



HAL
open science

Influence de l'évolution physico-chimique des fibres et de la zone interfaciale fibre/matrice sur le comportement mécanique des composites SiC/C/SiC et SiC/MAS-L après vieillissement thermique sous atmosphère contrôlée

Christine Labrugère

► **To cite this version:**

Christine Labrugère. Influence de l'évolution physico-chimique des fibres et de la zone interfaciale fibre/matrice sur le comportement mécanique des composites SiC/C/SiC et SiC/MAS-L après vieillissement thermique sous atmosphère contrôlée. Matériaux. Université Bordeaux 1, 1994. Français. NNT: . tel-03615966

HAL Id: tel-03615966

<https://hal.science/tel-03615966>

Submitted on 22 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.

N° d'ordre : 998

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

par **Christine LABRUGERE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

"INFLUENCE DE L'EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES FIBRES ET DE LA ZONE INTERFACIALE FIBRE/MATRICE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DES COMPOSITES SiC/C/SiC ET SiC/MAS-L APRES VIEILLISSEMENT THERMIQUE SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE"

Soutenue le 7 janvier 1994

Après avis de MM. G. FANTOZZI *Rapporteurs*
J. SEVELY

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. J. ETOURNEAU		<i>Président</i>
R. NASLAIN		<i>Rapporteur</i>
G. FANTOZZI	}	
J. SEVELY	}	<i>Examineurs</i>
F. CHRISTIN	}	
A. HORDONNEAU	}	
A. GUETTE	}	

N° d'ordre : 998

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

par **Christine LABRUGERE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

"INFLUENCE DE L'EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES FIBRES ET DE LA ZONE INTERFACIALE FIBRE/MATRICE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DES COMPOSITES SiC/C/SiC ET SiC/MAS-L APRES VIEILLISSEMENT THERMIQUE SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE"

Soutenue le: 7 janvier 1994

Après avis de : MM. G. FANTOZZI *Rapporteurs*
J. SEVELY

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. J. ETOURNEAU		<i>Président</i>
R. NASLAIN		<i>Rapporteur</i>
G. FANTOZZI	}	
J. SEVELY	}	<i>Examineurs</i>
F. CHRISTIN	}	
A. HORDONNEAU	}	
A. GUETTE	}	

A ceux qui me sont chers ...

AVERTISSEMENT AU LECTEUR

Les résultats originaux acquis au cours du présent travail de recherche sont présentés sous la forme de **trois publications** rédigées en français, et insérées dans le corps du mémoire aux chapitres 2, 3 et 5. Ces trois articles seront traduits en anglais pour être envoyés à des revues scientifiques internationales à comité de lecture, afin d'assurer au travail une large diffusion.

Nous avons situé notre travail de recherche dans le contexte bibliographique et rappelé de façon succincte certaines informations pouvant être utiles aux lecteurs, dans une partie relativement longue d'introduction. D'autre part, les principaux résultats et conclusions obtenus au cours de cette étude sont repris dans le paragraphe "synthèse et conclusions générales", de manière à donner une vue globale de notre effort scientifique au sujet traité.

Cette étude a été conduite au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (Unité mixte de recherche 47 CNRS-SEP-Université de Bordeaux I) sous la direction de Monsieur le Professeur R. NASLAIN. Je lui exprime mes sincères remerciements pour m'avoir accueillie dans cette unité de recherche et m'avoir conseillée dans le déroulement de mes travaux.

Monsieur Gilbert FANTOZZI, Professeur à l'INSA de Lyon, m'a fait l'honneur de juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Monsieur Jean SEVELY, Directeur de Recherches au CNRS, du Laboratoire d'Optique Electronique de Toulouse, m'a fait le plaisir de juger cette étude. Je l'en remercie chaleureusement. Je le remercie également de m'avoir accueillie au CEMES-LOE, et d'avoir mis à ma disposition l'équipement et l'encadrement nécessaires à la réalisation de travaux de caractérisation par PEELS.

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

Messieurs François CHRISTIN, Chef du Département Développement Matériaux de la SEP, et Alain HORDONNEAU, Responsable de Recherches à l'Aérospatiale, m'ont fait l'honneur d'examiner ce mémoire et de participer à mon jury. Je les en remercie.

Monsieur Alain GUETTE, Maître de Conférence à l'Université de Bordeaux I, m'a guidée et encouragée dans mon travail, me permettant de le mener à bien. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance.

Que les ingénieurs de la SEP, Madame S. LOISON, Messieurs P.OLRY et J.M. JOUIN, ainsi que ceux de l'Aérospatiale, Messieurs G. LARNAC et P. PERES, qui ont plus particulièrement suivi mon travail se trouvent vivement remerciés.

Je remercie Monsieur X. BOURRAT, Chargé de Recherches au L.C.T.S. pour sa collaboration dans les microanalyses PEELS ainsi que pour ses discussions profitables.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur P. GENDRE qui m'a autorisé l'accès au département de microscopie électronique (DME) du CUMEMSE de l'Université de Bordeaux I, à Monsieur M. CHAMBON, Ingénieur de Recherches au DME, qui m'a largement conseillée dans la

pratique de la microscopie électronique en transmission, ainsi qu'à toute l'équipe du DME pour son aimable collaboration.

Je remercie tout particulièrement Monsieur M. LAHAYE, Ingénieur de Recherches au département microanalyses (DMSE) du CUMEMSE de l'Université de Bordeaux I, pour les conseils qu'il m'a prodigués dans le domaine de la spectrométrie des électrons Auger ainsi que pour les analyses qu'il a réalisées.

Monsieur B. CHEVALIER du LCS de l'Université de Bordeaux I, et ses collaborateurs, ont contribué à mes premières manipulations. Je leur en sais gré.

Je remercie Bruno HUMEZ et Muriel ALRIVIE pour leur constante disponibilité et pour l'aide qu'ils m'ont apportée lors des essais mécaniques, et lors de la préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission et pour la microindentation.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur M. COIGNARD pour avoir géré au plan administratif mon séjour au LCTS.

Je remercie mes camarades, L. GUILLAUMAT, N. RICCA, R. BODET et G. CHOLLON, pour les discussions profitables que nous avons eues ensemble, ainsi que tous les autres pour avoir créé une bonne ambiance de travail au sein du laboratoire.

J'associe à l'ensemble de ces remerciements Mesdames J. FORGET et F. CROIZER ainsi que mademoiselle C. DUPOUY, qui ont participé à la mise en forme de ce mémoire.

Je désire enfin remercier le GS-4C et le CNRS qui m'ont permis de conduire cette étude en me faisant bénéficier d'une bourse de recherche, et plus particulièrement la SEP et l'AEROSPATIALE pour m'avoir fourni les matériaux support de ce travail.

SOMMAIRE

-INTRODUCTION GENERALE-	1
<hr/>	
Préambule	1
1. GENERALITES SUR LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE	6
1.1. Elaboration des matériaux composites fibreux	6
1.1.1. <i>Les fibres Si-C-O ex-polycarbosilane</i>	6
1.1.2. <i>Architectures fibreuses</i>	7
1.1.3. <i>Mise en oeuvre de la matrice</i>	8
1.2. Propriétés mécaniques des composites fibreux	10
1.3. Conclusion	13
2. EVOLUTION THERMIQUE DES FIBRES SiC EX-PCS SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE	17
2.1. Fibre brute d'élaboration	17
2.2. Evolution de la fibre après vieillissement thermique sous atmosphères variées	18
2.2.1. <i>Observations</i>	18
2.2.2. <i>Conclusion</i>	21
3. CARACTERISATION DE L'EVOLUTION DES FIBRES SiC EX-PCS ET DE LA ZONE INTERFACIALE FIBRE-MATRICE DANS LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE	29
3.1. Aspects physico-chimiques	29
3.2. Aspects mécaniques	30

-ETUDE DES COMPOSITES 2D-SiC/C/SiC ET 0-90° SiC/MAS-L-	34
CHAPITRE 1 - LE COMPOSITE 2D-SiC/C/SiC	34
1. Structure du composite 2D-SiC/C/SiC	34
2. Vieillissements thermiques des composites SiC/C/SiC	35
CHAPITRE 2 - EVOLUTION MECANIQUE ET MICROSTRUCTURALE DES COMPOSITES 2D-SiC(ex-PCS)/C/SiC(CVI) APRES VIEILLISSEMENT THERMIQUE. PARTIE 1: atmosphère non réactive (vide, argon).	38
1. Introduction	39
2. Procédure expérimentale	41
2.1. Matériaux	41
2.2. Vieillissements thermiques en atmosphère contrôlée	43
2.3. Caractérisation	43
3. Résultats	45
3.1. Pertes de masse	45
3.2. Analyse chimique et microstructurale de la fibre et de la zone interfaciale	46
3.3. Caractérisation mécanique	50
3.3.1. Essais de traction	50
3.3.2. Tests de push-out	50
4. Discussion	51
4.1. Dégradation de la fibre en volume	51
4.2. Réactions à l'interface fibre/pyrocarbone	55
4.3. Aspects mécaniques	57
4.3.1. Essais de traction	57
4.3.2. Tests de push-out	58
5. Conclusion	59

**CHAPITRE 3 - EVOLUTION MECANIQUE ET MICROSTRUCTURALE
DES COMPOSITES 2D-SiC(ex-PCS)/C/SiC(CVI) APRES VIEILLISSEMENT
THERMIQUE. PARTIE 2: effets d'une atmosphère de CO ou d'un
revêtement de SiC.** 67

1. Introduction	68
2. Procédure expérimentale	70
2.1. <i>Matériaux</i>	70
2.2. <i>Vieillissement thermique</i>	72
2.3. <i>Caractérisation</i>	72
3. Résultats	74
3.1. <i>Pertes de masse</i>	74
3.2. <i>Analyse chimique et microstructurale</i>	76
3.2.1. <i>Environnement CO</i>	76
3.2.2. <i>Composites revêtus d'un seal-coat de SiC</i>	78
3.3. <i>Caractérisation mécanique</i>	79
3.3.1. <i>Essais de traction</i>	79
3.3.2. <i>Tests de push-out</i>	82
4. Discussion	82
5. Conclusion	90

CHAPITRE 4 - LES COMPOSITES SiC/VITROCERAMIQUE 96

1. Les composites SiC/vitrocéramique MAS-L	97
2. Synthèse bibliographique concernant la caractérisation de la zone interfaciale fibre-matrice dans les composites SiC/vitrocéramique	98
2.1. <i>Composites SiC/vitrocéramique bruts de pressage</i>	99
2.1.1. <i>Observations</i>	99
2.1.2. <i>Explications proposées</i>	101
2.1.3. <i>Conclusion</i>	104
2.2. <i>Composites SiC/vitrocéramique vieillis à HT</i>	104

**CHAPITRE 5 - EVOLUTION MECANIQUE ET MICROSTRUCTURALE
DE COMPOSITES 0-90° SiC(ex-PCS)/MAS-L APRES VIEILLISSEMENT
THERMIQUE SOUS VIDE, ARGON OU CO. 113**

1. Introduction	114
2. Procédure expérimentale	115
2.1. <i>Matériaux</i>	115
2.2. <i>Vieillissement thermique</i>	116
2.3. <i>Caractérisation</i>	117
3. Résultats	119
3.1. <i>Composites bruts d'élaboration</i>	119
3.2. <i>Vieillissement sous vide ou argon</i>	120
3.2.1. <i>T ≤ 1000°C</i>	121
3.2.2. <i>T = 1100°C</i>	123
3.3. <i>Vieillissement sous CO</i>	125
4. Discussion	127
4.1. <i>Aspects physico-chimiques</i>	127
4.2. <i>Aspects mécaniques</i>	131
5. Conclusion	133

-SYNTHESE ET CONCLUSIONS GENERALES- 140

- ANNEXE 1- 159
REALISATION D'UN FOUR POUR VIEILLISSEMENTS A
HAUTES TEMPERATURES

- ANNEXE 2- 162
LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

1. INTRODUCTION	162
2. PREPARATION DES LAMES MINCES	163

2.1. <i>Application aux composites</i>	163
2.2. <i>Artefacts de préparation et d'observation</i>	165
3. PRINCIPE DES IMAGES EN MET	166
3.1. <i>Mode diffraction</i>	167
3.2. <i>Imagerie conventionnelle</i>	167
3.2.1. <i>Image en Fond Clair</i>	168
3.2.2. <i>Image en Franges de Réseau</i>	168
3.2.3. <i>Image en Fond Noir</i>	168
4. APPLICATION A LA PRESENTE ETUDE	169
- ANNEXE 3-	
LA SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER	
1. PRINCIPE DE LA METHODE	175
2. APPAREILLAGE	177
3. ANALYSE QUANTITATIVE	179
- ANNEXE 4-	
INDENTATION SUR FIBRES	
1. INTRODUCTION	181
2. EVOLUTION DE LA MICROINDENTATION	182
2.1. <i>Tests d'indentation sur lames épaisses (push-in)</i>	182
2.2. <i>Intérêt du push-out</i>	184
2.3. <i>Applications</i>	184
2.4. <i>Exploitation des courbes</i>	185
3. APPAREILLAGE	190
4. SYNTHESE DES MODELES PROPOSES POUR L'EXPLOITATION DE L'INDENTATION SUR FIBRES	191

- INTRODUCTION GENERALE -

Préambule	1
1. GENERALITES SUR LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE	6
1.1. Elaboration des matériaux composites fibreux	6
1.1.1. <i>Les fibres Si-C-O ex-polycarbosilane</i>	6
1.1.2. <i>Architectures fibreuses</i>	7
1.1.3. <i>Mise en oeuvre de la matrice</i>	8
1.2. Propriétés mécaniques des composites fibreux	10
1.3. Conclusion	13
2. EVOLUTION THERMIQUE DES FIBRES SiC EX-PCS SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE	17
2.1. Fibre brute d'élaboration	17
2.2. Evolution de la fibre après vieillissement thermique sous atmosphères variées	18
2.2.1. <i>Observations</i>	18
2.2.2. <i>Conclusion</i>	21
3. CARACTERISATION DE L'EVOLUTION DES FIBRES SiC EX-PCS ET DE LA ZONE INTERFACIALE FIBRE-MATRICE DANS LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE	29
3.1. Aspects physico-chimiques	29
3.2. Aspects mécaniques	30

