemical composition and their structure. The fiber consists of β-SiC nanocrystals (d ≈ 2 nm) as well as free carbon under the form of basic structural units (BSU : turbostratic stacks of 2-3 aromatic carbon layers of about 10 cycles) which are both embedded within an intergranular amorphous material (SiC_xO_y) [15-17]. The silicon oxycarbide phase undergoes decomposition at about 1200°C with an evolution of carbon and silicon monoxides, an oxidation of free carbon and a crystallisation of the β-SiC phase [18-21]. The decomposition of the fiber results in a significant drop of the mechanical properties (σ^R, E) [22-23]. On the other hand, the oxycarbide phase which is a compliant material, is also responsible for the low creep resistance of the Si-C-O fiber [24-25].

Some years ago, Okamura et al. developed a physical curing process by electron beam irradiation under an inert atmosphere. The cross-linking of the polymeric framework is thus achieved according to the homolytic ruptures of the side chains functions and combination of radicals into a three dimensional PCS

structure, with an evolution of gaseous species (H_2, CH_4) [26]. The advantage of the process is that it does not introduce oxygen. As a consequence, the Si-C fibers are reported to be much more heat-resistant with respect to the Si-C-O fibers [26-28]. The nanotexture of this experimental fiber is apparently more simple than that of the Si-C-O fiber : it is almost only composed of β-SiC nanocrystals and free carbon [29-30].

The aim of the present work is to characterize the mechanical behaviour of such fibers at high temperatures, and especially after heat treatments at increasing temperatures (T_p). Correlation between (i) the chemical and structural change as a function of T_p and the (ii) mechanical properties at high temperatures has also been established and simple mechanisms were suggested to explain the mechanical behaviour of the fibers as a function of testing temperature.

II - EXPERIMENTAL

II.1 - Annealing treatments

Annealing treatments were performed with a high-temperature equipment composed with a graphite crucible heated with a radio frequency coil which has been described elsewhere [30]. The samples were rapidly heated (30°C.min^{-1}) and maintained at the annealing temperature Tp ($1200 < Tp < 2000$°C) under a high-purity argon atmosphere[24] (100 kPa) during a time tp ($1h < tp < 10h$).

II.2 - Physical, chemical and structural analysis

The elemental analysis of the fibers was determined by electron probe microanalysis (EPMA). The silicon, carbon and oxygen atomic percentage were determined in the wave length dispersion (WDS) mode by mean of a TAP crystal for Si-K_α and a PC2 multilayer crystal for C-K_α and O-K_α. Chemical standards assumed to be stoichiometric were used for calibration : SiC (for silicon and carbon) and SiO_2 (for oxygen). The chemical analysis of the as-received fibers was also investigated by usual elemental analysis techniques[25] .

---

[24] Argon N56 from Alphagaz.

[25] Service Central d'Analyse from C.N.R.S., Vernaison, France.

The morphology of the crept fibers were studied by SEM[26]. The structure of the monofilaments was studied at the nanometer scale by high resolution transmission electron microscopy (TEM)[27]. The samples were prepared according to the following procedure : the fibers were embedded in an epoxy resin which was cut into thin foils with an ultramicrotom. The TEM analyses were performed in the bright field (BF), dark field (DF), lattice fringes (LF) and selected area diffraction (SAD) modes.

The X-ray diffraction (XRD) spectra (Cu-Kα)[28] were recorded from a tow of fibers which has been successively heat-treated at increasing temperatures. The apparent mean grain size (L) of the β-SiC crystalline phase present in the samples was calculated from the width (D) of the (111) diffraction peak at mid-height, according to the following equation :

$$L = \frac{K \lambda}{D.\cos \theta}$$

where K is a constant (taken as 1), λ the Cu-Kα wave length (i.e. λ=0.154 nm) and θ the Bragg angle (θ =17.8° for β-SiC (111)).

The density of the samples was measured according to helium-pycnometry[29] on filament tows.

The thermal stability of the fibers was studied by thermogravimetric analysis (TGA)[30] under an inert atmosphere. Experiments were performed on samples of about 100 mg, set in a graphite crucible and progressively heated at a rate of 10°C/min. up to 1800°C, under flowing high purity argon (P=100kPa, Q=1l/h).

---

[26] 840 S, from Jeol.

[27] EM 400, from Philips, with collaboration of F. Laanani, M. Monthioux, Laboratoire Marcel Mathieu, 2, avenue du Pdt Pierre Angot, 64000 Pau, France.

[28] D5000, from Siemens.

[29] Accupyc 1330 from Micromeretics.

[30] TAG 24, from Setaram.

II.3 - Mechanical tests at high temperatures

II.3.1 - Bend Stress Relaxation tests (BSR)

Previous studies on the thermal behaviour of ceramic fibers have shown that a bend stress relaxation test was a simple and efficient method to compare the creep resistance of several fibers and sometimes to evaluate the temperature and time dependence [31-32].

A bending stress is applied to the fiber (which is initially perfectly straight) with a given and constant curvature R_0. The fiber is thus submitted to a heat treatment. After cooling, relaxation results in a residual curvature R with $R \geq R_0$. The stress relaxation can be quantify by the parameter m defined as :

$$m = 1 - \frac{R_0}{R}$$

For a given temperature and duration, heat resistant fibers are characterized by m values close to $m = 1$ ($R \gg R_0$) while m is close to $m = 0$ ($R \approx R_0$) for compliant fibers.

II.3.2 - Creep tests at high temperature under argon

The creep tests were carried-out on single fiber samples of about 160 mm in length. The ends of the filament were glued on alumina rods with a refractory cement. Its diameter was measured by laser interferometry. In order to minimize the variations of the applied stress along the fiber, only fibers with a constant diameter within the tested length have been submitted to creep tests. The creep apparatus, designed by R. Bodet et al. has been described elsewhere [25, 29]. The fiber is held at the bottom of the creep apparatus and connected to the extremity of an horizontal lever (fig. 1). The other end of the lever is locked to the axis of an inductive displacement transducer, recording the elongation of the fiber. The system is equilibrated and the load (which is calculated from the desired stress and the diameter of the fiber) is applied in the axis of the fiber.

In addition, some modifications have been done in order to improve the true creep elongation recording : an air tight translation system, commanded from the

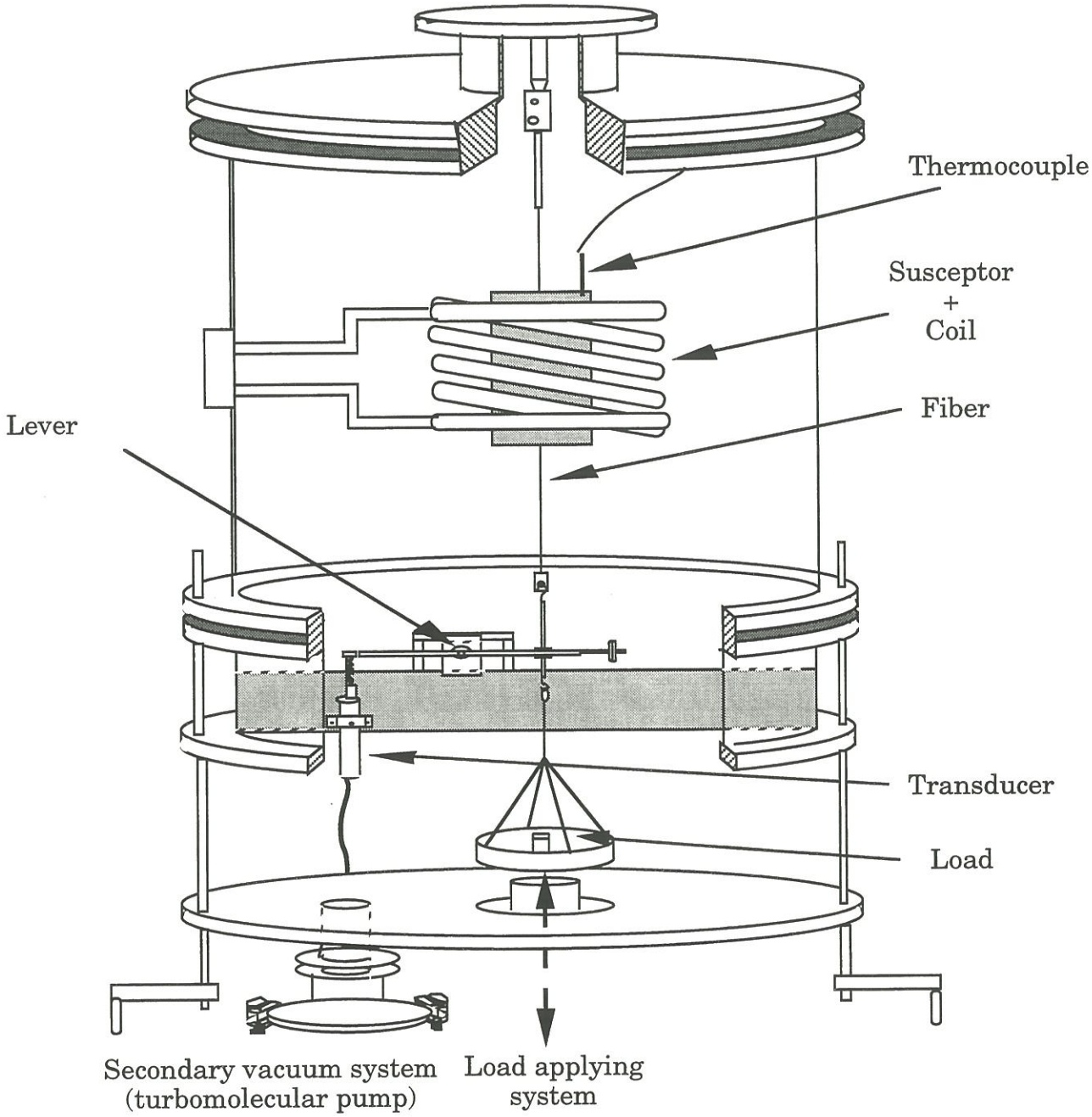


Fig. 1: Creep testing apparatus for monofilaments (from [25])

outside, allows the applying or the release of the load. The stress can thus be applied when the testing temperature is just achieved.

The chamber is first evacuated with a turbomolecular pump. When a good enough vacuum is achieved ($P \leq 10^{-5}$ Pa), the chamber is filled with high purity argon ($P = 10^5$ Pa). The fiber is then heated with a radio frequency furnace whose susceptor is a graphite cylindrical tube set around the fiber. Thermal profiles have been recorded along the axis of the fiber for several testing temperatures (T_t) (fig. 2). The heating rate was high (70°C.min^{-1}) and the stress was applied immediately after T_t is achieved, in order to avoid a structural evolution or a prior creep deformation of the fiber during heating.

The tests were carried-out in the range $1000 < T_t < 1600$°C and $0.5 \leq \sigma \leq 1$ GPa. Two kinds of tests have been performed : (i) classical creep tests involving a fast heating at T_t and a temperature plateau up to the rupture of the fiber (fig. 3a) and (ii) creep tests involving series of plateaux at increasing T_t values, recorded on the same fiber (fig. 3b). For the latter tests, the duration of each temperature plateau was chosen in order to record, for each T_t value, the steady state creep strain. The main advantage of these tests is that the variations of the creep rate with T_t can be investigated for a given fiber and stress.

II.3.3 - Tensile tests at high temperature

Tensile tests at high temperatures ($T \leq 1450$°C) in air have been carried-out in order to characterize the strength and stiffness of the fibers as a function of temperature (T_t). Considering the short duration of the test (the fiber is tensile-tested immediately after the testing temperature is achieved, i.e., 1-2 min.), the oxidation and the annealing of the fibers are not supposed to strongly affect the mechanical properties of the fiber.

A tensile testing method with "hot grips" may involves two disadvantages : (i) a chemical reaction between the cement and the fiber (that might result in a decrease of the fiber strength) and (ii) the creep deformation of the cement (altering the recording of the fiber deformation). As a consequence, a cold grip tensile testing system has been preferred.

The testing apparatus used for the tests is that developed by Villeneuve et al. [33] with the exception of the heating system. The fibers are heated with an

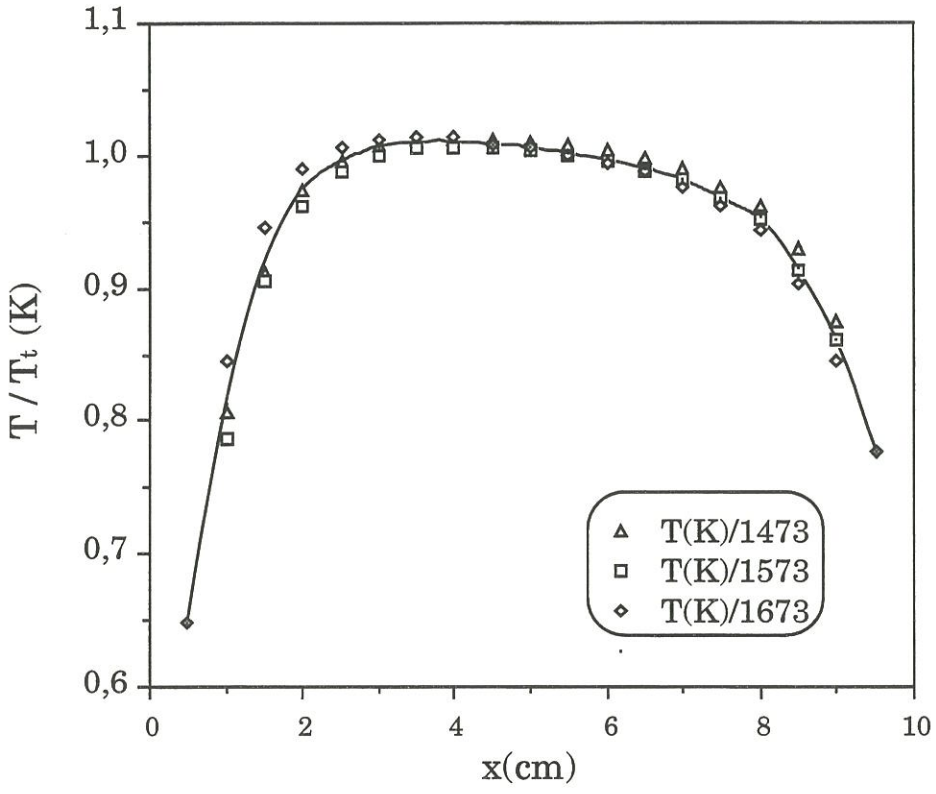


Fig. 2: Temperature profiles along the fiber axis for creep tests, as a function of testing temperature T_t.

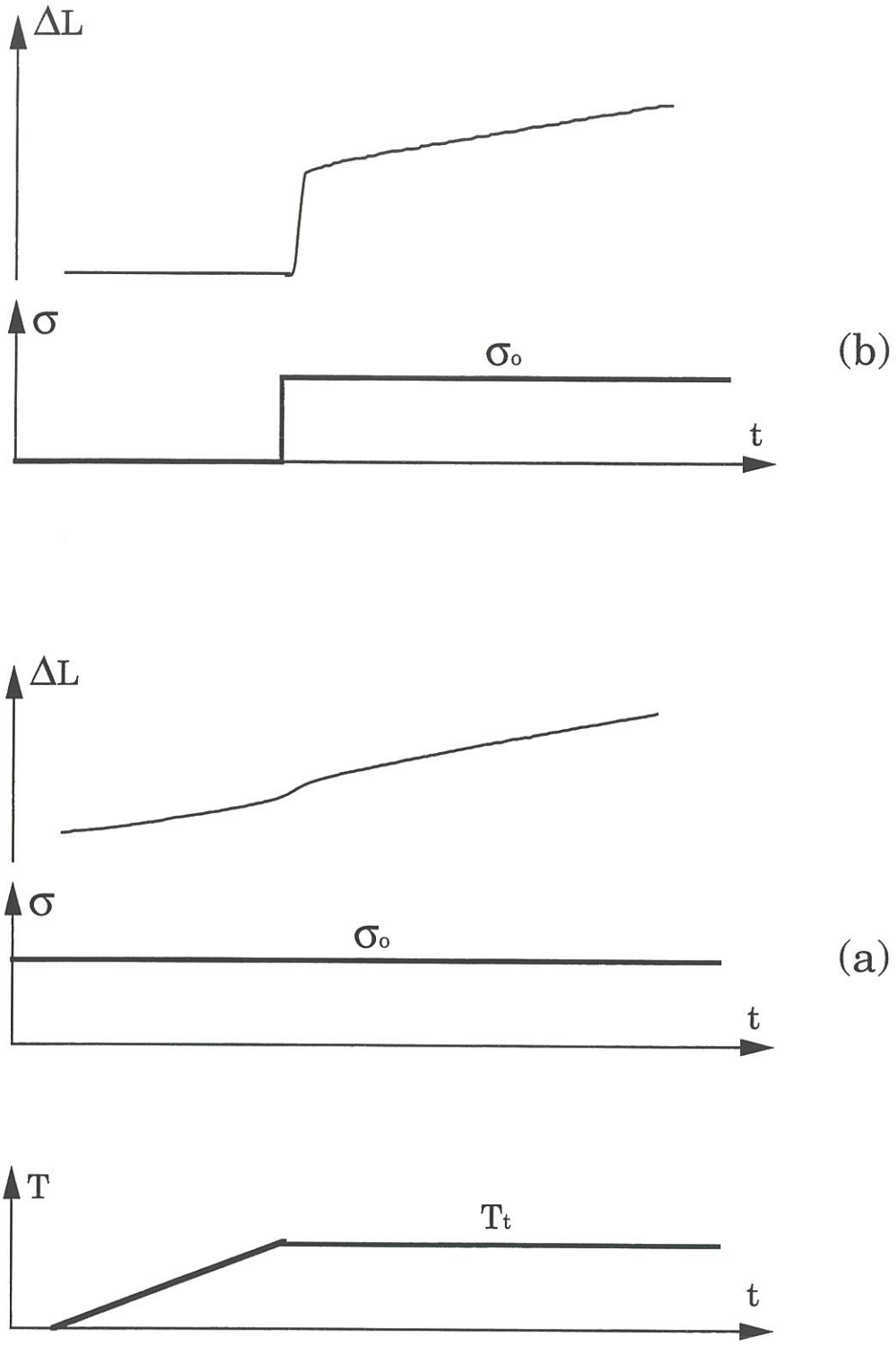


Fig. 3: Elongation curves of the fiber as a function of temperature, time and applied stress. (a) the stress is applied during heating, (b) the stress is applied when the testing temperature (T_t) is just raised.

openable platinum-resistance furnace, maintained at the testing temperature T_t and set around the fiber when mounted on the tensile apparatus (fig. 4). The end the fiber were glued to the grips (small alumina rods) with a refractory cement. The total gauge length L_0 was about 200 mm in order that the grips remained outside the furnace, in a cold part. As for creep tests, thermal profiles have been recorded for several testing temperatures (fig. 5). The elongation rate was 1 $mm.min^{-1}$.