Le développement de nouveaux engins, aussi bien dans les domaines aéronautique que spatial, nécessite de disposer de matériaux très performants, présentant des caractéristiques spécifiques de légèreté, de résistance à la fissuration, à la fatigue, aux hautes températures, au fluage, à l'abrasion, aux agents chimiques extérieurs (environnement),... Ces matériaux doivent répondre, de plus aux problèmes posés par les grandes vitesses, la propulsion, les rentrées dans l'atmosphère,... Aux alliages métalliques classiques (aciers ou alliages d'aluminium) et aux superalliages (polycristallins ou monocristallins) succèdent de plus en plus des matériaux composites permettant de gagner en légèreté et en résistance mécanique. Ainsi, les composites associent des constituants de nature différente (ou de même nature) de manière à obtenir, suivant une ou plusieurs directions de l'espace, des propriétés finales meilleures que celles des constituants pris séparément. Le nombre des combinaisons apparaît très important puisqu'il est possible de jouer sur la morphologie des constituants (whiskers, fibres courtes ou longues, sphères), sur leur nature (organique, métallique, verre, céramique) ainsi que sur leur disposition relative dans l'espace (fibres alignées, croisées, tissées, distribution aléatoire). Les composites à hautes performances les plus courants possèdent une **matrice organique** renforcée par des fibres de verre, de polyamides aromatiques ou de carbone. Leurs caractéristiques mécaniques sont égales ou supérieures à celles des aciers à haute résistance avec une densité quatre fois plus faible. Mais leur température limite d'utilisation (300°C), leur sensibilité à la chaleur, à l'humidité et au rayonnement solaire, ainsi que leurs faibles propriétés mécaniques transversales ont conduit à développer des **matrices de type métallique** permettant d'éliminer l'essentiel de ces inconvénients. Cependant de nouvelles difficultés apparaissent relatives à l'élaboration même du composite (problème de mouillabilité fibre/métal

liquide, réactions chimiques fibre/matrice) et à son emploi limité à 600°C dans le meilleur des cas (matrice titane). Les recherches s'orientent alors vers des composites à **matrice verre ou céramique**. Les composites à matrice vitrocéramique sont susceptibles de travailler dans une gamme de température comprise entre 600 et 1000°C, tandis que les composites à matrice céramique (CMC) permettent d'envisager des applications au-delà de 1000°C. Ils entrent ainsi par leur faible densité, leurs fortes propriétés mécaniques et leur excellente résistance thermique dans la catégorie des matériaux les plus performants: les **composites thermosturcturaux**. Les divers secteurs où ils apparaissent peuvent se regrouper en **quatre grands domaines d'application** :

- **la propulsion par moteur fusée** (à poudre ou liquide),
- **les moteurs aéronautiques** (pièces situées en aval de la chambre de combustion),
- **les constructions aéronautiques et spatiales** (structures et protections thermiques, chambre de combustion des moteurs),
- **l'industrie, l'armement et les bio-matériaux** (freins carbone-carbone pour l'aviation civile ou militaire, et certains véhicules terrestres, prothèses médicales).

Divers types de composites à matrice céramique sont fabriqués: les **carbone-carbone**⁽¹⁾, les **carbone-céramique C/SiC**⁽²⁾, les **céramique-céramique SiC/SiC**⁽³⁾, des composites à matrice vitrocéramique tels que ceux de formule générale $MgO-Al_2O_3-SiO_2-X$ (MAS-X)⁽⁴⁾ où $X = Li_2O, Y_2O_3, ZrO_2$.

(1) sepcarb

(2) sepcarbinox

(3) cerasep

(4) élaborés par AEROSPATIALE

Afin de développer les connaissances fondamentales dans le domaine du comportement thermomécanique des composites céramique-céramique à fibres SiC(ex-PCS), dont les lois de comportement à haute température ne sont pas encore établies, un **groupement scientifique (GS-4C: Comportement Thermomécanique des Composites Céramique-Céramique)** a été créé en 1991 regroupant une dizaine de laboratoires⁽⁵⁾ dont le LCTS (Laboratoire des Composites Thermostructuraux) et plusieurs partenaires industriels.

Les études concernent deux composites d'origine industrielle différente : (i) un composite à **matrice carbure de silicium** et à renfort 2D (i.e. **2D-SiC(ex-PCS)/C/SiC(CVI)** à interphase de 0.1 μm de pyrocarbone)⁽⁶⁾, et (ii) un composite à **matrice vitrocéramique base silice** (croisé 0-90° **SiC(ex-PCS)/MAS-L**)⁽⁷⁾. Les principaux thèmes de recherche sont :

- (i) la caractérisation mécanique de ces composites, par une identification de l'évolution de leur comportement thermomécanique avec la température et le temps dans des environnements contrôlés,
- (ii) la corrélation entre le comportement thermomécanique et la microstructure mettant en jeu le rôle de l'interface fibre-matrice,
- (iii) la modélisation de ce comportement au niveau microscopique (fibre), mésoscopique (toron) ou macroscopique (matériau),
- (iv) et le contrôle des défauts et la fiabilité de ces composites.

Le LCTS s'est vu confier notamment l'étude de l'influence de l'évolution des fibres et de la zone interfaciale fibre/matrice sur le comportement mécanique des composites 2D-SiC/C/SiC et SiC/MAS-L, après vieillissement à hautes températures sous atmosphère contrôlée (argon, CO) ou sous vide

(5) CNES, CNRS, DRET, MRE, AEROSPATIALE, SEP et SNECMA

(6) fourni par SEP

(7) fourni par AEROSPATIALE

(pression résiduelle de l'ordre de 10^{-3} Pa). Le traitement thermique de ces composites a nécessité la **conception et la réalisation d'un appareillage spécifique** (annexe 1).

Le présent travail est tout particulièrement axé sur :

(i) la **caractérisation physico-chimique de la fibre et de l'interface fibre/matrice par microanalyses** (microscopie électronique en transmission (MET), spectroscopie d'électrons Auger (SEA), spectrométrie de rayons X (EPMA),

(ii) la **caractérisation mécanique en traction** des éprouvettes de composite vieilles, ainsi que celle de la liaison fibre/matrice à l'aide de **tests d'extraction (push-out)** sur fibres (incluses dans des lames semi-épaisses de matériau),

la finalité étant de **corrélérer le comportement mécanique du matériau traité avec les modifications chimiques et microstructurales** observées, et de **proposer les mécanismes d'évolution de la fibre et de la zone interfaciale fibre/matrice** au sein du composite vieilli.

Le mémoire est subdivisé en **trois parties** incluant deux projets de publications relatives aux composites 2D-SiC(ex-PCS)/C/SiC(CVI), et un concernant les composites SiC(ex-PCS)/MAS-L:

- la première partie **introduit les composites à matrice céramique**, pose le **problème de leur évolution thermique**, notamment par rapport aux fibres, et donne les **moyens de caractérisation physico-chimiques et mécaniques mis en oeuvre** dans l'étude de l'évolution des fibres SiC (ex-PCS) et de la zone interfaciale fibre/matrice, au sein des composites 2D-SiC/C/SiC et SiC/MAS-L vieilliss thermiquement;

- la deuxième partie est spécifiquement consacrée aux **composites 2D-SiC/C/SiC**: elle s'attache à mettre en évidence l'**évolution chimique et microstructurale des fibres et de de la zone interfaciale fibre/matrice lors de vieillissements thermiques entre 1100 et 1500°C**, (i) sous **vide** ou sous atmosphère **d'argon** (publication 1), et (ii) sous **pression variable de CO** ou après **confinement du matériau par un revêtement (seal-coat) de SiC** (publication 2). Une corrélation a été établie entre les transformations physico-chimiques du composite et le comportement mécanique du matériau.

- la troisième partie concerne les **composites SiC/MAS-L**. Elle fait état des **résultats** qui ont été **acquis sur l'évolution de la fibre, de la matrice et de la zone interfaciale**, après vieillissements du matériau **sous vide, sous argon** ou **sous atmosphère de CO, entre 900 et 1200°C**.

1. GENERALITES SUR LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE

1.1. Elaboration des matériaux composites fibreux

1.1.1. Les fibres Si-C-O ex-polycarbosilane

Les composites fibreux céramique-céramique en cours de développement visent à répondre à une triple exigence : de bonnes caractéristiques mécaniques, des applications à haute température et une large tolérance vis à vis de la nature oxydante ou réductrice de leur environnement. Pour satisfaire à ces conditions, la fibre idéale susceptible d'intervenir comme renfort dans ces matériaux devrait posséder les propriétés suivantes [1-2] :

- fibre continue
- forte contrainte à rupture
- faible diamètre
- bonne tenue en fluage
- faible masse volumique
- dilatation thermique proche de celle de la matrice
- haut module d'élasticité
- compatibilité chimique avec la matrice
- stabilité microstructurale et conservation des propriétés mécaniques à hautes températures en atmosphère oxydante ou corrosive.

Parmi les fibres actuellement sur le marché et possédant une faible masse volumique ($< 4 \text{ g/cm}^3$), un haut module d'élasticité ($> 200 \text{ GPa}$) et une forte contrainte à rupture ($> 2 \text{ GPa}$), la fibre Si-C-O⁽¹⁾ à base de carbure de silicium a suscité un intérêt particulier (Tableau 1). Obtenues par fibrage et pyrolyse d'un polymère organosilicié, selon un procédé mis au point par Yajima et coll.

(1) fibre Nicalon, de Nippon Carbon, Tokyo

SiC	ρ	σ_r	E	Φ	T_{max}
	(g/cm ³)	(GPa)	(GPa)	(μ m)	(°C)
Nicalon*	2.55	2.62	190	14	1200

* Nippon Carbon

Tableau 1 : Caractéristiques de la fibre Si-C-O (ex-PCS) de type Nicalon.

en 1975 [3], ces fibres sont constituées d'un mélange à l'échelle nanométrique de SiC et de carbone libre dans une matrice amorphe d'oxycarbure de silicium contenant une quantité assez importante d'oxygène combiné (Tableau 2). De bonnes propriétés thermomécaniques, une aptitude au tissage satisfaisante (facilitée par de faibles diamètres de fibres (10 à 15 μm) et un abaissement de la rigidité liée à la phase oxycarbure de silicium), ainsi que la formation d'une couche de silice protectrice à haute température en présence d'oxygène sont autant de points positifs qui ont motivé de nombreux travaux de recherche. Cependant l'effondrement des propriétés de cette fibre (lié à la décomposition de l'oxycarbure de silicium) apparaît dès que la température dépasse 1200°C. Les matériaux de notre étude (i.e. 2D-SiC/C/SiC et 0-90° SiC/MAS-L) sont tous deux constitués par ce type de fibres.

1.1.2. *Architectures fibreuses*

Plusieurs types d'arrangement des fibres peuvent être envisagés pour la confection de la structure fibreuse d'une pièce (fig. 1) [4]. Les éléments de base sont des torons (diamètre de l'ordre du millimètre) constitués de quelques centaines de filaments (diamètre de l'ordre de la dizaine de microns).

Les fibres courtes ou les whiskers peuvent être dispersés de façon aléatoire dans la matrice, tandis que les fibres longues sont orientées préférentiellement dans les directions des sollicitations mécaniques.

Pour les structures unidirectionnelles (1D), les fibres sont toutes alignées dans une même direction. Il en résulte d'excellentes propriétés mécaniques dans le sens des fibres. Sans grand intérêt pratique, cette disposition des fibres est toutefois fondamentale pour les études de compréhension du comportement.

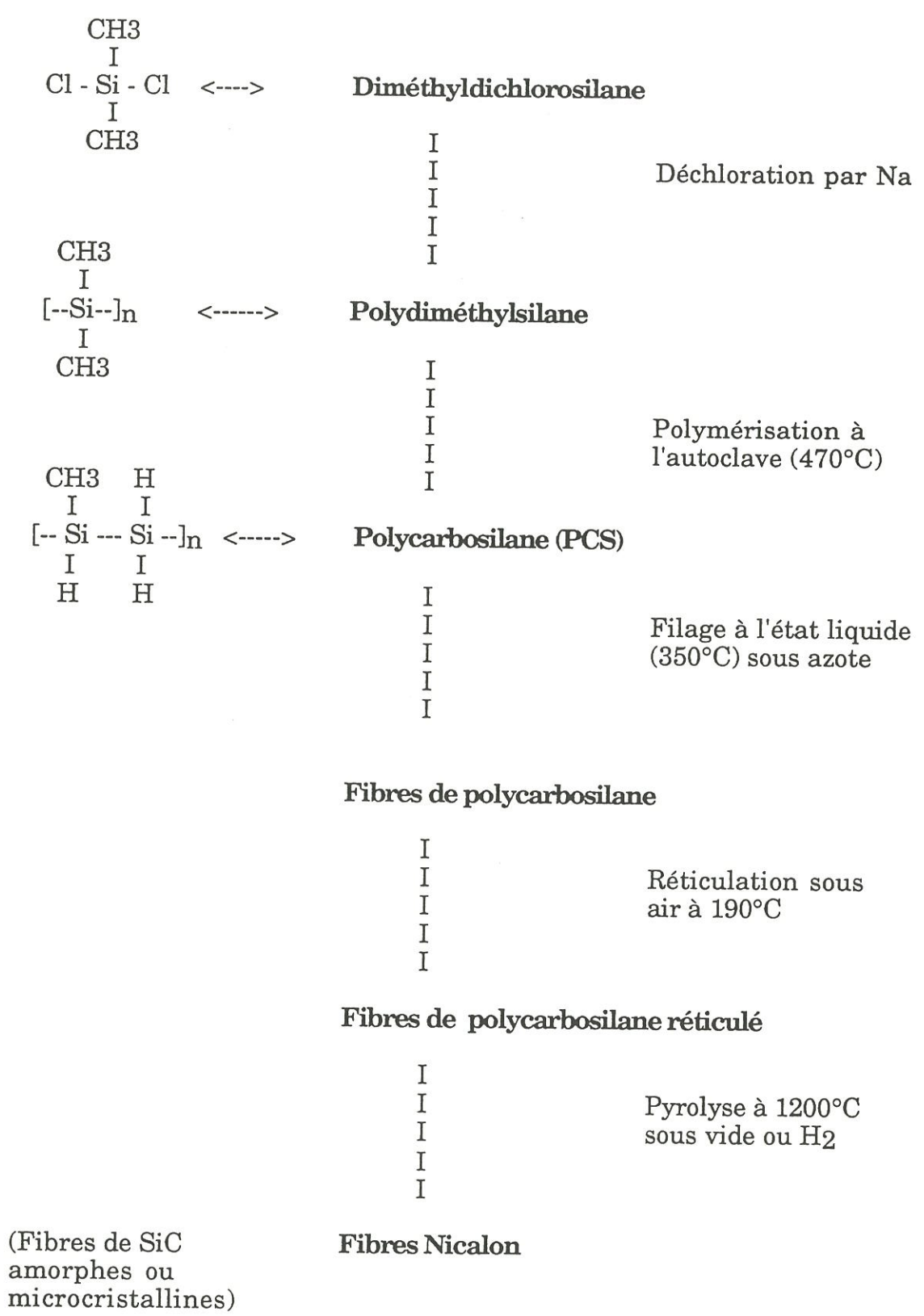


Tableau 2 : Organigramme de fabrication des fibres Si-C-O de type Nicalon.

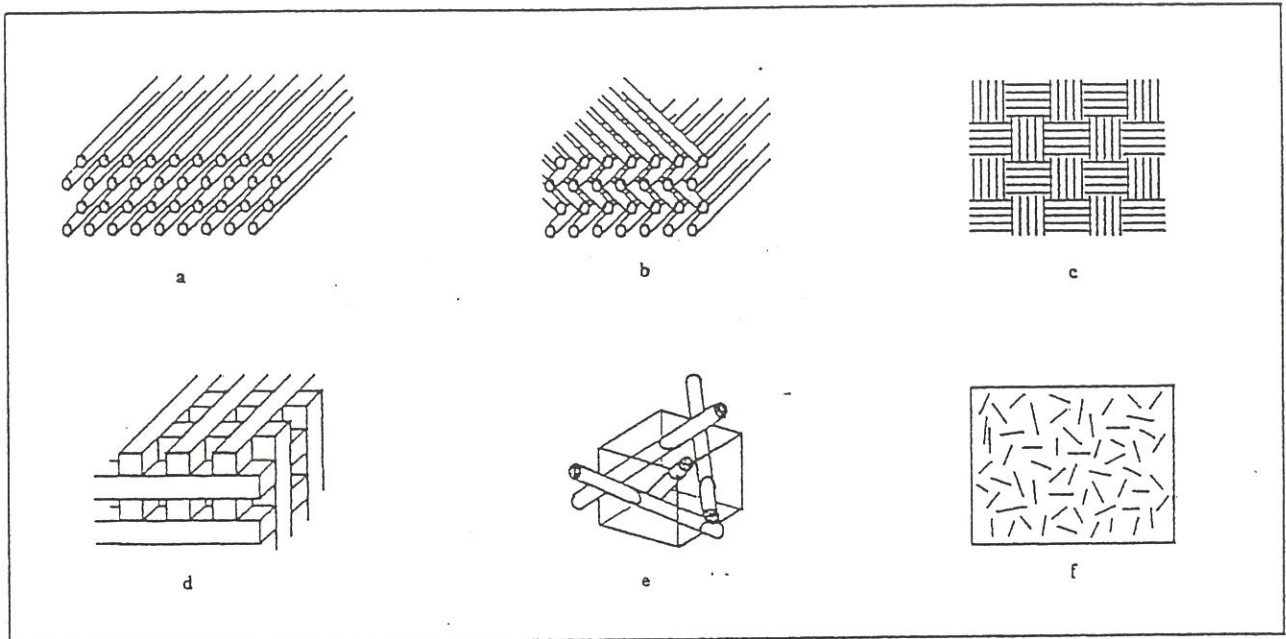


Fig. 1 : Structure du renfort fibreux, d'après [4]: (a) structure 1D, (b) structure 2D stratifiée, (c) structure 2D tissée, (d) structure 3D, (e) structure 4D, (f) renfort aléatoire.

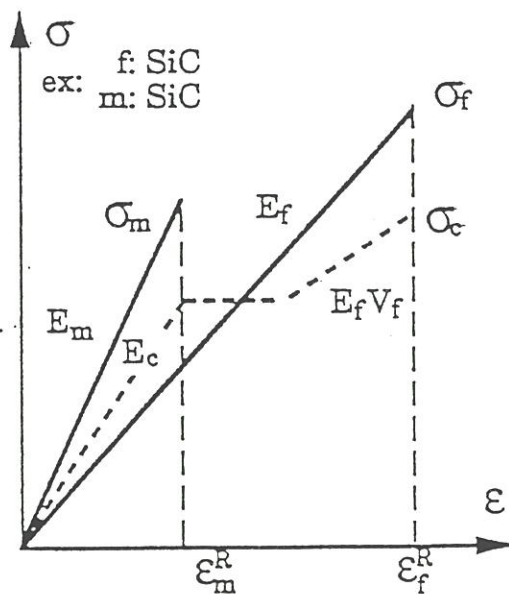


Fig. 2 : Loi de comportement d'un matériau composite SiC/SiC lorsque l'allongement à la rupture de la matrice est inférieur à celui des fibres.

Pour les structures bidirectionnelles (2D), les fibres sous forme de mèches sont orientées suivant deux directions généralement perpendiculaires, soit par couches successives (stratifiés), soit par tissage. Les tissus peuvent être superposés avec des désorientations entre les directions principales, ce qui confère à la structure des propriétés axisymétriques.

Dans les structures tridirectionnelles (3D), les mèches sont associées en torons orientés suivant les trois directions de l'espace. Cette structure est adaptée à des pièces massives et de forme tubulaire (torons axiaux, circonférentiels et radiaux).

La recherche d'un matériau quasi-isotrope incite à multiplier les directions de renforcement. Dans ce cas, le taux volumique maximum de fibre est réduit. Un compromis entre le nombre de directions de renforcement et le taux de fibres est à choisir pour permettre à une pièce de supporter un certain type de sollicitations mécaniques.

1.1.3. Mise en oeuvre de la matrice

L'élaboration de la matrice d'un composite céramique est une des étapes de fabrication les plus délicates. La relative instabilité de la plupart des fibres à haute température ainsi que les possibilités de réaction chimique avec la matrice restreignent le choix des conditions d'élaboration. Afin de limiter l'endommagement des fibres aux plans mécanique et chimique, les procédés à **basse température** et sous **faible pression** sont préférables.

Les différents procédés envisageables pour l'élaboration de la matrice d'un matériau composite céramique peuvent être classés en trois grandes familles:

1) imprégnation du renfort fibreux par une barbotine: les fibres longues sont imprégnées par passage des mèches ou des tissus dans une barbotine avant de réaliser la pièce et d'effectuer un frittage sous charge (i.e. matrice vitrocéramique réalisée à partir d'une barbotine constituée d'une poudre de verre, d'un solvant organique et d'un liant) [5]. Le cycle de pressage est fonction de la nature de la matrice et de sa composition. Il comporte un palier à basse température pour éliminer les traces de solvant et le liant. Si les fibres sont en carbone ou en carbure de silicium, l'enceinte de la presse est balayée par un gaz neutre qui limite leur dégradation. La pression est appliquée lorsque la viscosité de la matrice est suffisamment faible pour permettre son écoulement à travers les fibres. Lorsque la densification du composite est achevée, la matrice est soit conservée dans son état amorphe, soit le plus souvent en partie céramisée.

2) synthèse par voie chimique (technique sol-gel ou pyrolyse des précurseurs organométalliques): ces procédés sont intéressants par la facilité de l'imprégnation ainsi que par les basses températures d'élaboration. Le retrait de la matrice intervenant lors du traitement thermique constitue cependant un inconvénient majeur puisqu'il nécessite de multiplier les étapes d'imprégnation pour obtenir une densification correcte, ou de charger le précurseur à l'aide d'une poudre de très fine granulométrie.

3) infiltration chimique en phase vapeur: la technique d'infiltration en phase vapeur (Chemical Vapor Infiltration C.V.I.) dérivée des procédés C.V.D. (Chemical Vapor Deposition) utilisés pour la réalisation de films minces dans le domaine des semiconducteurs ou des outils de coupe, est basée sur la formation à haute température d'un dépôt solide sur un substrat

(préforme fibreuse) par réaction chimique à partir d'une ou plusieurs espèces gazeuses [6]. Ce dernier procédé présente l'avantage de permettre la réalisation d'une matrice homogène sur des préformes fibreuses de géométrie complexe, sans les endommager à des températures de l'ordre de 1000°C. La matrice à base SiC est élaborée par CVI dans des conditions d'optimisation de l'infiltration telles que l'on ait une basse pression totale et une température modérée [7].

1.2. Propriétés mécaniques des composites fibreux

Les propriétés mécaniques d'un matériau composite dépendent à la fois de celles du renfort, de la matrice et de l'interphase. Les composites contiennent environ 45 % de renfort fibreux. Ce renfort a pour fonction principale de supporter l'essentiel de l'effort appliqué. Il doit ainsi avoir une résistance à la rupture et une rigidité aussi élevées que possible avec une excellente tenue à la fatigue. Les fibres SiC ex-PCS sont retenues dans la fabrication des composites à matrice SiC ou vitrocéramique. Leur état de surface contrôle le degré de liaison entre le renfort et la matrice, tout changement entraînant des modifications des caractéristiques du composite. L'interposition d'une interphase de carbone de faible épaisseur entre la fibre et la matrice (après dépôt CVI dans les SiC/C/SiC [8] ou lors de l'élaboration dans les SiC/vitrocéramique) conduit à un matériau présentant un comportement mécanique non-linéaire et non-fragile, bien qu'il résulte de l'association de constituants fragiles. Les composites à matrice céramique SiC, par exemple, sont des composites inverses, caractérisés par une déformation à la rupture de la matrice inférieure à celle des fibres [9,10]. Dans de telles conditions, lorsqu'au sein du composite, la déformation atteint une valeur ϵ_{m^r} proche de

la déformation à rupture de la matrice, celle-ci se microfissure sans pour autant entraîner la rupture des fibres qui peuvent alors continuer à être chargées. Ainsi la matrice peut-elle être amenée à se rompre sans pour autant conduire à la rupture du matériau composite.

La figure 2 représente le comportement d'un matériau composite lorsque l'allongement à la rupture de la matrice est inférieur à celui des fibres. Dans le domaine élastique (partie linéaire) à l'origine, fibres et matrice forment un système en parallèle au sein duquel chaque élément subit la déformation. Le composite a un **comportement élastique linéaire** avec un **module d'élasticité E_c** , qui peut en première approximation être calculé par une loi des mélanges:

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m$$

E_f, E_m : modules d'Young de la fibre et de la matrice
 V_f, V_m : fractions volumiques de fibre et de matrice

La partie suivante de la courbe est attribuable à la fissuration de la matrice. Si les interfaces fibre-matrice jouent pleinement leur rôle, et si la fraction volumique V_f est suffisante pour leur permettre de supporter la surcharge occasionnée par la fissuration matricielle, les fissures peuvent alors se multiplier au sein de la matrice en dissipant un maximum d'énergie mécanique [11]. Pour des contraintes plus importantes, les fibres sont amenées à supporter seules la charge jusqu'à la rupture totale du composite.

En définitive, l'incorporation de fibres dans une matrice fragile peut, sous certaines conditions, conduire non seulement à une augmentation de charge à la rupture, mais surtout à une amélioration de la ténacité par la formation d'un réseau complexe de microfissures qui engendre une certaine "pseudoplasticité". De plus, la déformation à rupture relativement élevée de

ces matériaux (i.e. pouvant atteindre 1%) constitue un avantage appréciable pour une céramique.

Le rôle de l'**interface fibre-matrice** est prépondérant dans le contrôle des mécanismes d'endommagement du matériau. Ainsi, pour décrire les phénomènes de multifissuration, Aveston et al. [12] ont émis l'hypothèse d'un glissement à l'interface fibre-matrice gouverné par une **contrainte limite de cisaillement notée τ** . Cette notion de contrainte de cisaillement interfacial contrôlant le transfert de charge entre fibre et matrice a été reprise par de nombreux auteurs, qui ont cherché à l'estimer par des méthodes de caractérisation appropriées du type pull-out ou microindentation (push-out) sur fibres (Annexe 4).

Toutefois les possibilités d'emploi en température d'un composite céramique-céramique sont fonction de l'évolution des propriétés (contrainte à rupture, module d'Young, dilatation) des différents constituants (fibre, matrice et interphase) avec la température, de leur stabilité microstructurale, ainsi que de leur compatibilité chimique entre eux et vis à vis de l'atmosphère environnante. Or, les fibres SiC ex-PCS actuellement disponibles sont de performances insuffisantes pour des applications **prolongées** à haute température et en milieu oxydant. Elles conservent de bonnes caractéristiques jusqu'à des températures intéressantes (1100-1200°C) mais leur instabilité thermodynamique pose des problèmes au-delà de 1200°C, comme nous le verrons au chapitre suivant.

L'**interphase de carbone** présente dans les composites SiC/C/SiC ou dans les composites SiC/vitrocéramique est sensible aux atmosphères oxydantes à haute température. Les études réalisées jusqu'à ce jour montrent que la consommation de l'interphase par oxydation est suivie de la formation de silice (oxydation des fibres et/ou de la matrice en profondeur). La contrainte de

cisaillement interfacial tend à augmenter [13] et à rendre le matériau fragile [14]. Toute réaction interne affectant l'interphase entre la fibre et la matrice conduira à une modification de la réponse du composite soumis à des essais mécaniques (i.e. traction, push-out).

Le choix d'une composition matricielle vitreuse, totalement différente de celle de la fibre SiC, dans les composites SiC/vitrocéramique est susceptible de conduire à des réactions interfaciales impliquant la fibre, mais aussi la matrice.

1.3. Conclusion

Le comportement mécanique à haute température des composites à fibres SiC ex-PCS et matrice céramique est loin d'être parfaitement compris malgré les nombreuses études qui ont été menées dans ce domaine. Les principaux paramètres influants ont été cernés (contrainte à rupture, module d'Young, population de défauts dans la fibre analysée en terme statistique (module de Weibull), contrainte de cisaillement interfacial). Cependant, et compte tenu de la jeunesse du concept "composite céramique-céramique" et de la complexité de tels matériaux, les mécanismes physico-chimiques d'évolution de la fibre, de la zone interfaciale fibre/matrice, voire de la matrice, au sein du composite vieilli dans un environnement donné (température, temps et atmosphère gazeuse) sont mal définis. Aussi notre étude sur les composites SiC/C/SiC et SiC/MAS-L a-t-elle visé à expliciter ces mécanismes, essentiellement après vieillissement thermique du matériau sous atmosphère neutre (vide, argon) ou réactive (de type CO). Une attention particulière est accordée à l'évolution de la fibre et de la zone interfaciale fibre-matrice au sein du composite, ceci afin de savoir si les modifications chimiques et

microstructurales sont du même type que celles observées sur la fibre SiC ex-PCS nue vieillie dans des conditions identiques.