III - RESULTS AND DISCUSSION

III.1 - Chemical and structural properties of the as-received and heat-treated fibers

The chemical and structural characterization of the fibers of both the as-received and heat treated states, has been published elsewhere [30]. Only the main conclusions will be recalled here for the purpose of the discussion.

The chemical analysis of the fibers by EPMA shows that the chemical composition is almost unchanged after a heat-treatment under argon up to T_p = 1800°C. It is close to : Si : 41.0 at. %; C : 58.1 at. % and O : 0.9 at. %. The Hi-Nicalon fiber has a very low oxygen content and an excess of free carbon (≈17 at.%). As a result of the very low oxygen content (almost nil), this fiber can be considered as a SiC + C mixture which is known to be thermodynamically stable up to ≈ 2500°C (the SiC decomposition temperature into $Si_{(l)}$ and $C_{(s)}$). A slight decomposition nevertheless takes place at very high temperatures, resulting in a silicon depletion of the fiber, first located at the surface (Tp = 1600°C) and gradually reaching the core (Tp ≥ 2000°C). This feature is consistent with the occurrence of a pressure of gaseous silicon detected by Knudsen mass spectroscopy upon SiC + C mixtures [34]. It could as well be related to an active oxidation phenomenon, due to the occurrence of traces of residual oxygen in the annealing furnace atmosphere or resulting from the decomposition of the fiber into traces of gaseous silicon monoxide ($SiO_{(g)}$).

In the as-received state, the Hi-Nicalon fiber consist of β-SiC crystals ranging from 2 to 15 nm, while they are usually reported to be 1-4 nm in the Si-C-O fiber [15, 17]. The free carbon is also better organized in the Si-C fiber than in the Si-C-O fiber. The carbon layers are about L_a = 2-3 nm long throughout the fiber and the number of stacks is commonly N = 5-8 (fig. 6a). The carbon domains form an

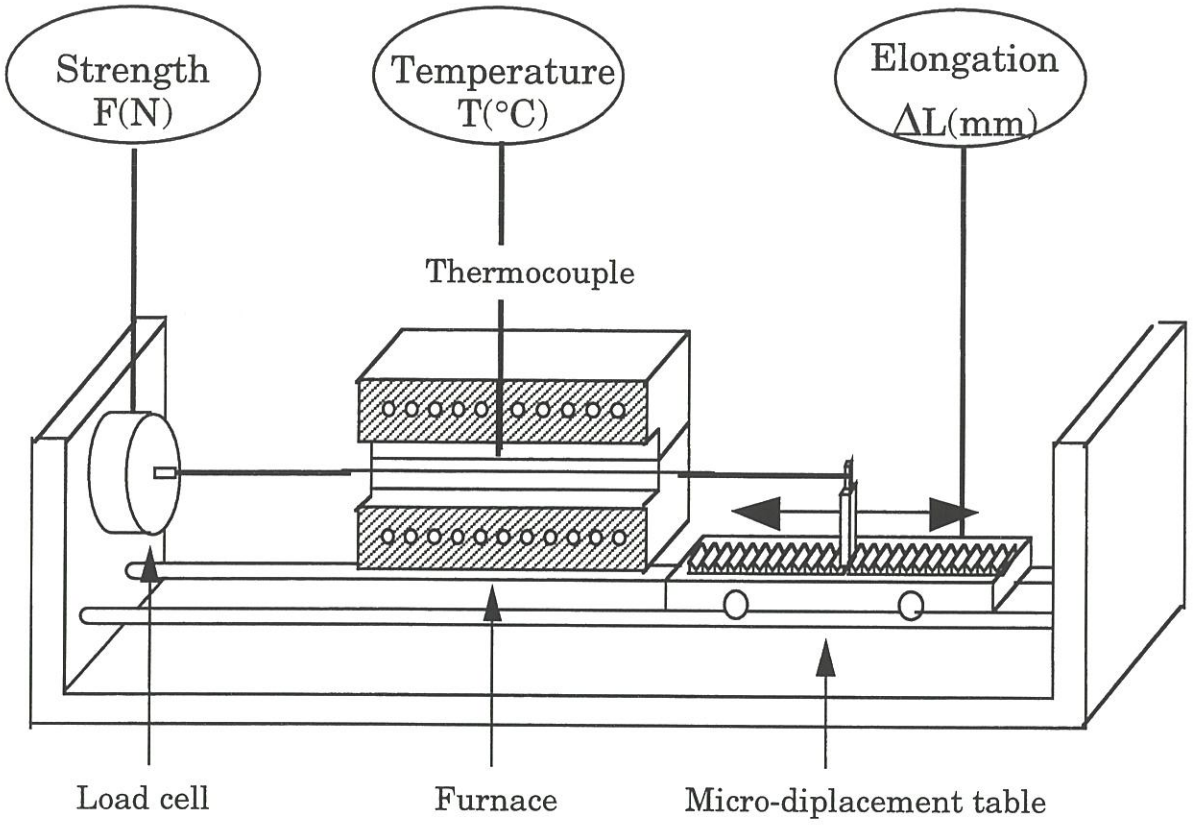


Fig. 4: Tensile testing apparatus for monofilaments

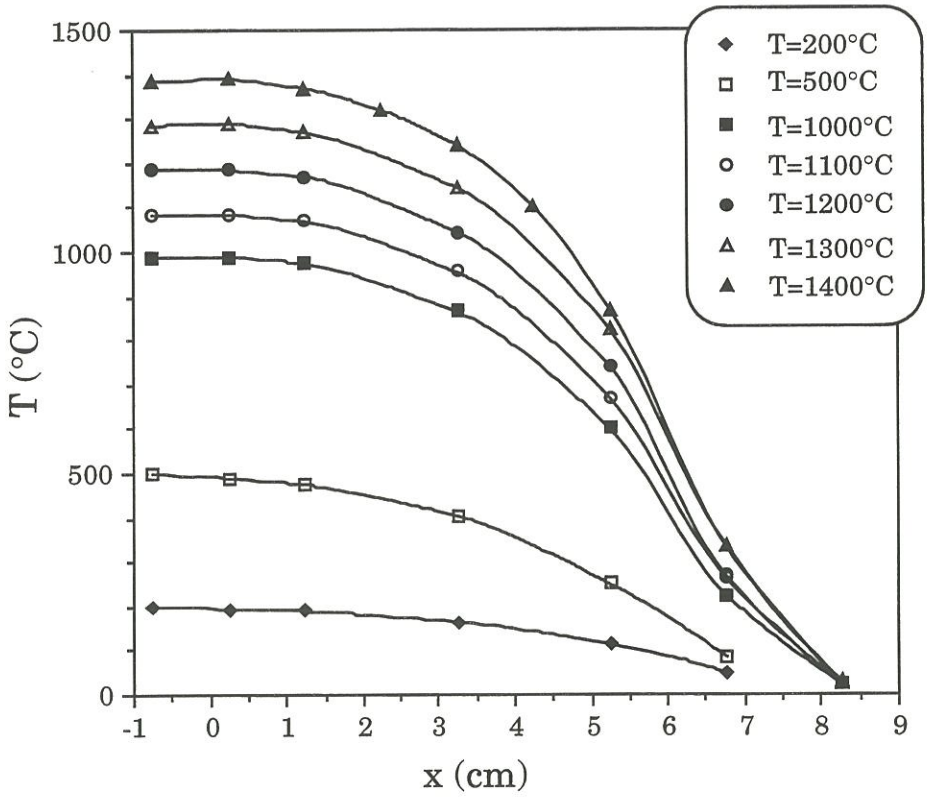


Fig. 5: Temperature profiles along the fiber axis for tensile tests, as a function of testing temperature.

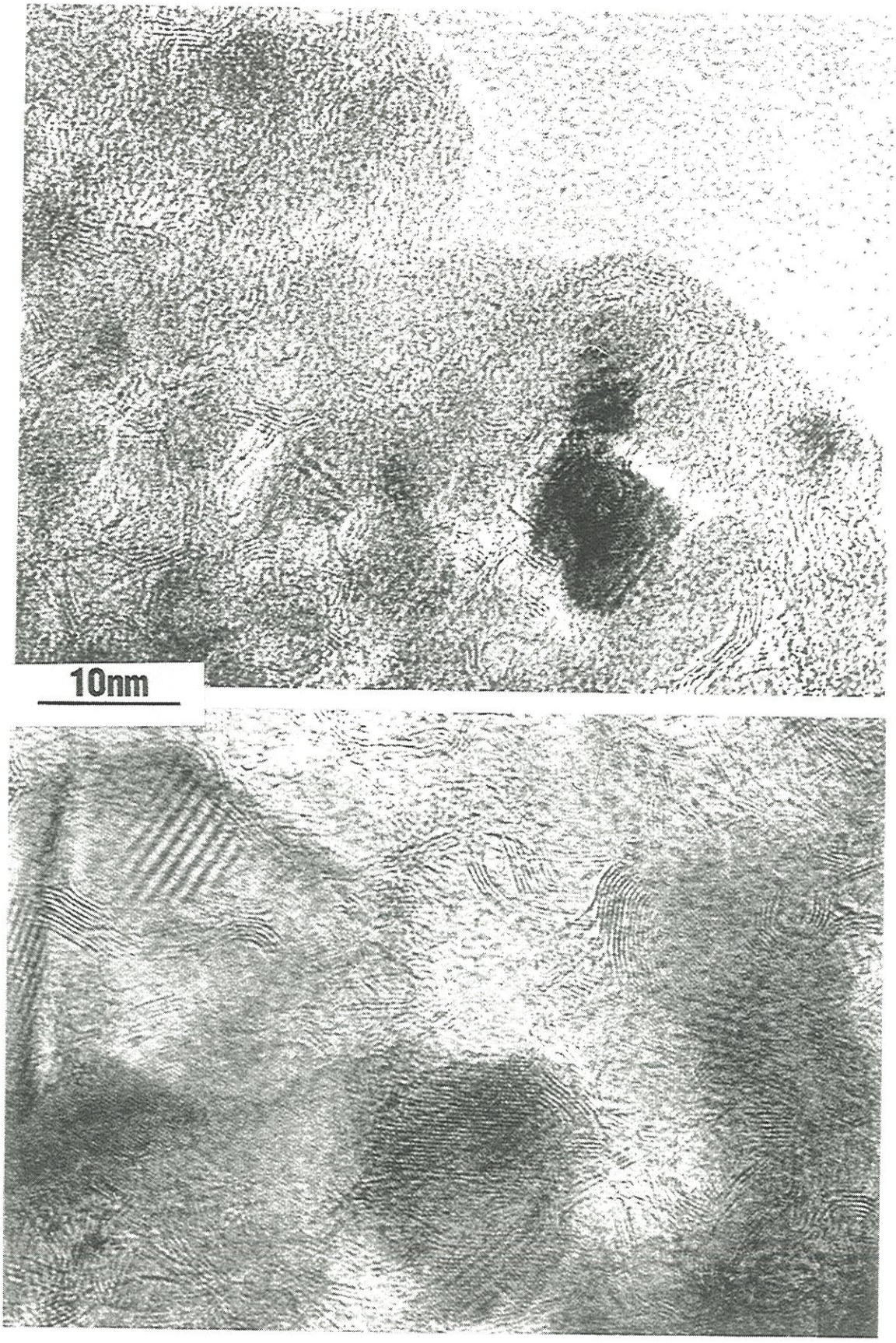


Fig. 6: Lattice fringe imaging of as-received Hi-Nicalon fiber (a) and annealed 1h at Tp=1600°C under argon (b).

intergranular network and are frequently observed to set flat upon SiC crystals into open cages. After a T_p = 1400°C heat-treatment, a slight SiC grain growth is observed. The crystal now reach a maximal size of 18-25 nm. More punctuated β-SiC rings are observed on the SAD pattern, indicating the presence of larger-size crystals. Stacking faults are observed and joined-crystals are also sometimes noticed. Free carbon is also better organized than in the as-received fiber. The number of stacks is nearly the same whereas the extent of the carbon layers is slightly larger (La = 3-6 nm). For T_p=1600°C, the maximum SiC grain size reaches ≈ 50 nm and joined crystals are more often observed. The organization of free carbon is still improved (fig. 6b). The number of stacks increases, reaching N = 7-12, as well as the extent of the carbon domains (La), with La = 5-10 nm.

The XRD pattern of the as-received Hi-Nicalon fiber shows three main peaks assigned to the (111), (220) and (311) Bragg reflections of the β-SiC phase. The β-SiC grain size calculated from the Scherrer equation is about 5 nm. Despite the evidence of free carbon, no peak assigned to turbostratic carbon could be observed on the spectrum. The grain size is about 10 nm for Tp=1600°C (tp=1h) and 20 nm for T_p=2000°C. The increase of the annealing treatment durations (tp) also results in a SiC coarsening (fig. 7).

The nanotexture of the Hi-Nicalon fiber is thus very different from that of the Si-C-O fiber. β-SiC crystals are larger and the free carbon phase is better organized. Free carbon can be described as a discontinuous intergranular network in the Si-C fiber whereas it was observed as isolated BSU's embedded into the SiO_xC_y continuum in the Si-C-O fiber. Heat treatments at increasing temperature (T_p) result in a gradual SiC crystal growth as well as a better organization of free carbon phase. The structural and textural evolution with T_p nevertheless remains moderate with respect to that of the Si-C-O fiber [17-20], showing a much better thermal stability.

The higher value of density of the Si-C fiber, with respect to the Si-C-O fiber (respectively d = 2.77 $g.cm^{-3}$ and d = 2.56 $g.cm^{-3}$), can be assigned to the absence of SiO_xC_y phase (a low density material) and to the better crystalline state of both SiC and free carbon phases. Annealing treatments at increasing temperatures result in a densification of the fibers (fig. 7). The density increase starts at about T_p=1400°C and progressively improves as T_p and t_p are raised.

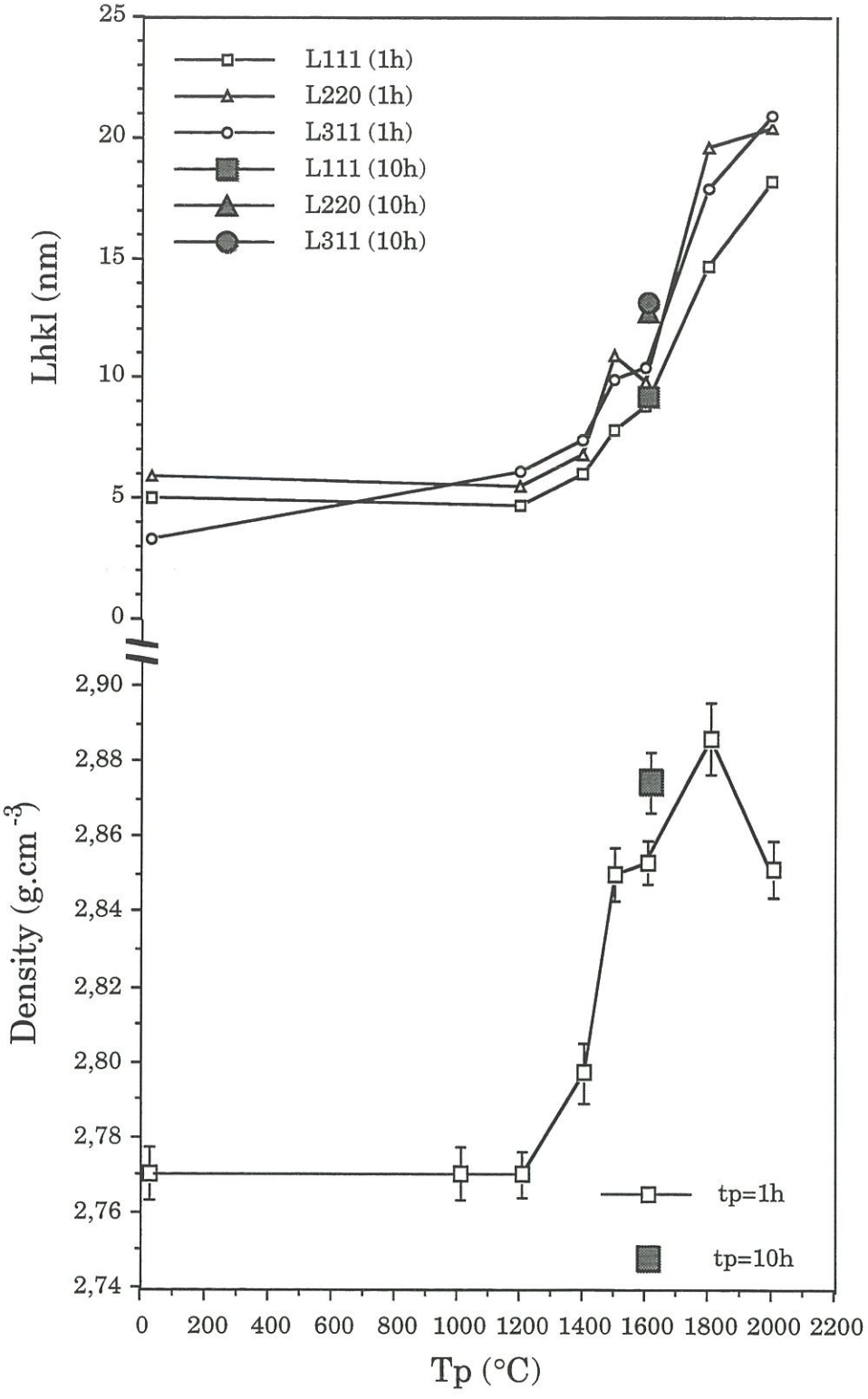


Fig. 7: β-SiC crystallites apparent size and density of Hi-Nicalon fibers as a function of annealing temperature under argon (100 kPa).

TGA experiments have shown that there is no change up to 1200°C and that a slight weight loss occurs between 1200 and 1400°C. Beyond 1600°C, the decomposition rate gradually increases up to 1800°C. The progressive weight-loss occurring at high temperature (T > 1600°C) is a consequence of the decomposition of the fiber, resulting in a silicon depletion, as already shown by chemical analysis.

III.2 - Mechanical behaviour at high temperature of the as-received and heat-treated fibers

III.2.1 - Bend stress relaxation tests

The as-received fiber

The evolution of the m parameter as a function of T_p for Si-C-O fibers (Nicalon NL202), as received and heat-treated Hi-Nicalon fibers (1600°C/1h/Ar) is shown in fig. 8. Results obtained for Si-C-O fibers are in good agreement with those reported by others authors [32]. A residual strain is observed after BSR testing at a temperature as low as 1100°C for the Hi-Nicalon fibers. The Si-C fiber has a better thermal behaviour from the BSR resistance point of view than the Si-C-O fiber since that, for a given heat treatment, the residual strain recorded for the Si-C fibers remains lower than for Si-C-O fiber. The degradation of the mechanical properties of the Si-C-O fiber at high temperature is attributed to the presence of the silicon oxycarbide phase, surrounding SiC crystals. When submitted to strain or stress, this amorphous phase is undergoing a viscous flow at a relatively low temperature (T≥1000°C), and, as a consequence, is subject to creep strain and stress relaxation. The large decrease of the oxygen content and thus of the amorphous SiO_xC_y phase, results in an improved stress relaxation resistance at high temperature. As a matter of fact, with respect to the Si-C-O fiber, the thermal behaviour of the stress relaxation parameter (m) for the Hi-Nicalon fiber is improved by 150°C.

The fiber heat-treated 1h at 1600°C

A previous heat-treatment clearly improves the BSR thermal resistance of the fiber (fig. 8) of about 200°C, with respect to the as-received fiber. The structuration

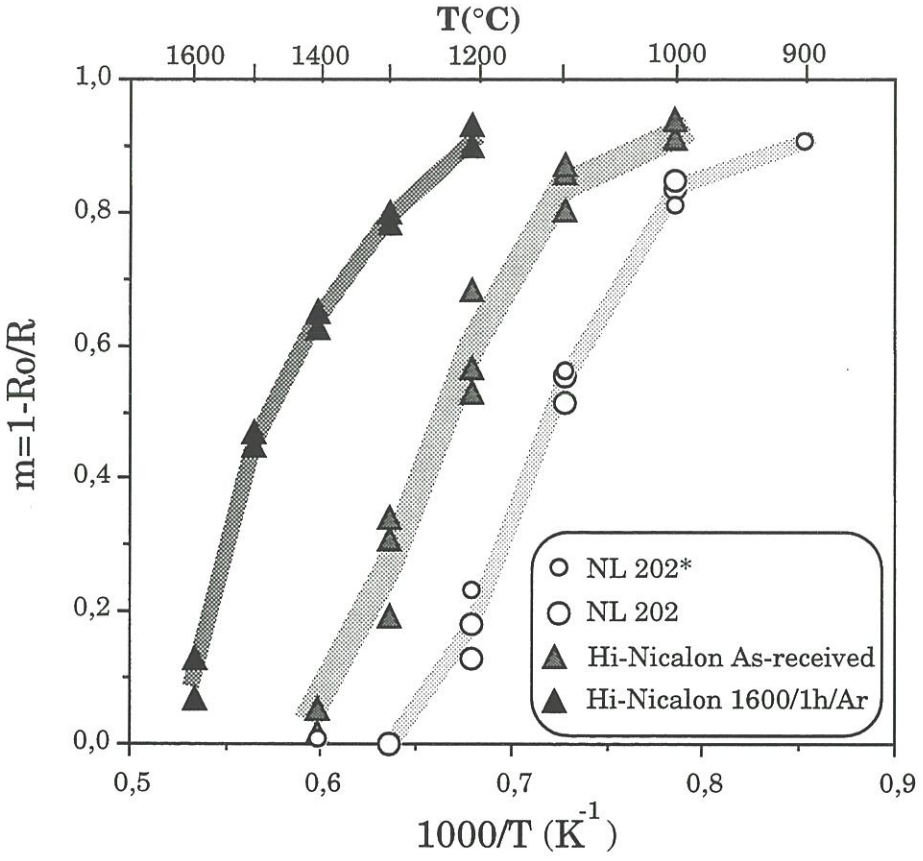


Fig. 8: Stress relaxation ratio versus reciprocal pyrolysis temperature (100kPa, tp=1h) for Nicalon fibers (NL 202), as-received Hi-Nicalon annealed (1h at 1600°C under argon) Hi-Nicalon fibers (* (o) Tressler et al.).

of the fiber which has been described in part III-1 (crystallisation of the SiC phase, organization of free carbon and densification of the fiber) strongly affects the fiber capacity for flowing in a viscous manner when it is submitted to strain at a high temperature.

The influence of time and initial strain has not been studied in the present work. It is worthy of note that the BSR test is not a fully satisfactory method for characterizing the creep behaviour of ceramic fibers. The maximum strain level which is submitted to the fiber is very low and the mechanisms responsible for the viscoelastic flow during the test are probably those involved for primary creep, rather than for steady state creep in classical tensile creep test (see part III-2-2). As a consequence, for the present work, the BSR test only must be considered as a qualitative and comparative thermal analysis of the fiber.

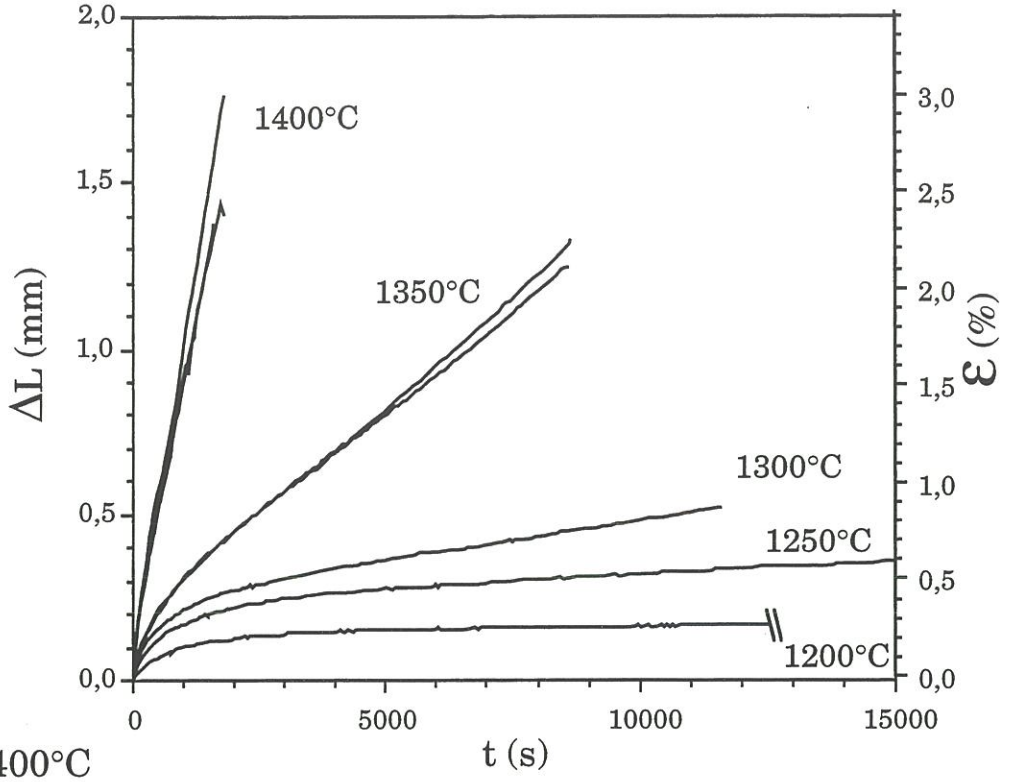
III.2.2 - Creep tests

The as-received fiber

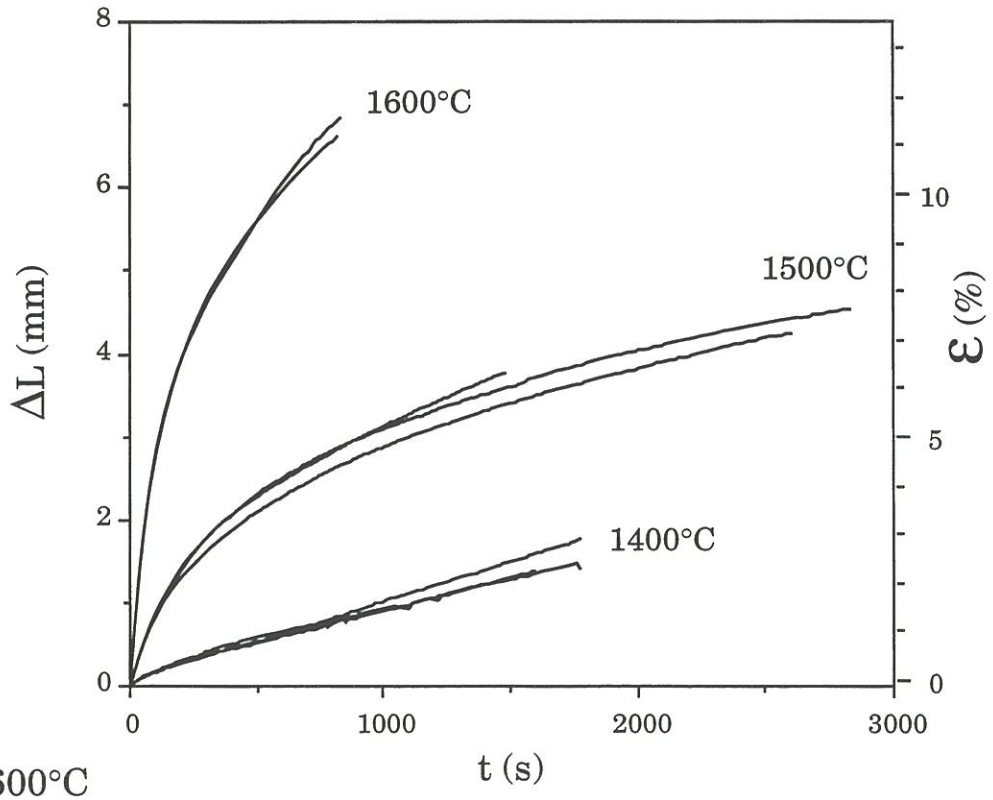
The system allowing the brief applying of stress on the fiber which is initially maintained at the testing temperature, is useful to record successively (i) the elastic strain, (ii) the primary creep strain and (iii) the steady-state creep strain (if any), up to the rupture (fig. 3b). Conversely, when the stress is applied before the testing temperature is achieved, a strain is often recorded during heating. It may result in an under-estimation of creep strain measurement, especially for high temperatures ($T_t \geq 1400°C$) (fig. 3a).

The elongation measurements as a function of time for a given stress of $\sigma=1GPa$ and for testing temperatures ranging $1200 \leq T_t \leq 1600°C$ are reported in fig. 9. Generally speaking, the increase of the testing temperature results in an larger elongation rate and a decrease of time to rupture. A steady state creep domain (stationary elongation rate) is always observed for $T_t \leq 1400°C$. For higher testing temperatures ($T_t \geq 1500°C$) the elongation rate continuously decreases up to the rupture.

The fibers which were submitted to series of plateaux at increasing T_t values also show a primary and secondary creep behaviour up to $T_t=1350°C$ (fig. 10). Corresponding elongation rates have been determined beyond $T_t=1000°C$ for



1200°C≤Tt≤1400°C



1400°C≤Tt≤1600°C

Fig. 9: Elongation and calculated strain versus time for Hi-Nicalon fibers, as a function of testing temperature Tt. Applied stress is 1GPa.

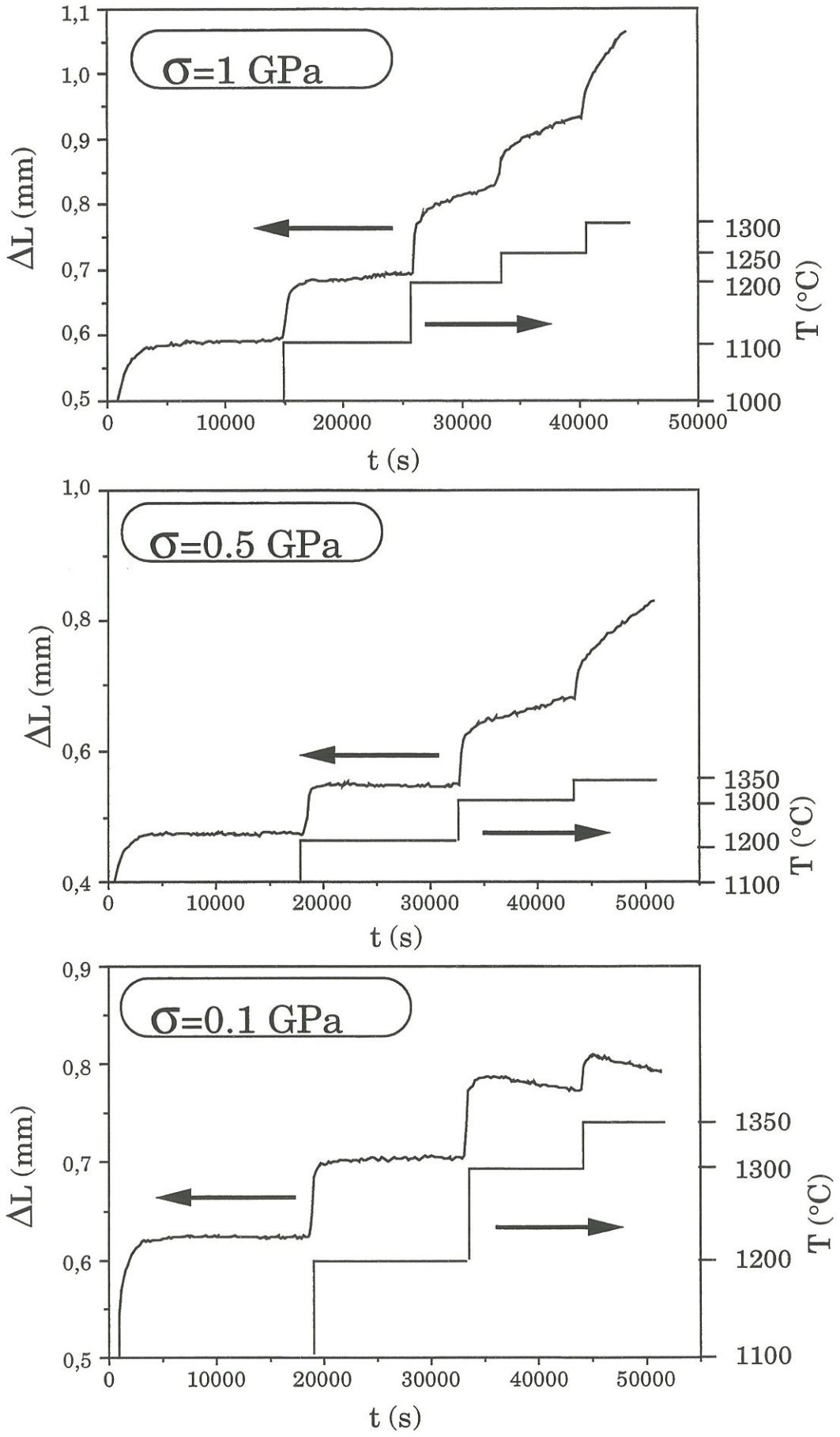


Fig. 10: Elongation versus time for Hi-Nicalon fibers, as a function of applied stress and temperature.