Afin de cerner le problème de l'évolution thermique des fibres Si-C-O⁽²⁾ entrant dans notre étude, nous rappellerons dans un premier temps les résultats disponibles sur ce sujet dans la bibliographie.

D'autre part, et puisque le suivi de l'évolution de la fibre et de la zone interfaciale fibre/matrice au sein d'un composite nécessite la mise en oeuvre de moyens de caractérisation appropriés, nous décrirons dans un second temps les techniques de caractérisation employées, tant du point de vue physico-chimique que mécanique.

⁽²⁾ Nicalon de type NLM 202

REFERENCES

- 1- A. DiCarlo "High performance fibers for structurally reliable metal and ceramic composites", NASA Technical Memorandum (1984) 868-78.
- 2- T. Mah, M.G. Mendiratta, A.P. Katz, K.S. Mazdidasni, "Recent developments in fiber-reinforced high temperature ceramic composites", *Ceramic Bulletin*, 66[2] (1987) 304-317.
- 3- S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, M. Omori, "Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 59[7-8] (1976) 324-327.
- 4- D. Rouby, "Les matériaux Composites à Fibres et Matrices Céramiques", *Actes de la IIème conférence franco-allemande sur les céramiques techniques*, Aix la Chapelle, Reijen, (1987) 265-286.
- 5- K.M. Prewo, J.J. Brennan, G.K. Layden, "Fiber reinforced glasses and glass-ceramics for high performance applications", *Ceram. Bull.*, 65[2] (1986) 305-313.
- 6- Y.M. Chiang, J.S. Haggerty, R.P. Messner, C. Demetry, "Reaction-based processing methods for ceramic-matrix composite", *Ceram. Bull.*, 68[2] (1989) 420-428.
- 7- F. Christin, L. Hérauld, J.J. Choury, R. Naslain, J.Y. Rossignol, P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Minérale*, 18 (1988) 541.

- 8- R. Naslain, "Fiber-matrix interphases and interfaces in ceramic matrix composites processed by CVI", *J. Composite Interfaces*, 1[3] (1993) 253-286.
- 9- R. Naslain, J. Lamalle, J.L. Zullian, Avant-propos, (Actes du Colloque AMAC/CODEMAC, 29-30 mars 1990, Bordeaux, (R. Naslain, J. Lamalle, J.L. Zullian, ed.), AMAC et CODEMAC Publ., Paris et Bordeaux, 1990.
- 10- R. Naslain, "Introduction aux matériaux composites", (Ed. R. Naslain) Co-éditions du C.N.R.S et de l'IMC, vol. 2, Paris et Bordeaux, 1979.
- 11- D.B. Marshall, A.G. Evans, "Failure mechanisms in ceramic-fiber/ceramic-matrix composites", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68[5] (1985) 225-231.
- 12- J. Aveston, A. Kelly, "Theory of multiple fracture of fibrous composites", *J. of Mat. Sci.*, 8 (1973) 352-362.
- 13- B. Passilly, O. Sudre, M. Parlier, "Caractérisation mécanique des interfaces dans des composites céramique-céramique", *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, (J.L. Chermant et G. Fantozzi, eds.), pp. 253-265, Hermès, vol 3 (hors série), 1993.
- 14- T.P. Weihs, O. Sbaizero, E.Y. Luh, W.D. Nix, "Correlating the mechanical properties of a continuous fiber-reinforced ceramic-matrix composite to the sliding resistance of the fibers", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74[3] (1991) 535-540.

2. EVOLUTION THERMIQUE DES FIBRES SiC EX-PCS SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE

La nuance⁽¹⁾ de fibre Si-C-O retenue pour la fabrication des composites 2D-SiC/C/SiC ou des SiC/MAS-L est celle qui présente une faible teneur en oxygène résiduel (soit environ 10% en masse), et se présente sous forme nanocristallisée [1-25]. L'état des connaissances sur cette fibre après élaboration ou vieillissement à haute température sous atmosphère contrôlée (air, argon, azote, vide ou pression partielle de CO) est exposé dans le présent chapitre.

2.1. Fibre brute d'élaboration

D'après Schreck et coll., Laffon et coll., Porte et Sartre, et Bibbo et coll. [1-5], le **coeur** de la fibre est constitué d'un réseau continu de tétraèdres SiC et de tétraèdres SiO_xC_y incluant des clusters de carbone libre (fig. 1). La présence de silice n'est pas mise en évidence [2]. Les concentrations atomiques habituelles sont de 35 % pour Si, 49 % pour C et 16 % de O, et la composition moléculaire de la fibre obtenue en spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est du type SiC:SiO_xC_y:C = 1 : 0.38 ± 0.05 : 0.54 ± 0.09 avec x = 1.2 ± 0.11 et y = 0.39 ± 0.06 [1,2,6,7].

Les unités structurales de base (USB)⁽²⁾ de carbone observées en MET présentent des diamètres de 0.7-0.8 nm et les microcristaux de SiC β une taille comprise entre 1 et 3 nm [8,9].

(1) Nicalon NLM 202 ceramic grade de Nippon Carbon

(2) USB: unité structurale de base, i.e. pile de 2-3 couches aromatiques de carbone comportant chacune ≈ 10 cycles.

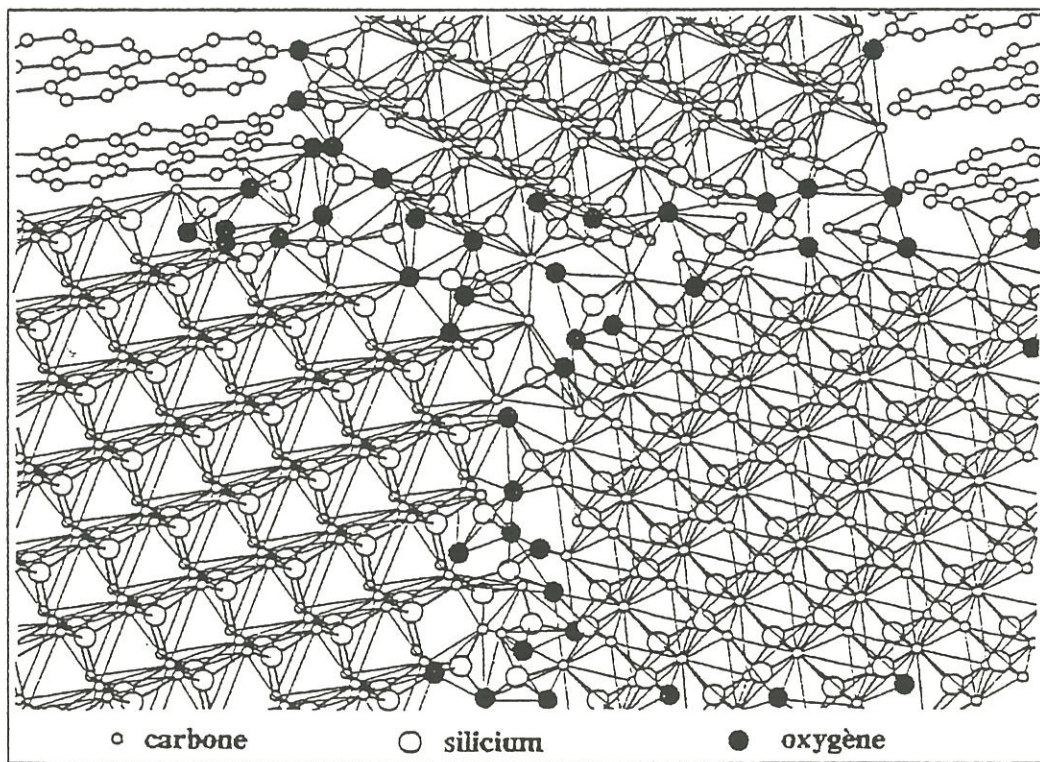


Fig. 1: Modèle de microstructure des fibres Si-C-O de type Nicalon (d'après [3]).

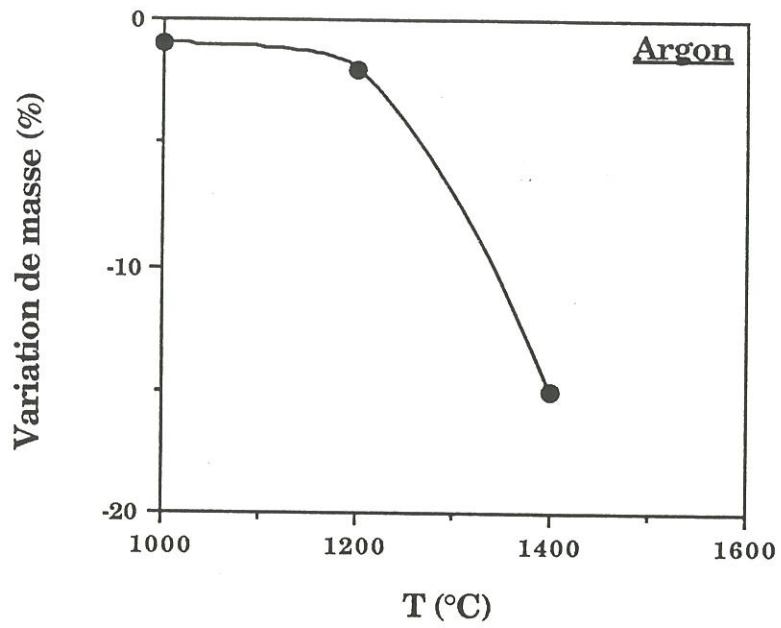
Un traitement thermique de la fibre mené à une température supérieure à 1000°C conduit à la formation d'une couche extérieure de silice lorsque l'environnement gazeux contient de l'oxygène même en très faible quantité [1,2,6]. Les fibres sont enrobées d'acétate de polyvinyle (ensimage) au stade final de leur élaboration, pour éviter l'endommagement de leur surface et pour faciliter les opérations de tissage. Ce produit disparaît lors des premiers traitements thermiques.

2.2. Evolution de la fibre après vieillissement thermique sous atmosphères variées

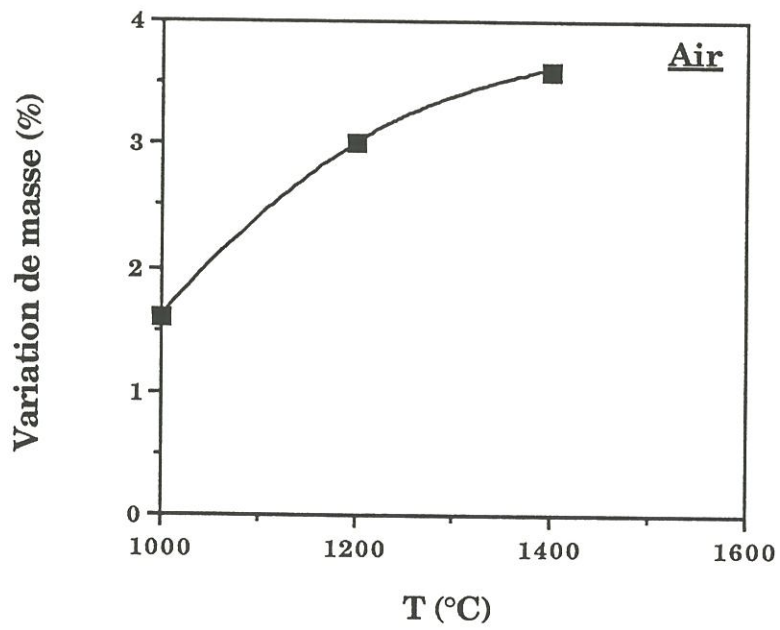
2.2.1. Observations

La fibre a été testée sous **air**, **azote**, **argon**, sous **vide** ou sous pression partielle de **CO**.

Les vieillissements sous **air** en régime passif (taux d'oxygène > 8 ppm) au dessus de 900°C correspondent à des prises de masse croissantes avec la durée du traitement, expliquées par la formation d'une couche de silice en surface de fibre. Un régime diffusionnel à travers cette couche de silice contrôle généralement une cinétique d'oxydation thermiquement activée [6]. Les traitements sous **argon** amènent des pertes de masse comparativement plus importantes (fig. 2) [10]. Un traitement à haute pression sous argon reporte les phénomènes de perte de masse avec des variations de l'ordre de 26 à 29 % observées à 1400°C pour 10^{-9} MPa, et repoussées à 1600°C pour une pression de 138 MPa.



(a)



(b)

Fig. 2: Variation de masse des fibres Si-C-O de type Nicalon (C.G.): (a) sous flux d'argon, (b) sous air, après 12 h de vieillissement; d'après [10].

La **taille des grains de SiC-β augmente** avec la température de traitement quel que soit l'environnement gazeux, excepté sous atmosphère de CO pour laquelle la fibre n'évolue significativement qu'à partir de 1400°C. [5,11].

Sous **air**, le diamètre moyen des cristaux de SiC est de 4.8 nm à 1200°C, 5.8 nm à 1300°C, 7.4 nm à 1400°C [11], voire 8 nm (Tableau I). Le même genre d'observation est faite sous **azote** avec des dimensions de l'ordre de 6 nm à 1400°C entre 0.5 et 65 h de traitement (Tableau I)[12].

Sous **argon** et sous **vide**, la taille des grains est considérablement plus importante. Une atmosphère d'argon conduit à des tailles de l'ordre de 7 nm à 1400°C (Tableau I)[13] et 160 nm à 1800°C (fig. 3)[14]. Perte de masse et augmentation de la taille des grains de SiC β se trouvent par ailleurs corrélées (fig. 4-6)[15]. Sous **vide** secondaire (i.e. $5 \cdot 10^{-3}$ Pa) pendant 2 h à 1200°C, la fibre présente des grains de 8 nm de taille décroissante vers le coeur, et des grains de 50 nm à 1400°C [16].

Sous **CO**, la croissance cristalline est limitée jusqu'à 1300°C si la pression partielle du gaz introduite dans le four est d'au moins 40 kPa [5,11].