σ=1GPa and beyond T_t=1300°C for σ=0.5 GPa. The so-obtained values are in good agreement with those determined according to classical tests. This feature correlates with the fact that at low temperatures ($T \leq 1350°C$), the creep history (the prior creep tests at lower temperatures) does not affect the elongation rate with respect to those directly measured with a classical creep test. On the other hand, for $T_t \geq 1400°C$, the steady-state creep domain is shorter and the elongation rate is lower than that measured for classical tests. The creep history would lead, in that case, in a viscosity increase of the fiber, probably due to microstructural changes induced by high temperature and/or stress.

In order to assess the only temperature effect on the fiber strain (for instance a possible volume change), similar tests were carried-out with a very low applied stress (σ=0.1 GPa), for $1100 \leq T_t \leq 1350°C$ (fig. 10). No strain rate is recorded during the isothermal durations except for $T_t \geq 1300°C$, where a thermally activated shrinking of the fiber, is observed.

Interrupted creep tests were also done, consisting in a cyclic loading (alternations of σ=0.1 and σ=1GPa), for T_t=1400°C. As shown in fig. 11, the deformation of the fiber includes successively : (i) the first-loading elastic strain, (ii) the constant loading creep curve (including primary and steady state domains), (iii) the first-unloading elastic strain, (iv) the time-dependant recovery, (v) the second-loading elastic strain, etc... One should notice that, on one hand, the first-loading elastic strain is larger than the following recorded elastic strains (whether loading or unloading), which is consistent to a stress-induced stiffening of the fiber. On the other hand, after creep deformation and unloading, the recovery domains are incomplete and result in a permanent deformation of the fiber. These characteristics suggest a viscoplastic strain of the fiber (steady-state creep domain and permanent deformation) as well as a viscoelastic component (recovery).

For constant testing temperatures and a given applied stress of σ=1GPa, the steady state creep elongation rate ($\dot{\Delta L}_{oT}$), reported in an Arrhenius plot (fig. 12) shows two distinct linear thermal variation domains, corresponding to two different apparent activation energies (Q_{ap} and Q'_{ap}). For $1000 \leq T_t \leq 1250°C$, Q_{ap} is equal to 220kJ.mol^{-1} while for $1250°C \leq T_t \leq 1400°C$, the phenomenon is far more sensible to the temperature effect (Q'_{ap}=680kJ.mol^{-1}).

The steady-state creep elongation rate values have been used to infer (i) the true activation energy (Q) for the creep mechanism, (ii) the effective gauge length

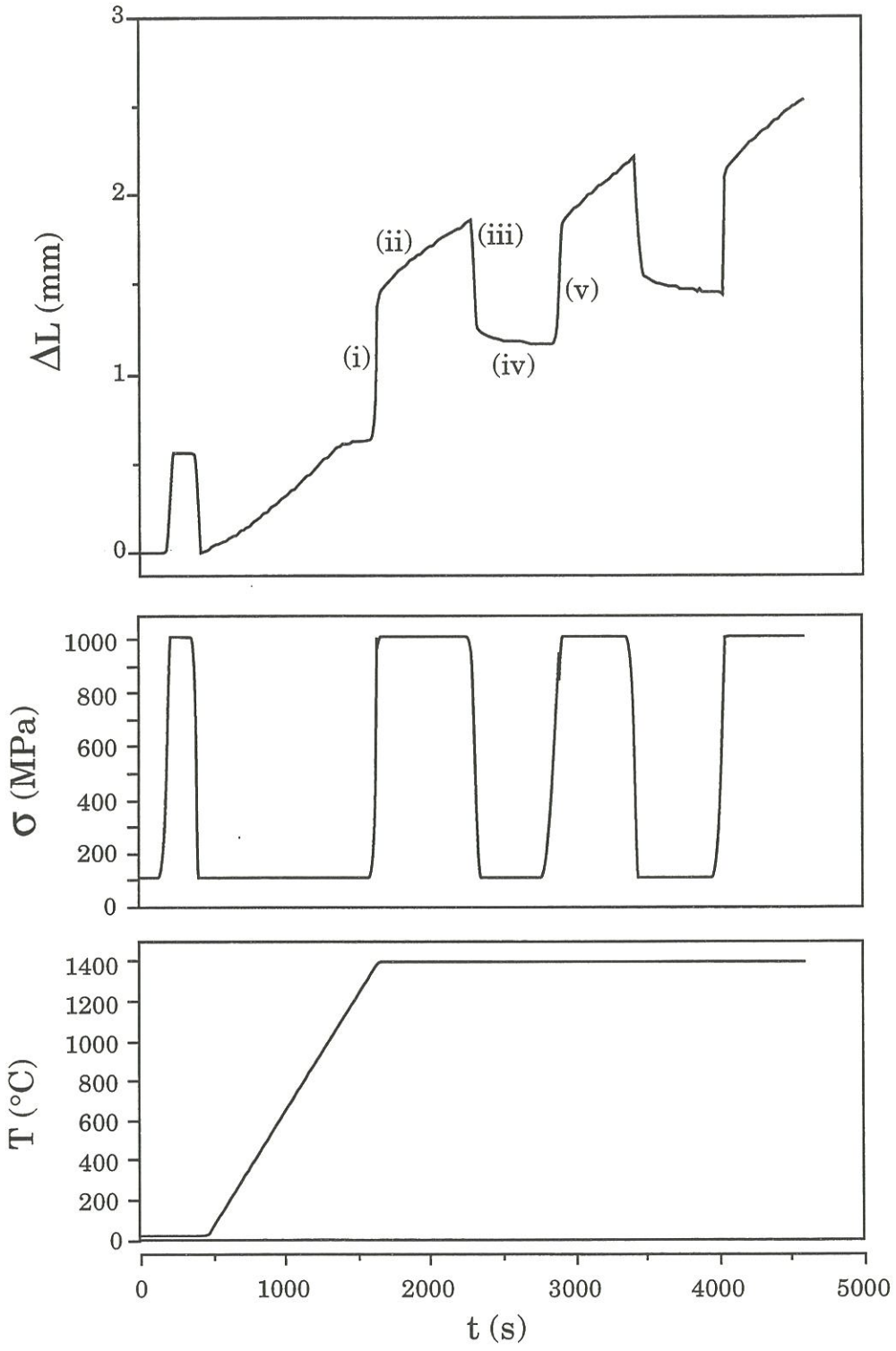


Fig. 11: Creep cycling tests: elongation curves of the fiber as a function of temperature, time and applied stress.

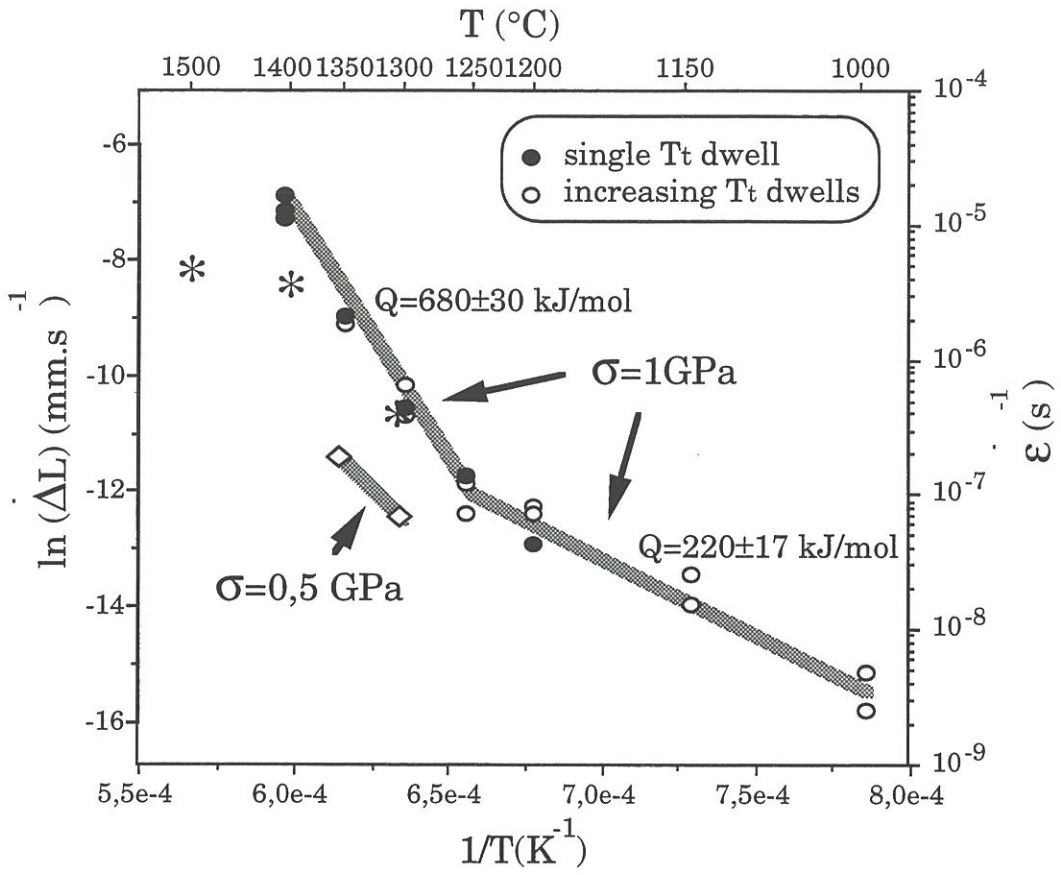


Fig. 12: Steady state elongation rate as function of reciprocal testing temperature (Tt) and calculated strain rate temperature dependence of as-received (○;●) and annealed (1600°C/1h/Ar) (✻ Hi-Nicalon fibers.

(L_{0T}) for each T_t value, and (iii) the steady-state creep strain rate $\dot{\varepsilon}_{oT}$ (see appendix I) (fig. 12). On the other hand, the complete creep curves ($\varepsilon_T = f(t)$), including both primary and secondary creep domains have been calculated from the elongation curves and the L_{0T} values (fig. 9).

The activation energy, inferred from the thermal variations of the steady-state creep strain rate for and applied stress of 1 GPa, is respectively :

$Q=220\pm17 kJ.mol^{-1}$ for $1000\leq T_t\leq1250°C$

and $Q'=700\pm30 kJ.mol^{-1}$ for $1250\leq T_t\leq1400°C$.

Heat treated fibers under argon

The creep behaviour of heat treated fibers under argon (T_p=1400 and T_p=1600°C) have also been characterized. The creep curves for as-received and heat treated fibers are shown in fig. 13, for a testing temperature T_t=1400°C and applied stress σ=1GPa. Like for the as-received fibers, all the creep curves involve a steady state creep domain, whatever the heat-treatment temperature. It clearly appears that the steady state creep strain rate decreases when T_p is increased. On the other hand, the time to rupture of the fibers which have been previously heat-treated at T_p=1400°C is increased, while it is significantly reduced for T_p=1600°C.

The creep curves for as-received and heat treated fibers (1600°C/1h/Ar) as a function of testing temperature ($1200\leq T_t\leq1500°C$) are shown in fig. 14, for an applied stress σ=1 GPa. The strain recorded for heat treated fibers remains much lesser than that of the as received fiber, for all the tested temperature and especially for high temperatures (T_t=1400-1500°C). It is worthy of note that when heat-treated at T_p=1600°C, the fiber exhibits a steady-state creep domain up to a testing temperature T_t=1500°C, while the creep rate of the as-received fiber was continuously decreasing up to the rupture at that temperature.

At the sight of the results obtained for pyrolysed fibers, it clearly appears that the annealing treatment induces a marked stabilization of the mechanical properties, in terms of creep at high temperature. The structural and textural changes which have been previously described in part III-1 result on one hand, in an increase of the viscosity of the fiber at high temperatures and, as a consequence, in a decrease of the creep strain rate, for given stress and testing temperature.

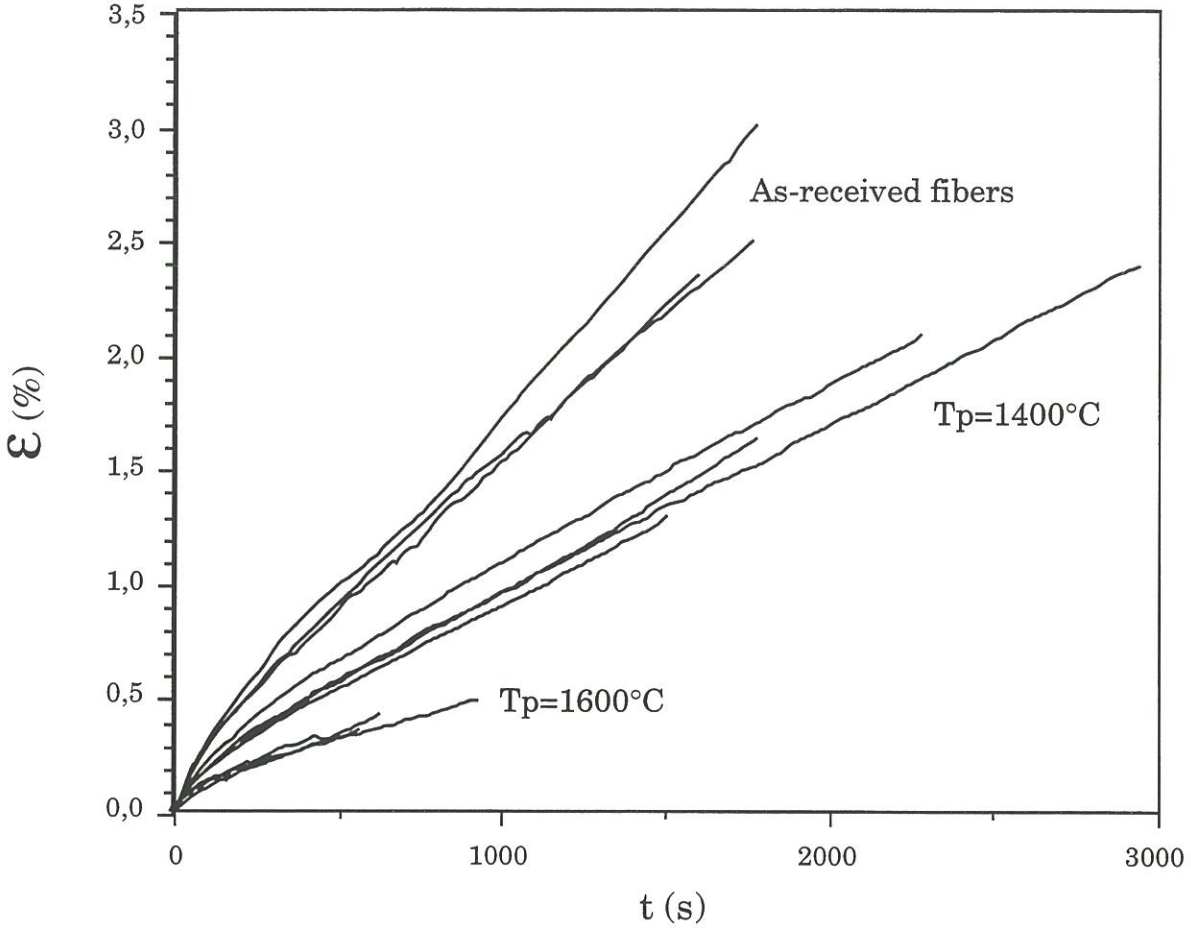


Fig. 13: Annealing effect upon the strain rate of Hi-Nicalon fibers.
Pre-treatment under argon (100kPa), Tp=1400-1600°C, tp=1h.
Creep tests under argon at Tt=1400°C, applied stress is 1 GPa.

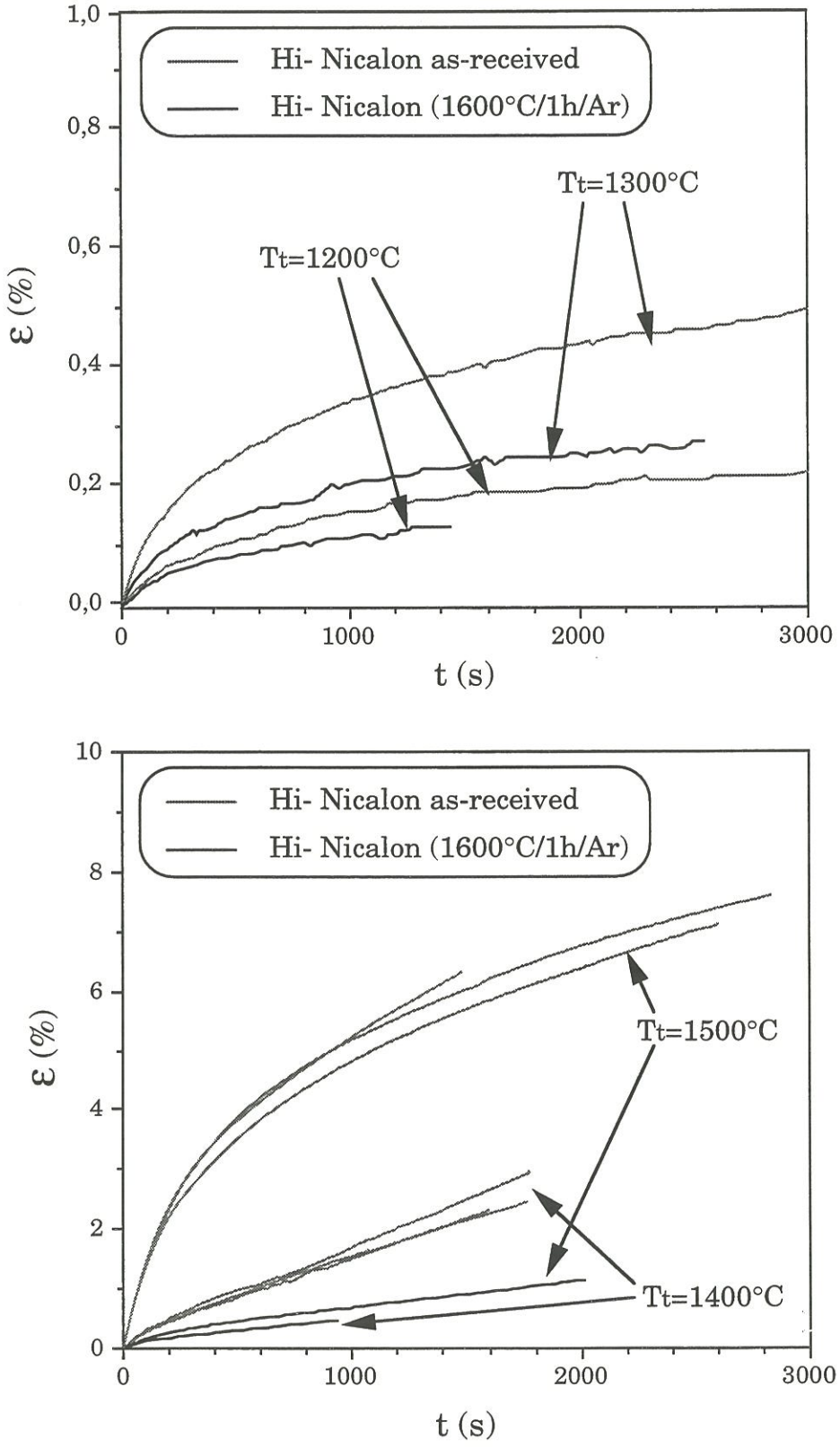


Fig. 14: Annealing effect upon the strain rate of Hi-Nicalon fibers.
Pre-treatment under argon (100kPa), Tp=1600°C, tp=1h.
Creep tests under argon at Tt=1200-1500°C, applied stress is 1 GPa.

Furthermore, the previous heat-treatment has also a structural stabilization effect during the creep test at high temperature. Unlike for the untreated fiber, the fibers which were heat-treated at T_p=1600°C are not expected to undergo any structural change during the test up to T_t=1500°C. As a consequence, the steady state creep behaviour of the heat-treated fiber is still observed for T_t=1500°C.

III.2.3 - High temperature tensile tests

The as-received fiber

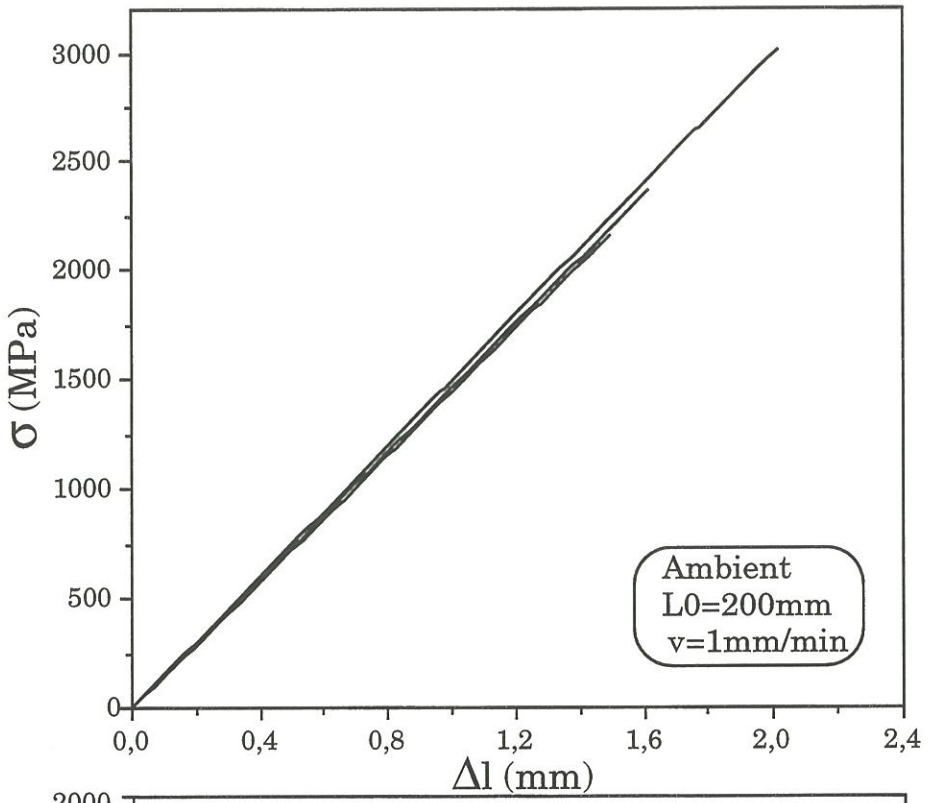
The tensile strength (σ^R) and the Young's modulus (E) of the as-received fiber have been determined at ambient under the same conditions that for the high temperature tests (gauge length L_o=200 mm, elongation rate v=1 mm.min^{-1}). The stress-elongation curves (fig. 15a) shows a typical brittle behaviour. The Young's modulus of the fiber is higher than those of the Si-C-O fiber (280 GPa versus 200 GPa for the Si-C-O fiber). Despite of the important gauge length, the tensile strength remains high (σ^R=2500 MPa).

When tested at high temperature (T_t=1400°C), three main features are noticeable : (i) σ^R significantly decreases (table I), (ii) the stress-elongation curve shows a marked non-linear behaviour (fig. 15b) and (iii) the stiffness of the fiber, measured within the linear domain for a low elongation state, is also highly affected by temperature (fig 15b). A slight increase of the testing temperature (T_t=1450°C) emphasises those three characteristics (fig. 15c). Furthermore, the decrease of the elongation rate enhances the apparent viscoplastic behaviour (fig. 15c).

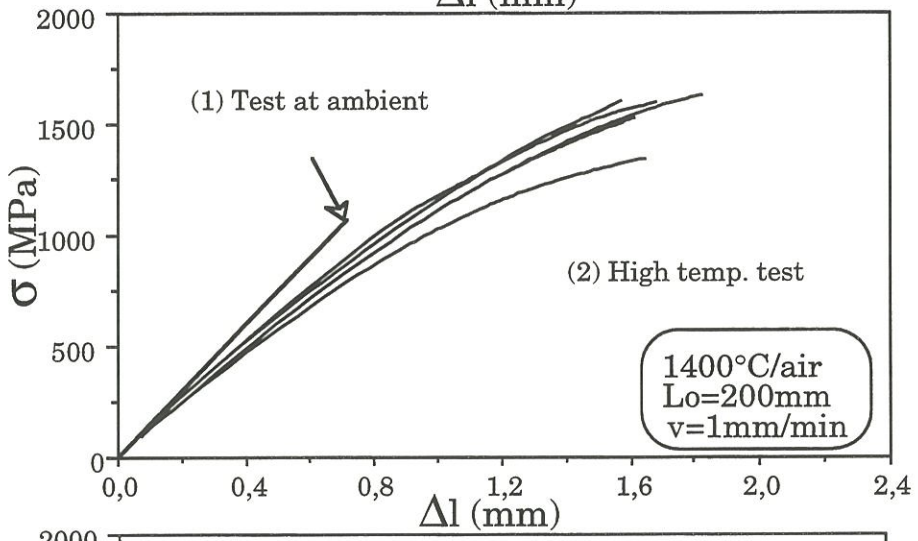
	As-received			1600/1h/Ar
	Ambient	T_t=1400°C	T_t=1450°C	T_t=1450°C
σ^R (MPa)	2630	1510	1290	1030
Stand. dev. (MPa)	370	120	230	90

Table I : tensile strength and Young's modulus at ambient and high temperature in air for as-received and annealed Hi-Nicalon fibers.

(a)



(b)



(c)

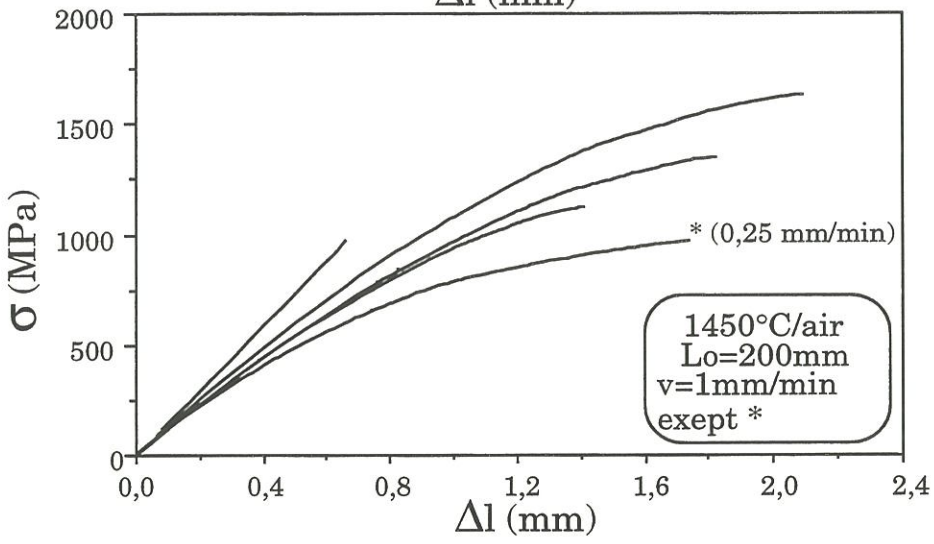


Fig. 15: Stress/elongation curves in air at high temperature for Hi-Nicalon fibers (cold grips).

This feature is confirmed by cycling tests at T_t=1450°C (series of loading-unloading). Each cycle induces an additional residual elongation of the unstressed fiber, which rapidly decreases during the first two cycles up to a constant value (fig. 16a). The stiffness of the fiber also varies during the cycling test. A slight increase of the stiffness is measured between the first and the second cycle (the stress-elongation ratio is about 5% higher for the second cycle).

Finally, a "pseudo"-stress-relaxation test has been carried out. It consisted in measuring the evolution of the stress resulting from the fixed elongation state of the non-isothermal fiber. The marked viscoplastic behaviour at high temperature is also responsible for a low stress relaxation resistance (fig. 17a). The stress ($\sigma \approx 1000$ MPa) rapidly vanishes with time (it is reduced by 50% for $t \approx 400$ s).

The heat-treated fiber

The stress-elongation curves for the heat-treated fibers (T_p=1400 and T_p=1600°C) show modified characteristics with respect to the untreated fiber :

(i) when tested under the same conditions, the tensile strength of the fibers annealed at T_p=1400°C is slightly higher than that for the as-received fibers, while it strongly decreases for T_p=1600°C (fig. 18).

(ii) the visco-plastic behaviour of the as-received fiber is reduced after annealing at 1400°C (fig. 18a, 18b) and has almost disappeared for T_p=1600°C (fig. 24c), with an elastic behaviour up to the rupture at T_t=1450°C.

(iii) the drop of the stiffness of the fibers at high temperature is lower for the heat-treated fibers (fig. 19).

When carried out on a fiber previously annealed 1h at 1600°C, a cycling test clearly shows that the fiber has lost its non-linear mechanical behaviour at T_t=1450°C (fig. 16b). Unlike for the untreated fiber, no significant residual strain is induced by the stress-cycling, and the stress-elongation curves remain elastic during the whole test.

A stress-relaxation test at 1450°C also shows that the viscoplastic behaviour has almost vanished after a heat treatment at 1600°C (fig. 17b).

In order to assess the temperature effect on the stiffness of the fibers, series of loading-unloading tests were carried out on a single fiber at increasing test temperatures. When the variations of the apparent Young's modulus (the stress-

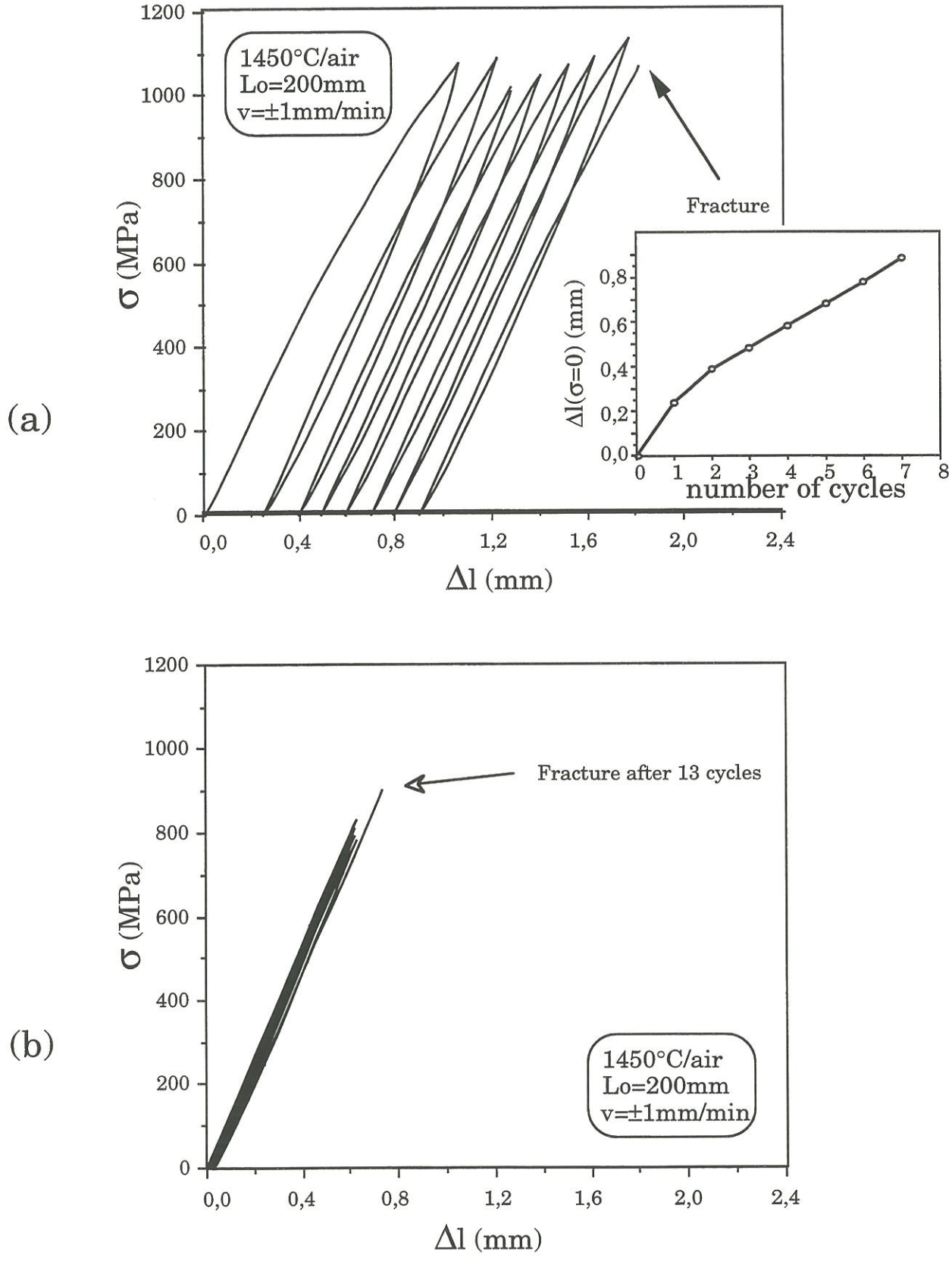
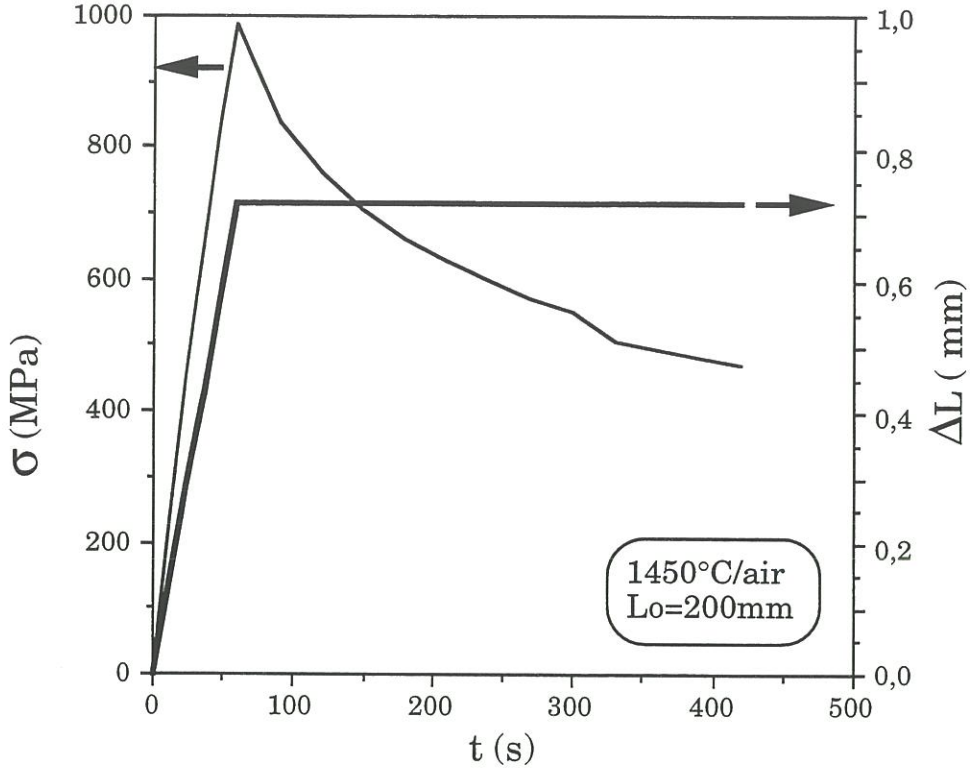