La **composition chimique** de la fibre NLM 202 après vieillissement sous **air** fait apparaître une augmentation de la teneur en oxygène et une diminution de celle en carbone alors que la teneur en silicium demeure sensiblement constante à température donnée en fonction du temps [10], ou en fonction de la température pour une durée de vieillissement donnée (fig. 7)[17]. **Sous argon**, les modifications de la fibre sont enregistrées à partir de 1200°C (i.e. réaction exothermique [18]) avec une légère chute des pourcentages atomiques d'oxygène et de carbone, ainsi qu'une faible variation du taux de silicium (fig. 7) (Tableau II)[19]. De l'hydrogène se dégage de la fibre lors des

Conditions	CG Nicalon
départ	SiC- β 4 nm
Azote 1400°C 0.5-65h	SiC- β 6 nm Croissance de grains
Air 1200°C 1400°C 2-12h	SiC- β 8 nm Silice Croissance de grains + SiC α
Argon 1400°C 2-12h	SiC- β 7 nm Légère croissance cristalline

Tableau I: Microstructure de fibres Si-C-O de type Nicalon (CG); d'après [12]. Résultats d'observation MET (taille des cristallites).

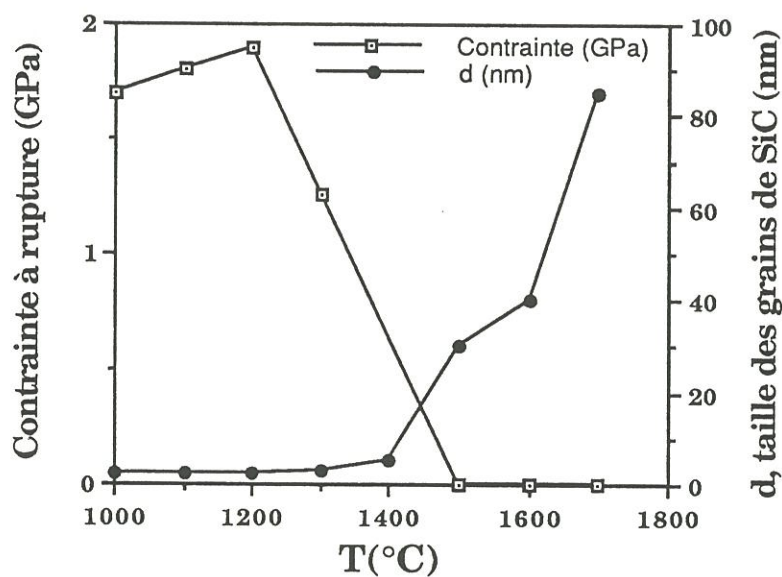


Fig. 3: Taille des grains de SiC dans la fibre en fonction de la température de vieillissement et contrainte à rupture. Le dégagement de CO est observé vers 1300°-1500°C. La taille des cristaux atteint 160 nm pour T = 1800°C; d'après [14].

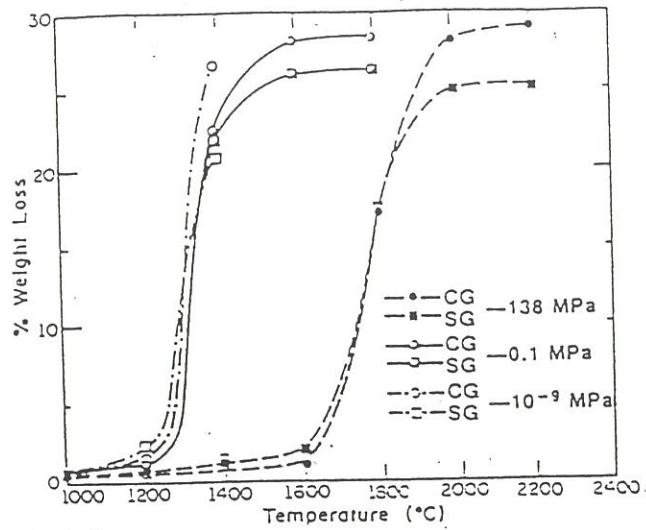


Fig. 4: Effets de la température et de la pression d'argon sur la perte de masse des fibres SiC ceramic-grade (CG) et standard grade (SG); d'après [15].

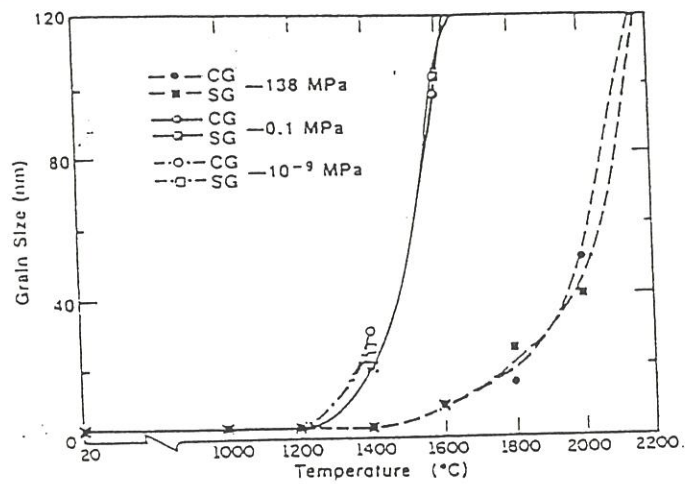


Fig. 5: Effets de la température et de la pression d'argon sur la croissance des grains dans les fibres SiC CG et SG; d'après [15].

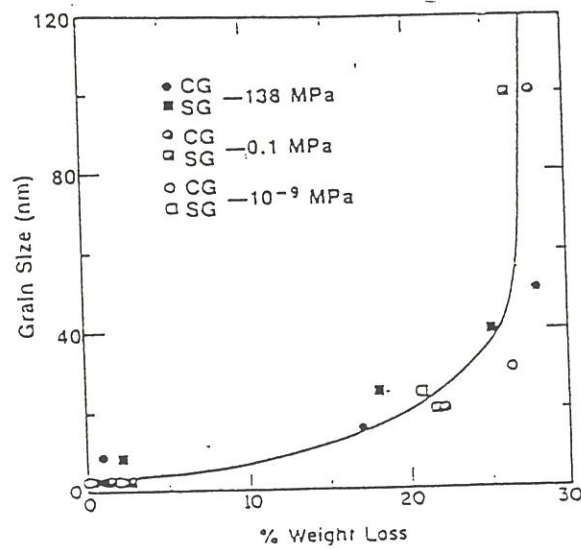
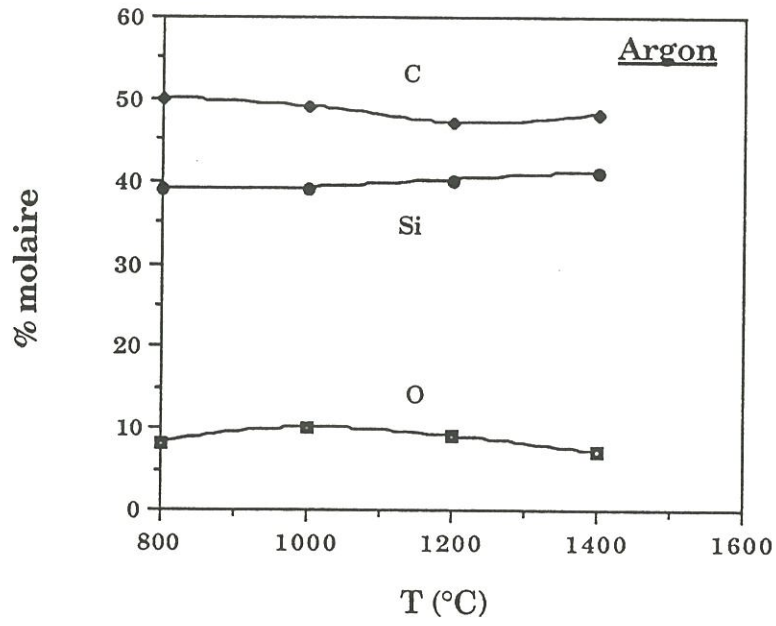
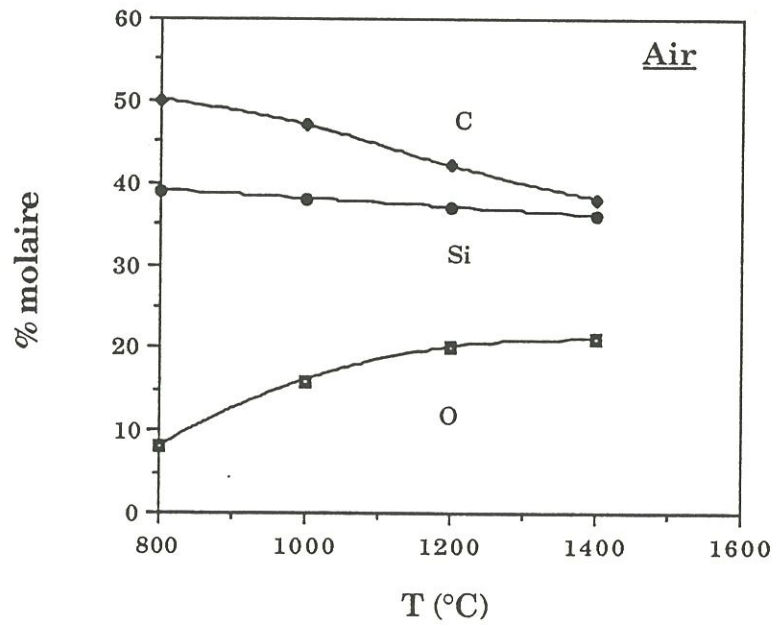


Fig. 6: Corrélation entre la croissance des grains et la perte de masse de la fibre SiC lors de vieillissements thermiques sous atmosphère d'argon; d'après [15].



(a)



(b)

Fig.7 : Influence d'un vieillissement de 12 h sur la composition chimique de la fibre SiC NLM 202: (a) sous flux d'argon, (b) sous air; d'après [17].

Temperature °C	Time h	Atomic ratio	
		in argon	in air
Original fiber		$^{51}1.00^c 1.29^o 0.38^* 0.10$	
800	100	$^{51}1.00^c 1.25^o 0.39^* 0.09$	$^{51}1.00^c 1.16^o 0.44^* 0.09$
1000	100	$^{51}1.00^c 1.25^o 0.34^* 0.05$	$^{51}1.00^c 1.08^o 0.50^* 0.04$
1200	1	$^{51}1.00^c 1.24^o 0.39^* 0.04$	$^{51}1.00^c 1.27^o 0.36^* 0.05$
1200	100	$^{51}1.00^c 1.18^o 0.40^* 0.01$	$^{51}1.00^c 1.06^o 0.60^* 0.01$
1400	1	$^{51}1.00^c 1.20^o 0.36^* 0.01$	$^{51}1.00^c 1.22^o 0.43^* 0.00$
1400	100	$^{51}1.00^c 0.88^o 0.11^* 0.01$	$^{51}1.00^c 0.94^o 0.66^* 0.00$

Tableau II : Analyse élémentaire de la fibre Nicalon NL-200 brute et vieillie sous argon ou sous air; d'après [19].

Fibre NL-200	% Atomique				
	Si	C	O	H	N
Brute	37.7	43.1	15.0	3.7	0.5
Vieillie					
1000°C	38.5	43.9	15.2	2.2	0.3
1250°C	38.4	44.3	15.2	1.9	0.1
1400°C	38.2	44.2	15.6	1.9	0.1
1500°	45.1	46.3	6.6	1.9	0.1

Tableau III : Analyse élémentaire de la fibre Nicalon NL-200 fibre brute et vieillie sous flux d'argon pendant 5 h; d'après [7].

premières heures de traitement (Tableau III) [8], de même que sous vide [1,20,21]. Au delà de 1400°C, la diminution de la teneur en oxygène est importante (Tableau III) [8], corrélée avec le dégagement de CO et SiO, espèces gazeuses majoritaires émises par des mélanges de type (SiC-SiO₂-C) vieillis au-delà de 1000°C (i.e. analyses par spectrométrie de masse [16,20,21] (Tableaux IV et V) [22]). Il est cependant à souligner que SiO(g) se manifeste le premier dans le vieillissement des fibres SiC ex-PCS en atmosphère non oxydante [22,23], et que la quantité de CO(g) émise serait plus importante que celle de SiO(g) dans la suite du traitement [20,21,23,24]. Cette conclusion varie suivant les auteurs car les conditions d'expérimentation visant à déceler le monoxyde de silicium, espèce fortement réactive en présence d'oxygène et qui se décompose à basse température, sont différentes (i.e. pression résiduelle très faible en cellule de Knudsen utilisée par Johnson) [22].

Quelle que soit la température, une étude RAMAN (fig. 8)[14] met en évidence des vibrations Si-O. Une augmentation du nombre de microcristaux de C est constatée jusqu'à 1400°C (fig. 8)[14]. Au delà de 1400°C, il y a diminution du nombre de ces particules avec la croissance des grains de SiC-β. Les **modifications des liaisons chimiques** étudiée par ESCA ont lieu principalement **en surface** (Tableau VI) [12]. Un spectre d'électrons Auger révèle une quantité de C beaucoup plus importante en coeur de fibre, renforçant ainsi l'idée d'une dégradation de la fibre débutant en sa surface pour en atteindre le coeur [16].

Sous azote, à 1400°C et pour des durées comprises entre 0.5 et 6.5 h, la teneur de la fibre en carbone est moindre, celle du silicium augmente avec stabilisation de la teneur en oxygène à 10 % et apparition de l'azote (jusqu'à 6 %).

Espèces	Pression (μPa)				
	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1390°C
Al			<10	1850	19100
Al ₂ O				170	5000
Ca			<10	60	170
CO		200	550	7000	24600
SiO	290	3090	25400	12600	128000

Tableau IV: Pressions de gaz au-dessus de la fibre Nicalon en début de vieillissement thermique, d'après [22].

Espèces	Pression (μPa)			
	15 min	90 min	210 min	285 min
Al	1850	2670	3480	3670
Al ₂ O	170	390	660	890
Ca	60	40	50	
CO	7000	3700	1860	1860
SiO	12600	21800	18700	15700

Tableau V: Pressions partielles au-dessus de la fibre Nicalon en fonction de la durée de vieillissement à 1300°C, d'après [22].

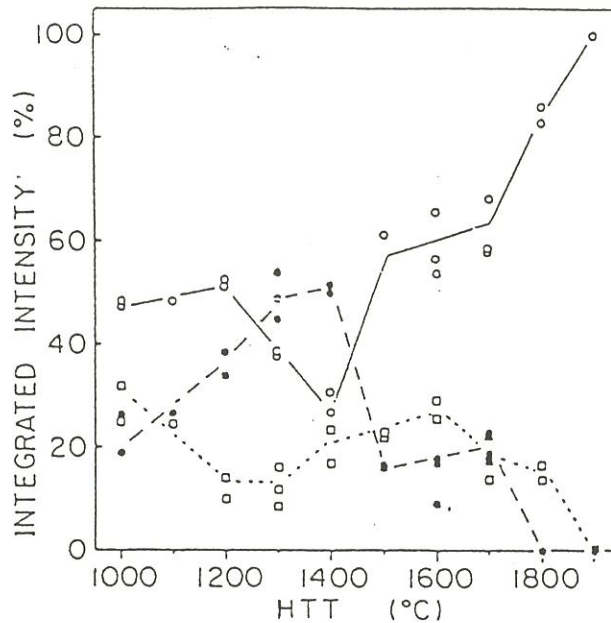


Fig. 8: Intensités Raman intégrées pour les composantes des vibrations SiC (○), C (●), et Si-O (□). La composante SiC est la somme des courbes Raman dues aux états amorphes et cristallins; d'après [14].

Echantillon (fibre SiC CG)		espèces Si		
		Si - O	Si - X*	Si - C
Brute	Surface	68	24	8
	Volume	7	31	62
Argon 1400°C	Surface	2	9	89
	Volume	8	31	62

résultats ESCA = pourcentages atomiques normalisés

* Si-X peut inclure des espèces qui se recouvrent, e.g. espèces mixtes O-Si-C.

Tableau VI: Distribution des espèces chimiques; d'après [12].

Les **observations macroscopiques** font état d'une couche de SiO_2 en surface de fibre, plus ou moins importante suivant le taux d'oxygène présent dans le gaz environnant.

Sous **air**, la couche est encore faible à 1200°C [6,16] avec présence de pores liée au dégagement de $\text{CO}(\text{g})$. A 1400°C , la couche (qui est fissurée) atteint une épaisseur de $1.5\ \mu\text{m}$ après 100 h de traitement [19].

Sous **argon**, la couche de SiO_2 est plus grossière que sous air [12]. Des réactions en périphérie de fibre sont notées à partir de 1400°C [19]. Après 100 h, la fibre est poreuse avec des grains de $\text{SiC-}\beta$ émergeant de la surface, et la présence de trous entre les grains.

Sous **azote** (10 h à 1000°C , avec une pression de 700 kPa) la dégradation a également lieu en surface [22].

Après 2 h de vieillissement sous **vide** à 1400°C [16], le coeur de la fibre est détérioré, une couche épaisse recouvrant la surface. Les fissures dans la fibre provoquées par le dégagement de $\text{CO}(\text{g})$ sont plus importantes que sous argon ou sous air.

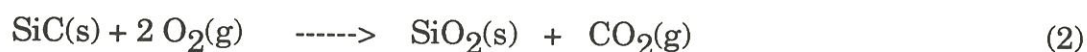
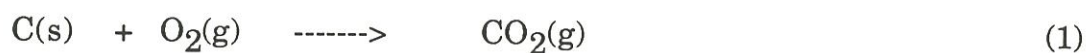
Les traitements sous **CO** entraînent le dépôt d'une pellicule de carbone en surface de fibre d'autant plus épaisse que la pression partielle de monoxyde de carbone est élevée [5]. Au-delà de 1400°C , la couche de carbone est poreuse témoignant d'une activité sous-jacente importante. Elle ne joue plus le rôle de barrière de protection contre la dégradation de la fibre [11].

2.2.2. Conclusion

La **fibre SiC NLM 202** ainsi que les **autres fibres SiC ex-PCS** sont thermodynamiquement instables à haute température. Elles évoluent **globalement de la même façon** pour un traitement sous une **atmosphère**

donnée, les différences étant inhérentes à la composition initiale de chaque fibre. La dégradation commence en surface de fibre pour en atteindre le coeur.

Sous **air**, les trois composantes de la fibre, c'est à dire le carbure de silicium, l'oxycarbure de silicium et le carbone libre s'oxydent simultanément avec production majoritaire de $\text{CO}_2(\text{g})$ (i.e. réactions (1) et (2) suivantes) et formation d'une couche de silice en périphérie [1,2,6]:

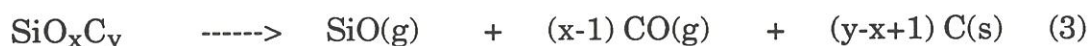


La couche de silice devient assez importante à 1300°C pour empêcher la désorption de $\text{CO}_2(\text{g})$ et contrôler la croissance des grains de SiC. Les fissures de surface sont dues à la transformation de la cristobalite β en cristobalite α lors du refroidissement [19]. Le gain de poids dépend de la gazéification du carbone, et de la formation d'oxydes volatils ou condensés [6,18].

Sous **atmosphère neutre**, l'évolution de la fibre est importante pour des températures supérieures à 1100°C avec une dégradation plus rapide sous vide que sous argon. Les dégagements gazeux sont majoritairement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Ils sont attribués respectivement à (i) la décomposition des agrégats de carbone, saturés d'hydrogène en périphérie de fibre et (ii) la décomposition du continuum SiO_xC_y couplée à une oxydation parasite des constituants de la fibre inhérente à la pression résiduelle d'oxygène dans l'appareillage. Les mécanismes proposés les plus récents [8] donnent la succession de réactions internes suivante:

(i) un arrangement du carbone libre en un réseau carboné interconnecté, formant des cages ouvertes de C autour des cristaux de SiC,

(ii) une oxydation endogène des phases carbonées entraînant la destruction des entités SiO_xC_y suivant le processus suivant:



conduisant à une **émission d'espèces gazeuses SiO et CO**, et à une forte **croissance des grains de SiC** avec **disparition des particules de carbone**. Cette croissance cristalline serait de type bidimensionnel pour des températures inférieures à 1200°C et de type tridimensionnel contrôlée par des **mécanismes diffusionnels** entre 1200 et 1400°C [23]. Dans ces conditions, les énergies d'activation annoncées pour une pyrolyse de fibres Si-C-O⁽³⁾ sont comprises entre 633 et 791 kJ/mole et coïncident avec les énergies d'activation de la diffusion du carbone dans le carbure de silicium (e.g. 560-840 kJ/mole) [25]. Les transformations de la fibre sont d'autant plus rapides que la diffusion de CO(g) et SiO(g) est importante, ce qui justifie les réactions privilégiées en surface de fibre.

Par conséquent, toute opération visant à **limiter la croissance des grains de SiC**, ou à **bloquer l'évacuation des gaz de réaction**, **freine l'évolution de la fibre** jusqu'à ce que les espèces SiO_xC_y atteignent un état d'équilibre. Ainsi, les vieillissements sous **haute pression d'argon** inhibent les pertes de masse de la

(3) Nicalon NL 200

fibre (i) en formant une barrière gazeuse de CO(g) et SiO(g) en surface empêchant l'évolution des gaz, ou (ii) en densifiant la fibre par fermeture des pores [15]. De même, les vieillissements en **environnement CO** bloquent la décomposition des tétraèdres SiO_xC_y (équations 3 et 4) et conduisent par ailleurs à la formation d'une pellicule protectrice de C en surface de fibre par décomposition du gaz en CO₂.

La **dégradation mécanique** est la conséquence d'une part, du dégagement de CO(g) et SiO(g) créant des défauts de surface et des défauts entre grains, d'autre part de la croissance des grains de SiC.

Sous **air**, la chute de σ est due aux fissures formées sur la couche de SiO₂.

Sous **argon**, σ diminue fortement pour les petites pertes de poids sans évolution des grains dans les premiers instants du traitement, indiquant ainsi qu'elle est à relier à la formation de défauts de surface (pores) créés par l'émission des espèces gazeuses [15,23].

Sous **CO**, une rétention notable de σ est enregistrée suivant la pression partielle de monoxyde de carbone appliquée à une température donnée (i.e. 75 % de rétention pour 40 kPa de CO à 1300°C).

REFERENCES

- 1- Ph. Schreck, C. Vix-Guterl, P. Ehrburger, J. Lahaye, "Reactivity and molecular structure of silicon carbide fibres derived from polycarbosilanes. Part 1: thermal behaviour and reactivity", *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 4237-4242.
- 2- Ph. Schreck, C. Vix-Guterl, P. Ehrburger, J. Lahaye, "Reactivity and molecular structure of silicon carbide fibres derived from polycarbosilanes. Part 2 : XPS analysis", *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 4243-4246.
- 3- C. Laffon, A.M. Flank, P. Lagarde, M. Laridjani, R. Hagege, P. Olry, J. Cotteret, J. Dixmier, J.L. Miquel, H. Hommel, A.P. Legrand, " Study of Nicalon-based ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods", *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 1503-1512.
- 4- L. Porte, A. Sartre, "Evidence for a silicon oxycarbide phase in the Nicalon silicon carbide fibre", *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 271-27.
- 5- G.S. Bibbo, P.M. Benson, C.G. Pantano, "Effect of carbon monoxide partial pressure on the high temperature decomposition of Nicalon fibre", *J.Mater.Sci.*, 26[18] (1991) 5075-5080.
- 6- C. Vix, "Comportement en atmosphère oxydante de composites thermostructuraux SiC/C/SiC", thèse n° 198, Mulhouse, (1991).

- 7- R. Bodet, J. Lamon, "Microstructural stability and creep behavior of Si-C-O (Nicalon) fibers in carbon monoxide", submitted to J. of Amer. Ceram. Soc..
- 8- P. Le Coustumer, M. Monthieux, A. Oberlin, "Understanding Nicalon fibre", J. Europ. Ceram. Soc., 11 (1993) 95-103.
- 9- N. Mozdierz, M. Backhaus-Ricoult, "Effect of oxygen activity on the microstructure of 2D-SiC/C/SiC composites at high temperature", Actes JNC8, nov 1992, Palaiseau, pp. 225-239, AMAC, Paris 1992.
- 10- T.J. Clark, M. Jaffe, "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.
- 11- R. Bodet, "Microstructural instability and the resultant strength of Si-C-O and Si-N-C-O based ceramic fibers", Master en Sciences des Matériaux Céramiques, Department of Materials Science, The Pennsylvania State University, (1991).
- 12- L.C. Sawyer, R.T. Chen, "Thermal stability characterization of SiC ceramic fibers: II, fractography and structure", Ceram. Eng. Sci. Proc., 7[7-8] (1986) 914-930.
- 13- L.C. Sawyer, R. Arons, "Characterization of Nicalon : Strength, structure and fractography", Ceram. Eng. Sci. Proc., 7-8 (1985) 567-575.

- 14- Y. Sasaki, Y. Nishina, "Raman study of SiC fibres made from polycarbosilane", *J. Mater. Sci.*, 22 (1987) 443-448.
- 15- M.H. Jaskowiak, J.A. DiCarlo, "Pressure effects on the thermal stability of silicon carbide fibers", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 72[2] (1989) 192-197.
- 16- T. Mah, N.L. Hecht, "Thermal stability of SiC fibres (Nicalon)", *J. Mater. Sci.*, 19 (1984) 1191-1201.
- 17- T.J. Clark, R.M. Arons, " Thermal degradation of Nicalon SiC fibers", *Ceram. Eng. and Sci. Proc.*, 6[7-8] (1985) 576-588.
- 18- A.S. Fareed, P. Fang, "Thermomechanical properties of SiC Yarn", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66[2] (1987) 353-358.
- 19- Ishikawa T., Ichikawa H., "Strength and structure of SiC fiber after exposure to high temperature", *Proc. Electrochem. Soc.*, 85 [5] (1988) 205-217.
- 20- P. Rocabois "Multiple Knudsen cell mass spectrometric investigation of the evaporation of silicon oxycarbide glass", International Conference on Metallurgical Coating and Thin Films (ICMCTF 93), San Diego, 19-24 april 1993, accepted in *Surface and Coatings Technology*.
- 21- P. Rocabois, C. Chatillon, C. Bernard, "Mass spectrometry experimental investigation and thermodynamic calculation of the Si-C-O system and Six-Cy-Oz fibre stability", *Actes HT-CMC 93*, (R. Naslain, J. Lamon, D. Doumeingts, eds.), pp. 93-100, Woodhead Publ. Ltd. et EACM, Cambridge et Bordeaux, 1993.

- 22- S.M. Johnson, R.D. Brittain, R.H. Lamoreaux, D.J. Rowcliffe, "Degradation mechanisms of Silicon Carbide Fibers", J. Amer. Ceram. Soc., 71[3] (1988) C-132 à C-135.
- 23- T. Shimoo, H. Chen, K. Okamura, "Pyrolysis of Si-C-O fibers (Nicalon) at temperature from 1473K to 1673K", J. Ceram. Soc. of Japan, 100[1] (1992) 48-53.
- 24- L.Luthra, "Thermochemical analysis of the stability of continuous SiC fibers", J. Am. Ceram. Soc., 69[10] (1986) C231-C233.
- 25- M.H. Hon, R.F. Davis, "Self-diffusion of ^{14}C in polycrystalline $\beta\text{-SiC}$ ", J. Mater. Sci., 14 (1979) 2411-2421.

3. CARACTERISATION DE L'EVOLUTION DES FIBRES SiC EX-PCS ET DE LA ZONE INTERFACIALE FIBRE-MATRICE DANS DES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE

Le vieillissement des composites SiC/SiC ou SiC/MAS-L à des températures supérieures à 1000°C sous atmosphère contrôlée a tout d'abord nécessité **la réalisation d'un four original de traitement thermique** décrit à l'Annexe 1.

D'autre part, l'étude systématique de l'évolution de l'interface fibre-matrice ainsi que celle de la fibre au sein des matériaux composites céramiques vieillis, a supposé l'emploi de moyens de caractérisation permettant d'analyser de faibles quantités de matière.

3.1. Aspects physico-chimiques

Les zones actives fibre/interphase, lieu de décohésion ou de création de nouvelles phases, sont à une échelle extrêmement réduite (i.e. de l'ordre de quelques nanomètres). La **caractérisation physico-chimique** impose donc l'utilisation d'appareils à grande résolution spatiale [1- 7] tels que:

-le microscope électronique en transmission associé à la spectrométrie de pertes d'énergie des électrons transmis (**TEM/EELS**)⁽¹⁻²⁾ (résolution < 0,01 μm) (Annexe 2).

(1) MET JEOL 2000 FX, CUMEMSE, Univ. de Bordeaux I

(2) MET/PEELS (Philips 300kV/ Gatan), CEMES-LOE, CNRS Toulouse

-la spectrométrie d'électrons Auger (**AES**)⁽³⁾ (résolution < 1 μm) couplée à un décapage ionique (Annexe 3).