Fig. 16: Cycling stress/elongation curves at 1450°C in air. (a) as-received Hi-Nicalon fiber (inset: residual elongation of the unstressed fiber as a function of the number of cycles), (b) annealed Hi-Nicalon fiber (1600°C/1h/Ar).

(a)



(b)

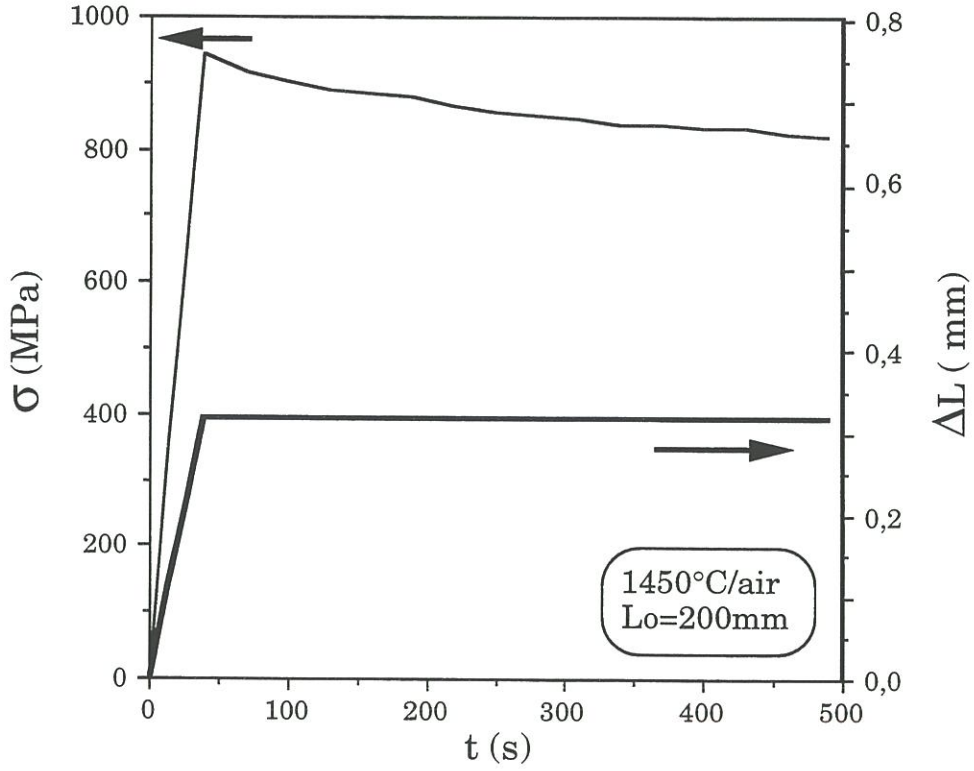


Fig. 17: Stress relaxation curves at 1450°C in air. (a) as-received Hi-Nicalon fiber, (b) annealed Hi-Nicalon fiber (1600°C/1h/Ar).

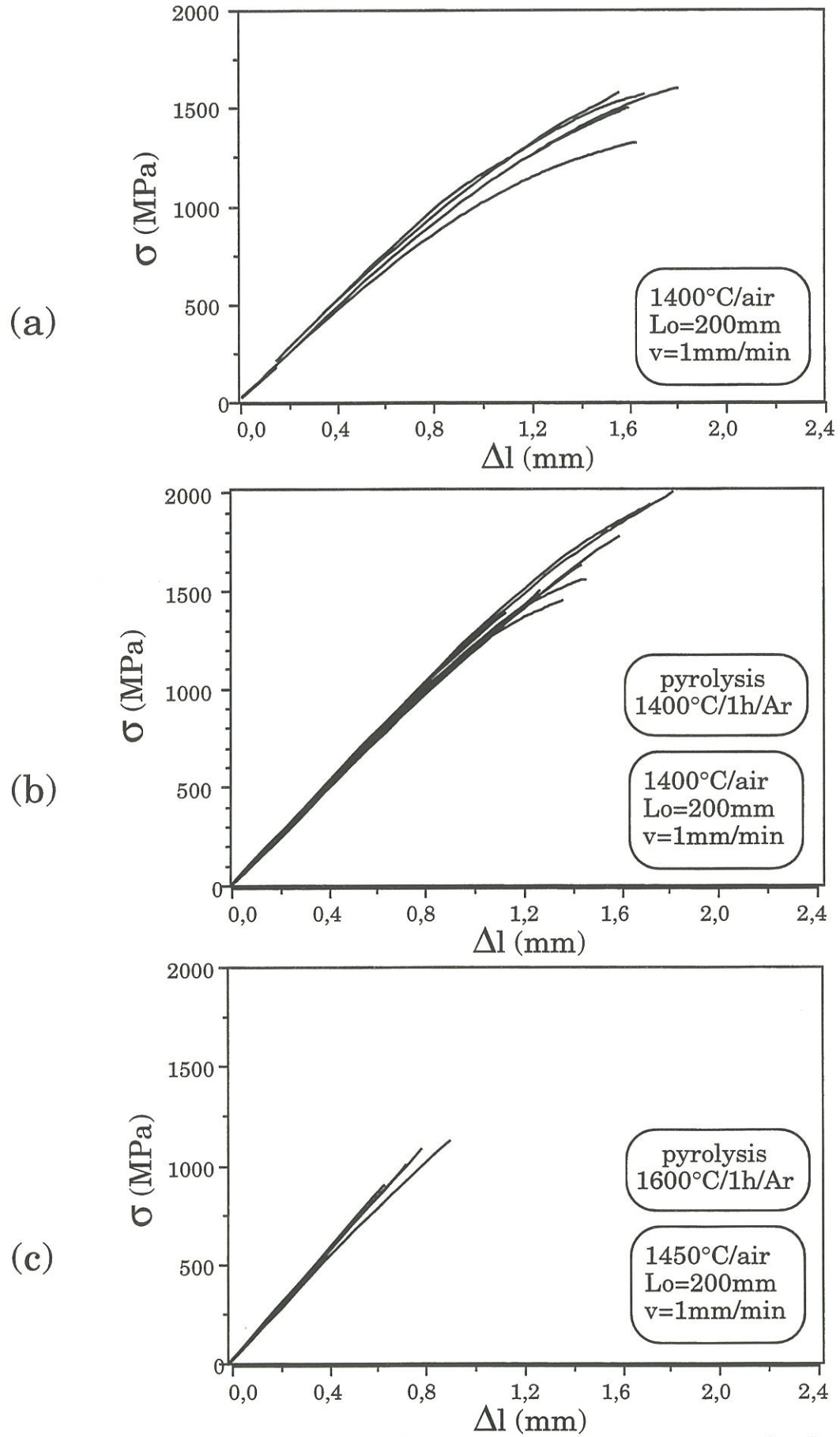
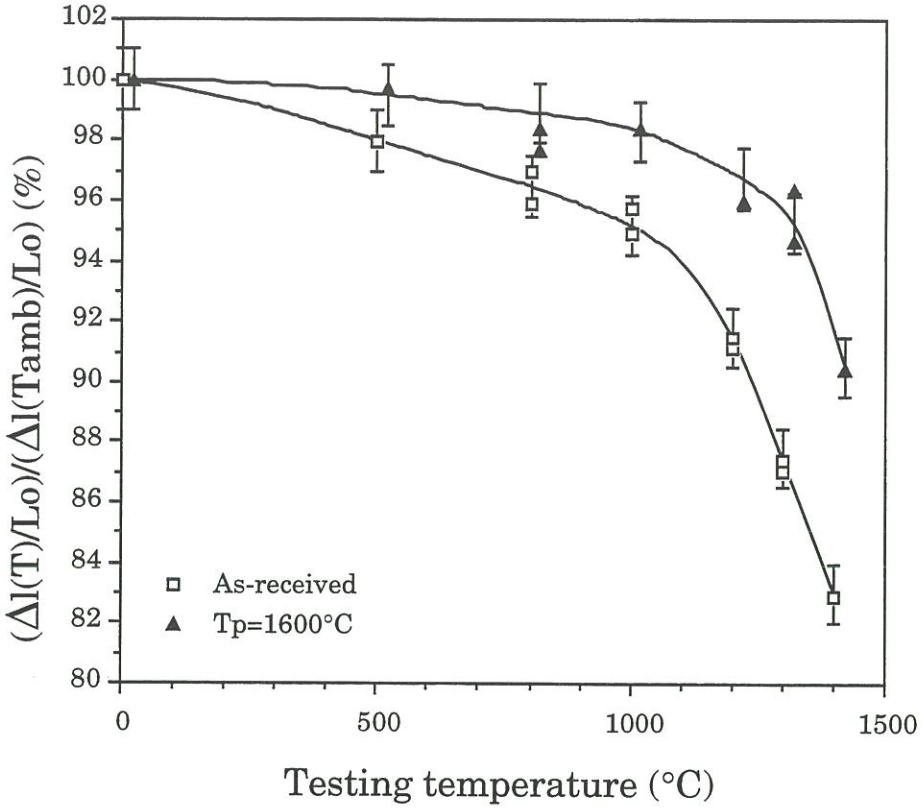


Fig. 18: Stress/elongation curves in air at high temperature for annealed Hi-Nicalon fibers.

(a)



(b)

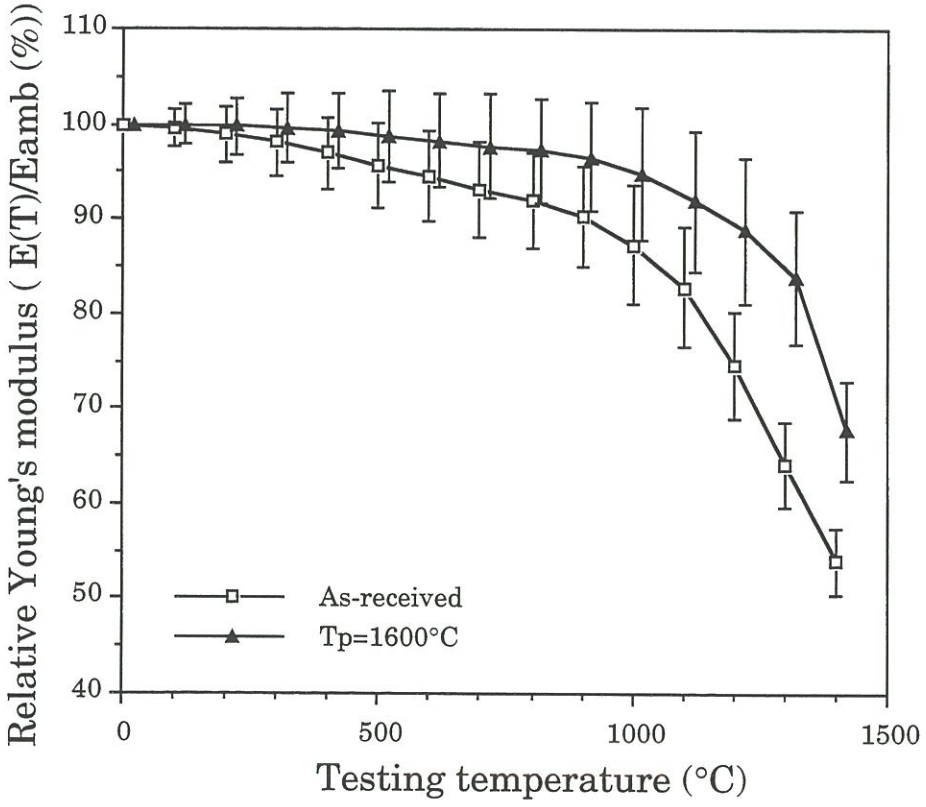


Fig. 19: Stress/elongation ratio (a) and calculated relative Young's modulus (b), as a function of testing temperature for as-received and heat treated Hi-Nicalon fiber.

elongation ratio, divided by the total gauge length) are plotted as a function of the testing temperature T_t (fig. 19), it clearly appears that the stiffness of the untreated fiber is slightly reduced from T_t=800°C and strongly decreases in the range $1200 \leq T_t \leq 1450$°C. On the other hand, the stiffness of the heat-treated fibers is less affected by high Tt values. It slightly decreases above T_t=1000°C up to T_t=1300°C for T_p=1600°C. A calculation of the corrected Young's modulus, based on the temperature profiles, determined for each T_t value (developed in appendix 2) has been done (fig. 19). The corrected Young's modulus is reduced of almost 45% at 1400°C from its value at ambient for the untreated fiber and of about only 35% for T_p=1600°C.

The analysis of the morphology of the fracture surface of the tensile-tested filaments at high temperature shows that the oxidation phenomenon which is expected to occur in air is very limited, owing to the briefness of the test and the rather good oxidation resistance of the material. As a matter of fact, the silica layer formed at the surface of the fiber is very thin and, as a consequence, oxidation is not supposed to significantly influence the mechanical behaviour at high temperature.

On the basis of the structural evolution of the fiber with T_p, the remarkable changes in the mechanical properties induced by the annealing treatment can be discussed as follows :

IV - GENERAL DISCUSSION

The various chemical and structural analyses of the experimental Si-C fiber have come to the conclusion that the lowering of the oxygen content results in a much improved thermal stability [30]. Nevertheless, a slight evolution with increasing T_p has been shown, starting to occur within the range $1200 \leq T_p \leq 1400$°C :

- a crystallization of the β-SiC phase for T_p>1200°C,
- an organisation of the free carbon phase for T_p=1400°C and
- a densification of the fiber for T_p>1200°C.
- a shrinkage of the fiber for T_p>1200°C.

On the other hand, the various mechanical tests have shown a much better thermal behaviour with respect to the Si-C-O fiber, in terms of creep, stress

relaxation resistance, and tensile strength at high temperature, as it has already been established elsewhere [29].

Nevertheless, BSR test have clearly shown that the fiber was subjected to a viscous flow at a temperature as low as 1000°C. In addition, for high stress level (1 GPa), primary and steady state creep were measured for the same testing temperature. Creep and relaxation phenomenons were both observed to be highly thermally activated and unexpected creep strain were reached ($\varepsilon^f \approx 12\%$) at 1600°C, with an apparent fiber necking effect.