Le couplage de ces techniques a été choisi comme principal outil d'investigation des échantillons à étudier: en effet, elles permettent d'accéder d'une part, à l'**analyse chimique** de la zone interfaciale fibre/interphase (AES, PEELS) et de la surface de la fibre après décapage ionique (AES), et d'autre part à l'**analyse microstructurale** de ces régions par imagerie TEM en franges de réseau, fond clair et fond noir, ainsi que par diffraction électronique d'aire sélectionnée (SAED).

D'autre part, la composition chimique de la fibre en volume, au sein du composite vieilli, a été identifiée par **microsonde électronique à spectrométrie de rayons X** (EPMA)⁽⁴⁾ (résolution latérale et en profondeur: 1 μm). L'erreur de mesure relative sur les valeurs annoncées est de 2 à 3%.

3.2. Aspects mécaniques

La caractérisation mécanique des échantillons vieillis a été réalisée par **essai de traction**⁽⁵⁾ à l'ambiante sur des éprouvettes de composite de dimensions 3 mm x 10 mm x 100 mm. Les courbes contrainte-déformation obtenues présentent typiquement trois domaines (fig. 1) :

- un domaine linéaire dans lequel le matériau n'a encore subi aucun endommagement suffisant pour modifier sa rigidité globale,
- un domaine non linéaire attribué en général à la formation de fissures dans la matrice,

(3) Microanalyseur PHI 590 de PERKIN-ELMER, CUMEMSE, Univ. de Bordeaux I

(4) CAMEBAX de CAMECA, CUMEMSE, Univ. de Bordeaux I

(5) machine de traction 8501, INSTRON

- un domaine quasi-linéaire précédant la rupture ultime du composite.

L'examen en microscopie optique de l'état de l'endommagement du matériau à proximité de la zone de rupture (e.g.: localisation de la multifissuration matricielle)⁽⁶⁾ ainsi que les résultats des analyses physico-chimiques de la fibre et de la zone interfaciale doivent permettre de relier le comportement mécanique du matériau à la morphologie des divers constituants du composite vieilli.

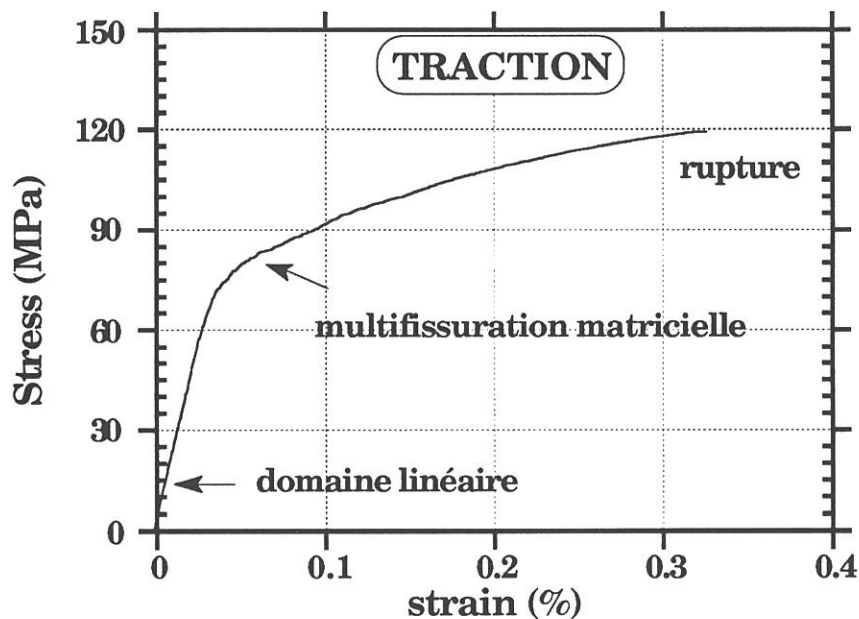


Fig. 1: Courbe type de traction sur composite SiC/SiC.

La contrainte interfaciale fibre/matrice évolue avec le traitement de vieillissement subi par le composite. Aussi, l'évaluation de cette caractéristique mécanique n'est-elle possible que par la mise en oeuvre

(6) collaboration interne avec L. Guillaumat (doctorant au LCTS)

d'essais d'**indentation in situ** sur des fibres incluses dans le matériau. Le Laboratoire est équipé d'un microindenteur⁽⁷⁾ instrumenté à pointe Vickers ou à pointe à base plate de diamètre 10 μm (inférieur au diamètre moyen de la fibre SiC ex-PCS), afin de réaliser des essais de **push-out sur lames minces** de composite. L'avantage de cette méthode réside dans la mise en évidence découplée de l'évènement de décohésion de la fibre et de son glissement dans sa gaine de matrice. L'enregistrement des courbes (force appliquée-déplacement de la fibre) donne la contrainte critique de décohésion et la contrainte de cisaillement associée au glissement. L'exploitation de ces courbes est variable suivant les auteurs et demeure plus ou moins complexe suivant les hypothèses mécaniques envisagées (Annexe 4). Cette technique expérimentale, délicate au niveau de la préparation des échantillons, a été appliquée à l'étude des composites 2D-SiC/C/SiC ou SiC/MLAS vieilliss, non totalement dégradés, pour savoir s'il était raisonnable de l'employer comme méthode comparative de suivi de l'état du couplage fibre-matrice.

⁽⁷⁾ licence ONERA, Châtillon

REFERENCES

- 1- J.P. Eberhart, "Analyse structurale et chimique des matériaux", éditions DUNOD, Paris, 1989.

- 2- "Microcaractérisation des solides - Méthodes d'observation et d'analyse", édité par Michel Ammou, Sophia-Antipolis CRAM-CNRS, 1989.

- 3- "Methods of surface analysis", edité par A.W. CZANDERNA, vol. 1 of Methods and Phenomena: Their applications in Science and Technology, 1975.

- 4- S. Hofmann, "Practical surface analysis : state of art and recent developments in AES, XPS, ISS and SIMS.", Surface Interface Analysis, 9 (1986) 3-20.

- 5- O. Dugne, "Aspects chimiques, microstructuraux et micromécaniques des matériaux composites SiC/SiC à interphase de nitrure de bore.", Thèse n° 375, Université de Bordeaux I, 1989.

- 6- P. Caro, "Les techniques modernes de caractérisation des structures", Les Matériaux: présent et futur, pp. 239-280, Rhône-Poulenc Recherches, 1990.

- 7- Techniques d'imageries et de microanalyses par microscopies électroniques. Compte rendu interne, Centre de Perfectionnement Matériaux-Surfaces-Interfaces, Département de Physique, Faculté des Sciences de Luminy, Université d'Aix-Marseille 2, 1990.

- CHAPITRE 1 -

LE COMPOSITE 2D-SiC/C/SiC

1. Structure du composite 2D-SiC/C/SiC	34
2. Vieillissements thermiques des composites SiC/C/SiC	35

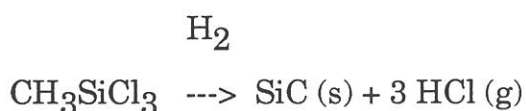
CHAPITRE 1 - LE COMPOSITE 2D-SiC/C/SiC

1. Structure du composite 2D-SiC/C/SiC

Les mèches de fibres SiC (ex-PCS)⁽¹⁾ sont tissées de manière à réaliser une **structure bidimensionnelle** de type Taffetas 0-90° appelée "strate de tissu". La préforme fibreuse est ensuite obtenue par empilement régulier des strates suivant la géométrie finale de la pièce. Cet empilement est compacté dans un outillage conçu spécialement pour les infiltrations gazeuses et permettant le contrôle du **taux de fibres (environ 40 %)**. La préforme peut alors être infiltrée par du pyrocarbone formant l'interphase.

L'insertion de l'interphase carbonée ou de la matrice de carbure de silicium SiC se fait par infiltration chimique en phase vapeur. Le précurseur gazeux utilisé pour former l'**interphase de carbone** est le méthane ou un mélange d'hydrocarbures qui, par craquage thermique à 1000°C-1200°C, conduit à l'obtention d'un pyrocarbone turbostratique (fig. 1). L'épaisseur déposée est d'environ 0.1 µm pour les composites étudiés lors de ce travail.

Le précurseur gazeux utilisé pour obtenir la matrice de type SiC est le **méthyltrichlorosilane, CH₃SiCl₃**. Ce dernier est mélangé à un gaz vecteur qui est souvent de l'hydrogène. Par activation thermique du mélange (environ 1000°C), il y a craquage suivant la réaction:



(1) NLM 202 de Nippon Carbon

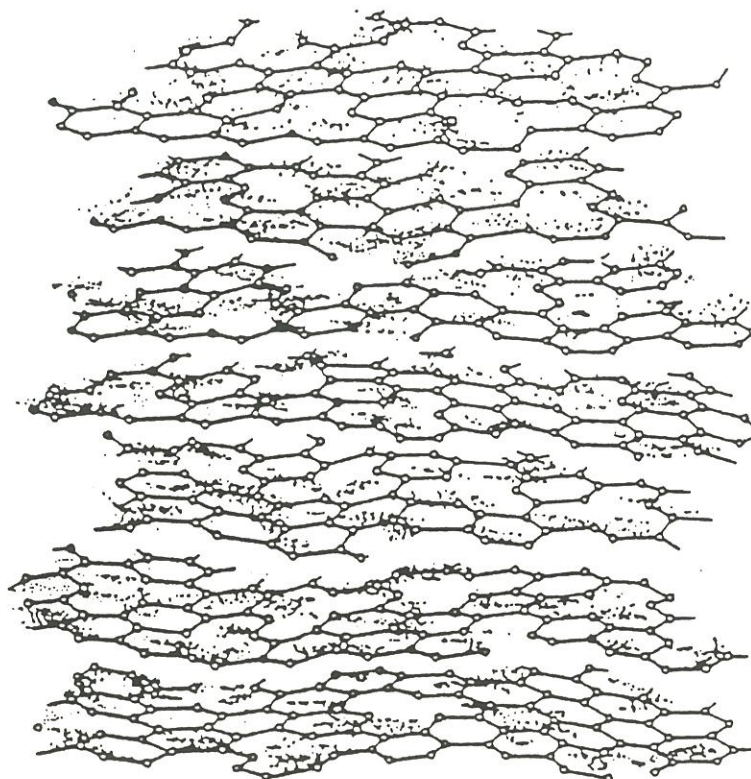


Fig. 1: Structure du carbone turbostratique.

Matériaux	E(GPa)	$\epsilon^R(\%)$	$\sigma^R(\text{MPa})$
A	235	0.79	212
B	234	0.88	313
C ₁	260	0.16	177
C ₂	200	/	320
C ₃	240	0.23	195

Tableau 1: Propriétés mécaniques en traction des composites 2D-SiC(ex-PCS)/C/SiC(CVI) comportant une interphase de pyrocarbone de 0.1 μm ; d'après [2].

Le carbure ne se dépose à l'état de pureté que pour des compositions bien définies du mélange gazeux ($\text{CH}_3\text{SiCl}_3 - \text{H}_2$) initial. Le SiC est déposé sous forme de grains de SiC β de petite taille [1].

Les strates de tissus SiC recouvertes d'une épaisseur d'environ 0.1 μm de pyrocarbone sont densifiées par plusieurs cycles d'infiltration de SiC. La densité du matériau final est alors située autour de 2.5.

2. Vieillissements thermiques des composites SiC/C/SiC

Les composites SiC(ex-PCS)/C/SiC(CVI) à interphase de 0.1 μm de pyrocarbone ont été classés en trois catégories suivant leurs caractéristiques mécaniques en traction (Tableau 1) [2,3].

La microstructure et la composition chimique de la zone interfaciale fibre/matrice, et en particulier la formation d'interphases secondaires de type silice et/ou carbone, conditionnent largement le transfert de charge entre la matrice et la fibre lors des sollicitations mécaniques du matériau. Des traitements de vieillissement sous atmosphère oxydante [4-8] ou sous atmosphère neutre (i.e. argon, vide) [3,8,9] conduisent à une évolution de ces interphases avec (i) une gazéification du pyrocarbone en compétition avec l'oxydation des fibres de SiC et de la matrice SiC à 1200°C sous air [6-8], (ii) l'absence de modifications microstructurales sous argon tant que la température reste inférieure à 1200°C [3], et la formation d'une couche de silice pour des températures plus élevées [9]; Frety et Boussuge parlent alors d'une réaction avec des espèces diffusant hors de la fibre [4].

Cependant, la dégradation thermique en atmosphère non réactive des composites 2D-SiC/C/SiC demeure peu explorée en termes d'analyses quantitatives et de corrélation avec l'évolution thermomécanique du matériau.

Le but du chapitre est de mettre en évidence l'évolution physico-chimique du matériau 2D-SiC(ex-PCS)/C/SiC(CVI) (i.e. catégorie C₁), entre 1100 et 1500°C, sous vide ou sous argon, et de proposer les mécanismes réactionnels à l'origine de ces transformations. Le suivi du comportement mécanique par essais de traction sur éprouvettes et de push-out sur fibres permet par ailleurs d'établir des corrélations avec les modifications chimiques et structurales observées.

Le travail est présenté sous la forme d'un projet de publication en deux parties intitulées:

Evolution mécanique et microstructurale des composites 2D-SiC(ex-PCS)/C/SiC(CVI) après vieillissement thermique.

PARTIE 1: atmosphère non réactive (vide, argon),

PARTIE 2: effets d'une atmosphère de CO ou d'un revêtement de SiC.

REFERENCES

- 1- D. Lespiaux, "Processus de nucléation/croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl", thèse n° 766, Univ. Bordeaux I, 1992.
- 2- R. Naslain, "Fiber-matrix interphases and interfaces in ceramic matrix composites processed by CVI", *J. Composite Interfaces*, 1993, 1[3] 253-286.
- 3- D. Cojean, M. Monthieux et A. Oberlin, "Phénomènes interfaciaux dans des composites SiC/SiC 2D de propriétés mécaniques variées.", Lyon 6-8 nov. 1990, Actes JNC7, (Fantozzi G., Fleischmann P., eds.), pp. 381-390, AMAC Publ., Paris, 1990.
- 4- N. Frety, M. Boussuge, "Relationship between high temperature development of fibre-matrix interfaces and the mechanical behaviour of SiC-SiC composites", *Composites Sci. Technol.*, 37 (1990) 177-189.
- 5- P. Lamidieu, C. Gault, "Endommagement et microstructure de composites céramique-céramique sollicités thermiquement", *Rev. Phys. Appl.*, 23 (1988) 201-211.
- 6- C. Vix, "Comportement en atmosphère oxydante de composites thermostructuraux SiC/C/SiC", thèse n° 198, Mulhouse, 18 octobre 1991.
- 7- I. Sebire-Lhermitte, M. Gomina, J. Vicens, "TEM observations of SiC/SiC composites with a carbon interphase layer annealed in air at high temperatures", *J. of Microscopy*, 169 (1993) 197-205.
- 8- W.J. Vine, J.W. Steeds, "The microstructure of silicon carbide (Nicalon) fibre reinforced silicon carbide ceramic-matrix composites heat-treated in vacuo and in pure oxygen", *J. of Microscopy*, 169 (1993) 207-213.
- 9- M.H. Rawlins, T.A. Nolan, D.P. Stinton, R.A. Lowden, "Interfacial characterizations of fiber-reinforced SiC composites exhibiting brittle and toughened fracture behavior", *Mat. Res. Soc.*, 78 (1987) 223-230.