The drop of the thermal properties of Si-C-O fibers (viscoplastic behaviour, stiffness decrease) has already been mentioned by other authors [39-40]. Such behaviour is assigned to the compliant amorphous SiO_xC_y phase surrounding SiC crystals. This material is responsible for the low thermal resistance, as observed by (i) BSR tests [31-32], (ii) creep tests [24-25] and (iii) tensile tests [39].

Hi-Nicalon fibers has almost no amorphous SiO_xC_y phase, and as a consequence, has a much better creep resistance than the Si-C-O fibers. Despite of its very small amount of oxygen, creep strain is detected from testing temperature as low as 1000°C. In that case, the creep mechanism should not be related to the occurrence of an amorphous intergranular material.

Hi-Nicalon fibers are mainly composed with SiC nanocrystals (≈76 vol.%) with an average size close to 5 nm. These crystals should be whether connected (with the occurrence of grain boundaries), and/or bonded together with the intergranular free carbon phase. The fibers also contain a secondary intergranular free carbon phase (≈15 vol %) forming a continuous framework between SiC crystals. The very low amount of oxygen atoms may also be bonded at the surface of SiC crystals through Si-O-Si layers at the SiC/SiC interfaces (if any) and/or SiC/free carbon interfaces. In addition, one should consider the cohesion between the different phases and especially the SiC/free carbon interfaces.

Interrupted creep tests and cycling tests have shown that Hi-Nicalon fibers have a viscoplastic behaviour at high temperature. The continuity of the free carbon phase also involves a plastic behaviour of this material at high temperature. On the other hand, if SiC crystals are connected to each others, a viscoplastic behaviour of the SiC phase should also be assumed, may be according to a grain-sliding mechanism. Finally, a weak bonding between SiC crystals and free carbon should also promote this plastic behaviour at high temperature.

Mechanical studies of rayon precursor based fibers at high temperatures have been carried-out by R. Bacon et al. [41]. The texture of rayon-based fibers is not far from those of free carbon in the Si-C fiber, i.e. a porous material (d=1.4), with a poor crystalline state (with turbostratic domains in the range of only 1-10 nm and 3-4 layer stacks) [41]. Bacon reported a non-linear mechanical behaviour of the rayon-based carbon fiber, appearing at 900°C and enhanced with increasing temperature. The plastic behaviour is very marked for $T_t \approx 1900°C$ which is the maximum treatment temperature achieved during elaboration (HTT). Cycling tests of the carbon fiber at 1900°C under inert atmosphere also revealed a thermal behaviour which is very similar to that of the Si-C fiber for Tt=1450°C. The plastic behaviour of the carbon fibers takes place at a much higher temperature. Nevertheless, the mobility of the carbon domains which is required for the apparent organization of the free carbon phase of the Si-C fiber at Tp=1400°C, should also be responsible for the drop of the viscosity of the fiber at 1400°C. Such mechanism (rotation, dewrinkling and sliding of the carbon domains) would be made easier by the high porosity of the material.

Creep deformations of the β-SiC phase should also be expected, especially if the grains are connected between each others. The intergranular slidings and the blocking of grain asperities could induce normal stresses between crystals. The grain slidings and the stress-accommodating processes (for example a diffusion mechanism) would be the controlling parameter for creep. As a matter of fact, one should argue that the activation energy for self-diffusion and grain boundary diffusion of carbon (E_{sd}=841 kJ.mol^{-1} and E_{gbd}= 563 kJ.mol^{-1}) and silicon (E_{sd}=912 kJ.mol^{-1}) in SiC material [49-50] are rather close to the value of the apparent activation energy for creep of Si-C fibers (Q'=700 kJ.mol^{-1}) for $1250<T_t<1400°C$.

Small amounts of oxygen atoms should also promote (i) a solid transport through a diffusing process at the grain boundary and/or (ii) a vapour transport through $SiO_{(g)}$ and $CO_{(g)}$ species. Such phenomenon could also be accounted for the occurrence of plastic deformations.

The very small size of the SiC grains suggests that the SiC/free carbon interface may play a great part in the capacity of the Si-C fiber to be subject to plastic deformations.

Considering the dubiousness of the mechanism(s) involved for creep, the change of the thermal dependence of the creep strain rate of the fiber (change of the value of the activation energy at Tp=1250°C) appears to be difficult to explain.

With respect to the as-received fibers, notable changes in the mechanical behaviour of heat treated fibers were observed : (i) the viscoplastic behaviour is reduced for T_p=1400°C and almost vanished for T_p=1600°C, (ii) when heat-treated at T_p=1600°C, the residual strain or stiffening effect induced by cycling on the as-received fiber is no more observed and (iii) the decrease of stiffness with testing temperature (T_t) becomes lesser with increasing annealing temperature.

Those mechanical changes are obviously related to the evolution of the microstructure of the fiber : (i) the SiC crystal growth with T_p, (ii) the increase of the free carbon domain size in extension (L_a) and thickness (L_c), (iii) their ordering along the surface of SiC grains and (iv) the densification of the fiber, rather attributed to the free carbon intergranular material.

All those characteristics tend to decrease the propensity of the fiber to be subject to creep strain, whatever the effective mechanism involved. Heat treatments also improve the thermal stability of the fiber on the structural point of view. As a matter of fact, while the steady creep behaviour was only detected for $T_t \leq 1400$°C for the as-received fiber, it is still observed for T_t=1500°C when the fiber is previously heat-treated at T_p=1600°C.

In addition to a thermal-induced plastic behaviour, an apparent decrease of the stiffness of the Si-C fiber was detected at high temperatures (as observed by tensile tests and interrupted creep tests). This feature is generally associated to the apparition of an anelastic behaviour at high temperature [39-41]. It has already been mentioned at 1200°C by Pysher et al. for Si-C-O fibers, and assigned to the compliant amorphous SiO_xC_y phase [39]. The evolution of the stiffness of the rayon-based carbon fiber as a function of temperature is also remarkably similar to those obtained for the Si-C fiber, but shifted towards higher temperatures [41].

The thermal behaviour of a material is generally strongly related to the nature and the volumic ratio of the different constituent phases but also to the cohesion between those materials.

Only a slight evolution of the Young's modulus is reported for polycristalline silicon carbide within the studied temperature range (a progressive decrease in stiffness is observed, reaching 5-10% at 1300°C) [1].

The thermal behaviour of Young's modulus for pyrolytic carbons tightly depends on the different types of tested material [45]. On one hand, Young's modulus of soft carbons and graphites show (1) the presence of a maximum at a temperature below HTT and (2) a general decrease with increasing temperature above HTT. On the other hand, hard carbons and glassy carbons also show a strong decrease above HTT, but no more maximum in the elastic modulus below HTT.

Because of the nanometer size of the SiC grains within the fiber, the SiC/free carbon interface may also play a significant part in the elastic properties at high temperature. The decrease of the stiffness would be the more marked as the bonding strength of the interface is weak.

V - CONCLUSION

The present work has shown that a Si-C fiber with a very low oxygen content and which was thus expected to be thermally stable was, as a matter of fact, subject to a moderate structural evolution from about 1300°C.

On the other hand, it has been shown that for a temperature as low as $T_t \geq 1000°C$, the stressed fiber undergoes a viscous flow. This phenomenon is thermally activated, especially for $T_t \geq 1300°C$ (the apparent elaboration temperature), where an increase of the creep rate temperature dependence is observed. This anomalous mechanical behaviour may be partly explained by the structural instability of the fiber within this temperature range.

An evidence is that, when the fiber is previously heat treated and, as a consequence, better organized (with an improved thermal stability), its viscoplastic behaviour is highly reduced as well as its creep resistance at high temperature.

Acknowledgements

Funding for this work and the student's support were supplied by CNRS and SEP. The authors gratefully thank R. Bodet for his valuable advices for conducting creep tests.

REFERENCES

[1] J. L. CHERMANT, "Les Céramiques Thermomécaniques", Presses du CNRS,1989.

[2] R. RAJ, "Fundamental Research in Structural Ceramics for Service Near 2000°C", workshop report, Aurora NY, June 5-8 1989.

[3] M. H. LEWIS, "Ceramics : Applications and Limitations" in "Materials at their Limits", The Institute of Metals London, **392** (1986) 1-20.

[4] N.BIRKS and F.S. PETTIT, "Environmental Effects During Application of Materials At High Temperatures above 1200°C", Mat. Sci. and Eng., A143 (1991) 187-196.

[5] D. J. JOHNSON, "Carbon fibres : manufacture, properties, structure and applications", Introduction to carbon science (H. Marsh ed.), pp 197-228, Butterworths & Co, London, 1989.

[6] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, K. SUGIHARA, I. L. SPAIN and H. A. GOLBERG, "High temperature properties" in "Graphite Fibers and Filaments", M. Cardona ed., Springer Verlag, London,(1988) pp 230-243.

[7] F. LAMOUROUX, X. BOURRAT, R. NASLAIN and J. SEVELY, "Structure/Oxidation Behaviour Relationship in the Carbonasceous Constituents of 2D-C/PyC/SiC Composites", Carbon, **31** [8] (1993) 1273-1288.

[8] D. J. PYSHER and R. E. TRESSLER, "Creep Rupture Studies of Two Alumina-Based Ceramic Fibers", J. Mater. Sci., **27** (1992) 423-428.

[9] D. M. WILSON, D.C. LUENBURG and S.L. LIEDER, "High Temperature Properties of Nextel 610 and Alumina-Based Nanocomposites Fibers", Ceram. Eng. Sci. Proc. **14** [7-8] (1993) 609-621.

[10] G.N. MORSHER, K.C. CHEN and K.S. MAZDIYASNI, "Creep Resistance of Developmental Polycristalline Yttrium-Aluminum Garnet Fibers", Ceram. Eng. Sci. Proc. .

[11] P. J. JORGENSEN, M. E. WADSWORTH and I. B. CUTLER, "Oxidation of Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc. **42** [12] (1959) 613-16.

[12] J. A. COSTELLO and R. E. TRESSLER, "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered α-SiC", J. Am. Ceram. Soc. **64** [5-6] (1981) 327-31.

[13] S. YAJIMA, J. HAYASHI and M. OMORI, "Continuous Silicon Carbide Fibers of High Tensile Strength", Chem. Letters, (1975) 931-934.
[14] S. YAJIMA, K. OKAMURA and J. HAYASHI, "Structural Analysis in Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength", Chem. Letters, (1975) 1209-1212.
[15] C. LAFFON, A. M. FLANCK, P. LAGARDE, M. LARIDJANI, R. HAGEGE, P. OLRY, J. COTTERET, J. DIXMIER, J. L. MIQUEL, H. HAMMEL, A. P. LEGRAND, "Study of Nicalon-based Ceramic Fibres and Powders by EXAFS Spectrometry, X-ray Diffractometry and some Additional Methods", J. Mater. Sci., **24** (1989) 1503-1512.
[16] L. PORTE and A. SARTRE, "Evidence for a Silicon Oxycarbide Phase in the Nicalon Silicon Carbide Fibre", J. Mat. Sci. **24** (1989) 271-75.
[17] P. LE COUSTUMER, M. MONTHIOUX and A. OBERLIN, "Understanding Nicalon Fiber", J. Eur. Ceram. Soc., **11** (1993) 95-103
[18] T. MAH, N. LECHT, D.E. Mc CULLUM, J.R. HOENIGMAN, H.M. KIM, A.P. KATZ and H.A. LIPSITT, "Thermal Stability of SiC Fibers (Nicalon)" J. Mater. Sci., **19** (1984) 1191-1201.
[19] T.J. CLARK, R.M. ARONS, I.B. STAMATOFF and J. RABE, "Thermal Degradation of Nicalon Ceramic Fibers", Ceram. Eng. and. Sci. Proc., **6** [7-8] (1985) 576-588.
[20] S.M. JOHNSON, R.D. BRITTAIN, R.H. LAMOREAU and D.J. ROWCLIFFE, "Degradation Mechanisms of Silicon Carbide Fibers", J. Am. Ceram. Soc., **71** [3] (1988) C-132-C-135.
[21] T. SHIMOO, H. CHEN and K. OKAMURA, (Pyrolysis of Si-C-O Fibres (Nicalon) at Temperature from 1473 K to 1673 K", J. Ceram. Soc. of Japan, int. Ed., **100** (1991) 48-52.
[22] M.H. JASKOWIAK and J.A. DI CARLO, "Pressure Effects on the Thermal Stability of Silicon Carbide Fibers", J. Am. Ceram. Soc., **72** [2] (1989) 192-197.
[23] B.A. BENDER, J.S. WALLACE and D.J. SCHRODT, "Effects of Thermochemical Treatments on the Strength and Microstructure of SiC Fibers", J. Mater. Sci. **26** (1991) 970-971.
[24] N. JIA, R. BODET and R.E. TRESSLER, "Effects of Microstructural Instability on the Creep Behaviour of Si-C-O (Nicalon) Fibers in Argon", J. Am. Ceram. Soc. **76** [12] (1993) 3051-3060.

[25] R. BODET, J. LAMON, N. JIA and R. E. TRESSLER,"Microstructural Stability and Creep Behaviour of Si-C-O (Nicalon) Fibers in Carbon Monoxide and Argon Environments", submitted to J. Am. Ceram. Soc.

[26] K. OKAMURA, M. SATO, T. SEGUSHI and S. KAWANISHI, "Preparation of High-Temperature strength SiC Fiber" in "Controlled Interphases in Composite Materials" (H. Ishida, ed.) (1990) 209-218, Elsevier.

[27] M. TAKEDA, Y. IMAI, H. ICHIKAWA, T. ICHIKAWA, N. KASAI, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Thermal Stability of the Low Oxygen Silicon Carbide Fibers Derived from Polycarbosilane", Ceram. Eng. Sci. Proc., **13** [7-8] (1992) 209-217.

[28] M. TAKEDA, Y. IMAI, H. ICHIKAWA, T. ICHIKAWA, N. KASAI, T. SEGUSHI and K. OKAMURA, "Thermomechanical Analysis of the Low Oxygen Silicon Carbide Fibers Derived from Polycarbosilane", Ceram. Eng. Sci. Proc., **14**[7-8] (1993) 540-547.

[29] R. BODET, X. BOURRAT, J. LAMON and R. NASLAIN, "Tensile Creep of a Silicon Carbide-Based Fiber with a Low Oxygen Content", to be published in J. Mat. Sci.

[30] G. CHOLLON, C. LAPORTE, R. PAILLER, R. NASLAIN, F.LAANANI, M. MONTHIOUX and P. OLRY, "Thermal Stability of a PCS-Derived SiC Fiber with a Low Oxygen Content (Hi-Nicalon)", to be submitted to J. Mat. Sci..

[31] G.N. MORSHER and J.A. DI CARLO, "A Simple Test for Thermomechanical Evaluation of Ceramic Fibers", J. Am. Ceram. Soc., **75** [1] (1992) 136-140.

[32] J.A. DI CARLO, "Creep Limitations of Current Polycristalline Ceramic Fibers", Comp. Sci. and Techn., **51** (1994) 213-222.

[33] J. F. VILLENEUVE, D. MOCAER, R. PAILLER, R. NASLAIN and P. OLRY, 'Tensile Testing at High Temperatures of ex-PCS Si-C-O and ex-PCSZ Si-C-N Single Filaments", J. Mater. Sci., **28** (1993) 1227-36.

[34] P. ROCABOIS, thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1993.

[35] F. CARMONA, P. DELHAES, G. KERYER and J. P. MANCEAU, Solid State Comm., **14** (1974) 1183.

[36] F. CARMONA and P. DELHAES, J. Applied Phys., **49** (1978) 618.

[37] A. OBERLIN, "High resolution TEM Studies of Carbonization and Graphitization", in Chemistry and Physics of Carbons, P.A. THROWER ed., Dekker NY, **22** (1989) 1-143.

[38] C. GERARDIN, M. HENRY and F. TAUTELLE, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 271, M.J. Hampden-Smith et al. ed., 27 April 1992 San Francisco.

[39] D. J. PYSHER, K.C. GORETTA, R. S. HODDER Jr and R.E. TRESSLER, "Strength of Ceramic Fibers at Elevated Temperatures", J. Am. Ceram. Soc. **72** [2] (1989) 284-288.

[40] J. W. BEALE, E. LARA-CURZIO and S.S. STERNSTEIN, "High Temperature Deformation Studies on CVD Silicon Carbide Fibers", Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, 1989.

[41] R. BACON and W. H. SMITH, "Tensile Behaviour of Carbonised Rayon Filaments at Elevated Temperatures", 2nd Conference on Industrial Carbon and Graphite, London (1965) 203-213.

[42] H.M. HAWTHORNE, "The Mechanics of Stretch-Graphitization of glassy carbon fibres", J; Mat. Sci. **11** (1976) 97-110.

[43] L. GREEN Jr, "Observations on the High Temperature Elastic and Inelastic Properties of Polycrystalline Graphites", Proc. Fourth Conf. on Carbon, NY, Pergamon (1960) 497-509.

[44] H.W. DAVIDSON and H.H.W. LOSTY, "An Interpretation of the Mechanical Behaviour of Carbons", Proc. Fourth Conf. on Carbon, NY, Pergamon, (1960) 585-591.

[45] J.F. ANDREW and S. SATO, "Studies of Young's Modulus of Carbons at High Temperature", Carbon, 1 (1964) 225-234.

[46] J.G. MORLEY, "High Performance Fibre Composites, Chap 2 : Reinforcing Fibres", Academic Press, (1987) 21-88.

[47] L.A. FELDMAN, "Creep of Carbon Yarns and Composites at High Temperatures", Proc. 16th Conf. on Carbon, San Diego, The Am. Carbon Soc., (1983) 499-500.

[48] L.A. FELDMAN, "Creep of Carbon Yarns and Composites at High Temperatures", Aerospace Report N°ATR-88(3728-02)-2, The Aerospace Corporation, (1988).

[49] M.H. HON and R.F. DAVIS, "Self-Diffusion of ^{14}C in Polycristalline β-SiC", J. Mat. Sci., (1979) 2411-2421.

[50] M.H. HON, R.F. DAVIS and D.E. NEWBURRY, "Self-Diffusion of ^{30}Si in Polycristalline β-SiC", J. Mat. Sci., (1980) 2073-2081.

[51] H.E. MARTENS, D.D. BUTTON, D.B. FISHBACH and L.D. JAFFE, "Tensile Creep Behaviour of Graphites Above 3000°F", Proc. Fourth Conf. on Carbon, NY, Pergamon (1960) 511-531.

[52] G. SINES, Z. YANG and B.D. VICKERS, "Creep of Carbon Yarns and a Carbon-Carbon Composites at High Temperatures and High Stresses", Carbon, **27** [3] (1989) 403-415.

[53] G. SINES, Z. YANG and B.D. VICKERS, "Creep of a Uni-Directionnal Carbon-Carbon Composites",Extended Abstract of the 16th Biennal Conference on Carbon, San Diego, The Am. Carbon Soc., (1983) 340-341.

[54] K. KOGURE, J.G. LAVIN and G. SINES, "Creep Behaviour of a Pitch-Based Carbon Filaments",Extended Abstract of the 21st Biennal Conference on Carbon, Buffalo, The Am. Carbon Soc., (1993) 16-17.

APPENDIX I - Calculation of steady state creep strain and activation energy from experimental elongation measurements.

During the creep test, the fiber is not submitted to a uniform temperature and, consequently, the creep strain is not constant along the whole tested length. As a consequence, the elongation recorded during the test does not result from the strain of a isothermal length. The calculation of strain (ε) from the measured elongation (ΔL) is not obvious.

Despite of those considerations, the calculation of the steady state creep strain at a given temperature shall be investigated. It is based on the temperature profiles along the fiber axis for each testing temperature T (fig. 2),

$$g_T(x) = \frac{T(x)}{T_t} \tag{1}$$

and, on the other hand, on the assumption that the creep strain rate is related to temperature by the Dorn equation :

$$\dot{\varepsilon} = A.\exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \tag{2}$$

where A is a pre-exponential parameter, Q the activation energy for creep, T the absolute temperature and R the gas constant. If T_t is the testing temperature, the measured elongation ΔL_{T_t} is equal to the addition of elemental elongations dl(x) :

$$\Delta L_{T_t} = \int_0^{Lo} dl = \int_o^{Lo} \varepsilon_{T_t}\, dx \tag{3}$$

where L_0 is the fiber length and ε_T is the elongation at the x axis.

Within the steady state creep domain, deriving eq. (3), one has :

$$\dot{\Delta L}_{oT_t} = \int_0^{Lo} \dot{\varepsilon}_{oT_t}\, dx \tag{4}$$

If the temperature profiles along the fiber $g_T(x)$ is known for each testing temperature T_t, combining eq. (2) and (4) one finds :

$$\dot{\Delta L}_{oT_t} = A.\int_0^{Lo} \exp\left(\frac{-Q}{RT_t.g_T(x)}\right)dx \qquad (5)$$

$\dot{\Delta L}_{oT_t}$ values are measured for each testing temperature. Conversely, the pre-exponential parameter A and the activation energy Q are both unknown. To determin A and Q, it is necessary to optimize their respective values in order that the calculated elongation rates (from eq. (5)) are as close as possible to their experimental values. For instance, Q can be determined according the following procedure. Considering : (i) that the logarithm of the experimental elongation rates are linearly related to the reciprocal temperature for $1000 \leq T_t \leq 1250°C$ (fig. 12), according to the following equation :

$$\ln(\dot{\Delta L}_{oT_t}(T_t)) = \alpha - \frac{Q_{ap}}{R.T_t} \qquad (6)$$

where Q_{ap} is the apparent activation energy for the experimental $\dot{\Delta L}_{oT_t}$ thermal variations, and (ii) that for a given Q value, the logarithm of the calculated elongation rates (from eq. (5)) are also linearly related to the reciprocal temperature (fig. AI-1)

$$\ln(\dot{\Delta L}_{oT_t}(T_t)) = \beta - \frac{Q^*}{R.T_t} \qquad (7)$$

where Q^* is the apparent activation energy for the calculated $\dot{\Delta L}_{oT_t}$ thermal variations. The activation energy of steady state creep strain rate Q is the solution of eq.

$$Q^*(Q) = Q_{ap} \qquad (8)$$

The calculated true activation energy (Q), for $1000 \leq T_t \leq 1250°C$, is almost the same that the experimental apparent activation energy (Q_{ap}), determined from the $\dot{\Delta L}_{oT_t}$

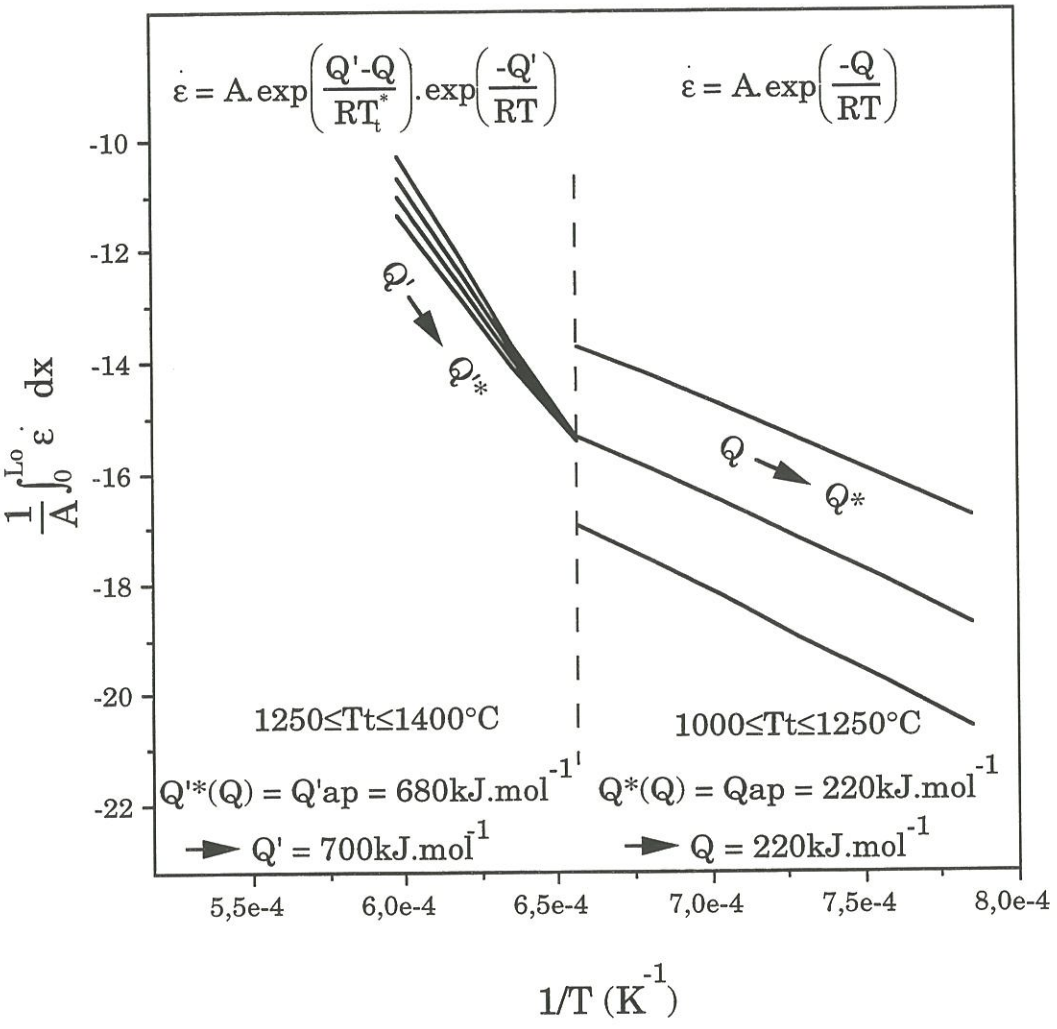


Fig. AI-1: Temperature dependence of the calculated elongation rate as a function of the activation energy (Q).

thermal variations, with a value equal to 220±17kJ.mol^{-1}. One should argue that the eq. (2) assumption is ruled-out for T_t>1250°C since the creep strain rate apparently obeys two distinct thermal variations (fig. 12) (1000≤T≤1250°C and 1250≤T≤1400°C), associated to two activation energies. Under those conditions, the calculation of $\Delta\dot{L}_{oT_t}$ according eq. (4) must take into account the assumption of two successive Dorn equations for creep strain rate :

$$\dot{\varepsilon} = A.\exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad (2)$$

for 1000≤T≤1250°C, with Q=220±17kJ.mol^{-1}, and

$$\dot{\varepsilon} = A.\exp\left(\frac{Q'-Q}{RT_t^*}\right).\exp\left(\frac{-Q'}{RT}\right) \qquad (9)$$

for 1250≤T≤1400°C (T_t*=1523K).

Apparent activation energies Q'*(Q') were derived from the calculation of $\Delta\dot{L}_{oT_t}$ from eq. (4), (2) and (9), for T_t values ranging 1250≤T_t≤1400°C (fig AI-1). The activation energy of steady state creep strain rate Q' for 1250≤T≤1400°C, is the solution of eq.

$$Q'^*(Q') = Q'_{ap} \qquad (10)$$

with Q'_{ap}=680kJ.mol^{-1}) i.e., Q'=700±30kJ.mol^{-1}.

Q and A being determined, the equivalent gauge length L_{eT_t} (i.e., the isothermal fiber length whose elongation rate $\Delta\dot{L}_{oT_t}$ would be equal to the experimental value) and the steady state creep strains $\dot{\varepsilon}_{oT_t}$ can both be calculated. Combining eq. (1) and (4), one has :

$$L_{eT_t} = \int_0^{Lo} \frac{\exp\left(\frac{-Q}{RT_t.g_T(x)}\right)}{\exp\left(\frac{-Q}{RT_t}\right)} dx = \int_0^{Lo} \exp\left(\frac{-Q}{RT_t}\left(1 - \frac{1}{g_T(x)}\right)\right) dx \qquad (11)$$

and finally :

$$\dot{\varepsilon}_{oT_t} = \frac{\Delta \dot{L}_{oT_t}}{L_{eTt}} \qquad (12)$$

Equivalent gauge length values are rather close, whatever the testing temperature, as suggested by the $g_T(x)$ profiles (fig. 2) They range L_{eT_t} =62.5±2.5mm, for 1000≤T≤1400°C.

It is worthy of note that the assessment of creep strain is rigorous for stationary creep behaviour. Nevertheless, eq. (10) has also been used to determin the primary creep strain and thus, to plot the whole creep curves (fig. 9,13-14)).

APPENDIX II - Calculation of the Young's modulus of ceramic fibers at high temperature from tensile tests with cold grips.

Calculation method

During the tensile test with cold grips, the temperature is not uniform along the fiber (fig. 5). The temperature varies from ambient (at the ends) to the testing temperature Te (in the middle). The total strain of the fiber, can be considered as the addition of elemental strains of isothermal lengths $\Delta_{Te}(Ti)$, whose temperature is $Ti=i.\delta T$ (with δT a constant) and whose Young's modulus is equal to E(T).

If Lo is the gauge length and Ea(Te) the apparent Young's modulus (the stress/total elongation ratio) one has :

$$\frac{Lo}{Ea(Te)} = \sum_{i=0}^{Te/\delta T} \frac{\Delta_{Te}(Ti)}{E(Ti)} \qquad (13)$$

with $0 \le Te \le Te_{max}$ and $Ti=i.\delta T$

or

$$E(Tj) = \frac{\Delta_{(Tj)}(Tj)}{\frac{Lo}{Ea(Tj)} - \sum_{i=0}^{j-1} \frac{\Delta_{(Tj)}(Ti)}{Ea(Ti)}} \qquad (14)$$

with $0 \le j \le \frac{Te_{max}}{\delta T}$ and $Tj=j.\delta T$

All the E(Tj) values ($0 \le Tj \le Te_{max}$) can thus be recurrently assessed according eq. (12).

Calculation of the functions Ea(T) and $\Delta_{Te}(T)$

-The function Ea(T) ($0<T<Te_{max}$) is inferred from the interpolation of the experimental curve Ea=f(Te) (fig. 19).

-In order to calculate the $\Delta_{Te}(T)$ values with $0<T<Te<Te_{max}$, the temperature profile along the fiber axis is required for each testing temperature (fig. 5). For a given δT value (here chosen equal to 100°C), the distribution of the isothermal lengths $\Delta_{Te}(T)$ as a function of Te can thus be determined. The E(T) function can easily be inferred from eq. (12) (fig. 19). The error of the E(T) value, based on the experimental Ea(T) deviations, has been evaluated from eq. (12) (fig. 19).

RESUME:

Les fibres à base de carbure de silicium obtenues par filage, réticulation par oxydation ménagée et pyrolyse de polycarbosilane (PCS) (voie Yajima) sont l'objet de recherches actives depuis une vingtaine d'années. Il est établi que l'oxygène -introduit lors de l'étape de réticulation- se trouve dans la céramique sous forme d'oxycarbure de silicum (SiO_xC_y) dont la décomposition à haute température (e.g., T≈1200°C) induit une chute de la contrainte à rupture des fibres.

Notre travail avait pour objectif de démontrer qu'une fibre Si-C à faible taux d'oxygène présente une meilleure stabilité chimique et structurale et qu'elle conserve, par conséquent, des propriétés mécaniques élevées à haute température. Cette étude s'articule autour des thèmes suivant:

Un procédé faisant appel à une étape de réticulation par bombardement électronique a permis de préparer des fibres issues de PCS et à faible taux d'oxygène. Les caractérisations chimiques et structurales de ces fibres ont été effectuées, mais aussi celles de fibres japonaises (Hi-Nicalon de Nippon-Carbon et Tyranno Lox-E de Ube) élaborées selon le même principe, dans leur état brut ou après traitement thermique sous atmosphère inerte. Il a ainsi été montré que la thermostabilité des fibres dépend étroitement de leur teneur initiale en oxygène. L'analyse des propriétés électriques des différentes fibres a été corrélée à la quantité et à l'organisation du carbone libre. L'étude des propriétés thermomécaniques des fibres brutes ou traitées (contrainte à rupture, rigidité, fluage) a établi que l'absence d'amorphe SiO_xC_y se traduit par une rigidité et une résistance au fluage accrues ainsi que par une contrainte à rupture élevée, y compris à haute température. Enfin il a été démontré que la résistance à l'oxydation des fibres est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la silice formée à la surface de celles-ci.

MOTS CLES:

Fibres Si-C - Bombardement électronique - Traitement thermique - Caractérisation physicochimique - Caractérisation structurale - Propriétés mécaniques - Propriétés électriques - Oxydation

ABSTRACT:

Silicon carbide-based fibres prepared according to the Yajima's route i.e., the spinning, the oxygen-curing and the pyrolysis of polycabosilane (PCS) have been widely studied for twenty years. It was established that the oxygen introduced during the curing process is present in the ceramic under the form of a silicon oxycarbide phase (SiO_xC_y) which decomposes at high temperature (e.g., T≈1200°C) and induces a drop of the mechanical properties of the fibres.

The aim of our work was to show that lowering the oxygen content improves the chemical and structural stability of the fibre and consequently, its strength at high temperature.

A PCS-based fibre with a low oxygen content was prepared according to an electron beam curing process. The high thermal stability of those fibres but also equivalent japanese fibres (Hi-Nicalon from Nippon-Carbon and Tyranno Lox-E from Ube) was shown after heat-treatments under inert atmosphere, on the chemical and structural points of view. Their electrical properties were correlated to the amount and the organization of the free-carbon phase. Thermomechanical tests (tensile, creep...) performed on as-received and heat-treated fibres have shown that the absence of amorphous SiO_xC_y phase improves their stiffness, their creep resistance, and their strength at high temperature. Finally, it was shown that the oxidation behaviour of the fibres is controlled by the diffusion of oxygen through the silica scale.

KEY WORDS:

Si-C fibres - Electron beam - Heat Treatment - Chemical analyses - Structural analyses - Mechanical properties - Electrical properties - Oxidation