- CHAPITRE 2 -

EVOLUTION MECANIQUE ET MICROSTRUCTURALE DES COMPOSITES 2D-SiC(ex-PCS)/C/SiC(CVI) APRES VIEILLISSEMENT THERMIQUE.

PARTIE 1: atmosphère non réactive (vide, argon).

1. Introduction	39
2. Procédure expérimentale	41
2.1. <i>Matériaux</i>	41
2.2. <i>Vieillissements thermiques en atmosphère contrôlée</i>	43
2.3. <i>Caractérisation</i>	43
3. Résultats	45
3.1. <i>Pertes de masse</i>	45
3.2. <i>Analyse chimique et microstructurale de la fibre et de la zone interfaciale</i>	46
3.3. <i>Caractérisation mécanique</i>	50
3.3.1. <i>Essais de traction</i>	50
3.3.2. <i>Tests de push-out</i>	50
4. Discussion	51
4.1. <i>Dégradation de la fibre en volume</i>	51
4.2. <i>Réactions à l'interface fibre/pyrocarbone</i>	55
4.3. <i>Aspects mécaniques</i>	57
4.3.1. <i>Essais de traction</i>	57
4.3.2. <i>Tests de push-out</i>	58
5. Conclusion	59

A paraître en version anglaise dans le *J. Europ. Ceram. Soc.*

A paraître en version anglaise dans le J. of European Ceramic Society

- CHAPITRE 2 -

**EVOLUTION MECANIQUE ET MICROSTRUCTURALE DES COMPOSITES
2D-SiC(ex-PCS)/C/SiC(CVD) APRES VIEILLISSEMENT THERMIQUE.**

PARTIE 1: atmosphère non réactive (vide, argon).

Christine Labrugère, Alain Guette et Roger Naslain

Laboratoire des Composites Thermostructuraux, (UMR-47,CNRS-SEP-UB1),
3 allée de la Boétie, 33600 PESSAC,France

ABSTRACT

The change in the mechanical behavior and microstructure of unprotected 2D-SiC-SiC composites after ageing between 1100 and 1500°C under different atmospheres was investigated. The mechanical behavior was studied through tensile and push-out tests, and correlated to the microstructural and chemical change occurring in the Si-C-O fibres and the interfacial zone. Transmission electron microscopy, Auger electron spectroscopy and electron probe microprobe analysis were used to characterize interface compositions and structures aged above 1100°C. The results show a degradation of the material under vacuum or argon with a weight loss up to 11% which correlates with a grain growth in the fibres and a drop in the mechanical properties (UTS from 150 to 25 MPa and Young's modulus from 230 to 100 GPa).

KEY WORDS : SiC-SiC composites, Si-C-O fibres, interfaces, thermal ageing, TEM, AES, tensile tests, push-out tests.

1. Introduction

Les composites à matrice céramique (CMC) de type SiC/C/SiC ont été conçus pour des applications à haute température du fait de la réfractarité du carbure de silicium ($T_d \approx 2500^\circ\text{C}$) et à sa résistance à l'oxydation (liée à la formation d'une couche protectrice de silice en régime dit passif). Leur emploi est envisagé, dans le secteur aéronautique et spatial, pour la fabrication de composants des moteurs et la protection thermique des structures.

Dans l'état actuel de la technologie, les fibres constituant le renfort des composites SiC/C/SiC ne sont pas des fibres de carbure de silicium pur. Les plus couramment utilisées⁽¹⁾ résultent de la pyrolyse d'un précurseur organosilicié de type polycarbosilane (PCS) stabilisé par l'oxygène et relèvent de ce fait du système ternaire Si-C-O (les liaisons Si-O formées lors de la stabilisation du PCS n'étant pas détruites au moment de la pyrolyse). Les fibres Si-C-O (ex-PCS)⁽¹⁾ à l'état brut d'élaboration sont en général constituées de nanocristaux de SiC dans une matrice amorphe d'oxycarbure de silicium $\text{SiO}_{2x}\text{C}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$). Elles contiennent également du carbone libre et des traces d'hydrogène combiné [Laffon et coll., 1989; Guigon, 1988 et 1989; Sawyer et Arons, 1985]. Il est maintenant bien établi que les fibres Si-C-O (ex-PCS)⁽¹⁾ sont métastables à haute température. Elles se décomposent avec émission d'espèces volatiles (CO et SiO) quand on les chauffe au-dessus de leur température d'élaboration (1100-1200°C) [Rocabois, 1993]. Leur évolution vers l'état stable est progressive et se fait avec une vitesse qui dépend de la température et de la pression mais aussi de la nature de l'atmosphère

(1) Fibre Nicalon (ceramic grade) de Nippon Carbon par exemple

[Johnson,1988; Sawyer et Chen,1986; Ishikawa,1988; Mah et Hecht,1984; Clark et Arons,1985; Bouillon et coll,1991; Jaskowiak et DiCarlo,1989; Bodet,1991; Bibbo et coll.,1991].

Par ailleurs, les composites SiC/C/SiC comportent une interphase de pyrocarbone destinée à contrôler le couplage fibre-matrice, à protéger les fibres contre les effets de la multifissuration matricielle (rôle dit de fusible mécanique) et à absorber, au moins en partie, les contraintes résiduelles dues aux dilatations différentielles. Cette interphase n'est pas inerte chimiquement: elle peut réagir avec les produits de décomposition de la fibre Si-C-O (i.e. CO et SiO) et/ou les constituants de l'atmosphère (e.g. l'oxygène).

Il résulte des considérations précédentes que le maintien prolongé des composites SiC/C/SiC dans des environnements agressifs (en terme de température et d'atmosphère) peut conduire à des évolutions significatives des fibres et des zones interfaciales fibre-matrice (FM) se traduisant par une altération du comportement mécanique.

L'objet du présent travail était d'étudier spécifiquement l'évolution de fibres⁽²⁾ Si-C-O au sein de composites 2D-SiC/C/SiC⁽³⁾ à interphase de pyrocarbone (PyC) après avoir soumis ces derniers à des traitements de vieillissement de durée croissante à des températures (1100-1500°C) supérieures à la température d'élaboration des composites et sous diverses atmosphères (i.e. vide, argon). Dans un second temps, une corrélation a été recherchée entre l'évolution du couple fibre / zone interfaciale FM et celle du comportement mécanique à l'ambiante.

(2) Fibres Nicalon NLM 202

(3) Matériaux spécifiquement élaborés par SEP et fournis dans le cadre du GS-4C

2. Procédure expérimentale

2.1. Matériaux

Les matériaux de départ utilisés dans cette étude sont des composites⁽³⁾ à architecture fibreuse bidimensionnelle, ou 2D-SiC/C/SiC, caractérisés par une fraction volumique de fibres, V_f égale à $\approx 40\%$. Ils ont été élaborés, à partir d'une préforme fibreuse constituée d'un empilement de tissus de fibres Si-C-O⁽²⁾ maintenu pressé dans un outillage, en deux étapes selon le procédé d'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) isotherme/isobare [Naslain et Langlais, 1986]. Dans une première étape, les fibres ont été recouvertes in-situ d'un dépôt de pyrocarbone par cracking d'une phase hydrocarbonée (ce dépôt constituant l'interphase). Dans une seconde étape, la matrice SiC a été infiltrée à partir d'un mélange gazeux $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{MTS})/\text{H}_2$, la porosité résiduelle globale étant de 10 à 15 %. Les opérations d'infiltration ont été conduites à température modérée (i.e. voisine de 1000°C) et sous pression réduite.

Les fibres ont un diamètre moyen de $14\ \mu\text{m}$ et leur composition chimique à coeur, établie sur la base de microanalyses par spectrométrie X conduites sur le composite brut d'élaboration, est (en % at.) : Si (35), C (48) et O (17). En règle générale, la fibre au sein du matériau brut d'élaboration est entourée d'une fine couche amorphe (épaisseur: 5-10 nm), comme le montre le cliché de microscopie électronique en transmission (MET) présenté à la figure 1. Cette couche amorphe a été identifiée comme étant un mélange de silice et de carbone, sur la base de microanalyses élémentaires par spectrométrie

(2) Fibres Nicalon NLM 202

(3) Matériaux spécifiquement élaborés par SEP et fournis dans le cadre du GS-4C

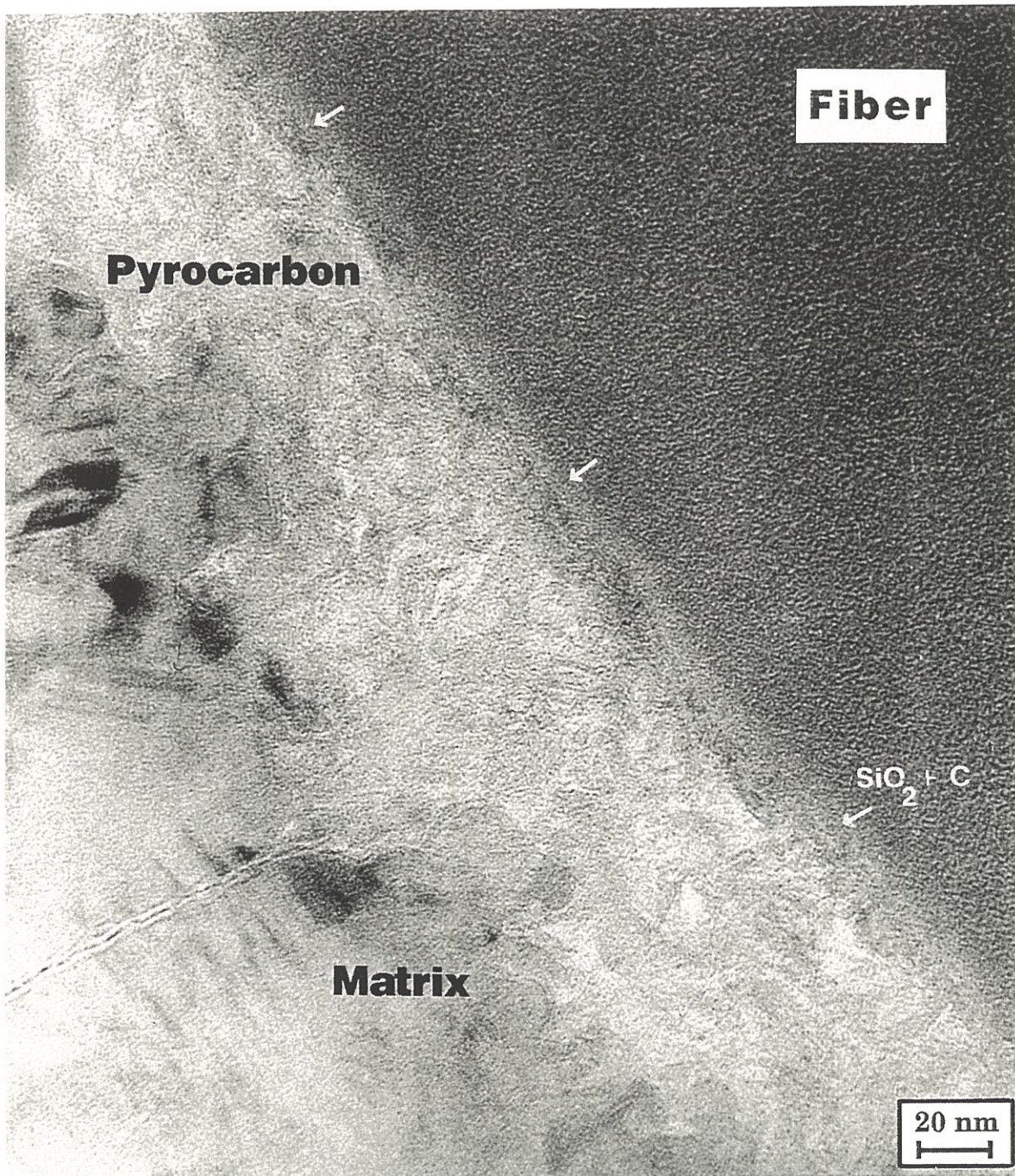


Fig. 1: Image MET en fond clair de la zone interfaciale fibre/PyC/matrice dans le composite 2D-SiC/C/SiC de référence.

d'électrons Auger (SEA) conduites sur des fibres déchaussées présentes à la surface de rupture d'un composite brut d'élaboration (fig. 2). Il est vraisemblable que cette couche amorphe provienne d'un début de décomposition de la fibre au moment de son élaboration ou/et de la fabrication du composite [Naslain,1993]. Il est à noter que l'énergie de la transition Auger Si LVV du silicium évolue dans la fibre: elle est située à 92 eV à coeur alors qu'elle est à 88 eV en surface (plus proche d'une liaison impliquant Si avec de l'oxygène).

L'interphase de pyrocarbone déposée par CVI est constituée, sur l'essentiel de son épaisseur, d'un carbone nanoporeux quasi-isotrope. En revanche, au voisinage immédiat de la fibre (i.e. sur une épaisseur d'une vingtaine de nm), les plans atomiques du pyrocarbone ont tendance à s'aligner localement parallèlement à la surface de la fibre (fig. 1) ainsi que l'avait déjà noté Cojean pour des matériaux de même origine [Cojean et coll.,1990].

A l'état brut d'élaboration, les composites 2D-SiC/C/SiC constituant le matériau de départ utilisé dans le présent travail sont caractérisés par une résistance et une déformation à rupture respectivement égales à 150 MPa et 0.17 % et par un module d'Young d'environ 230 GPa. Sur la base de l'ensemble de ces données, on en conclut qu'ils appartiennent au type C décrit par Naslain et à la catégorie III caractérisée par Cojean, c'est à dire à des composites à liaison FM relativement forte et dans lesquels la rupture prématurée des fibres conduit à des déformations à rupture limitées à 0.16-0.25 % pour le composite [Naslain, 1993].

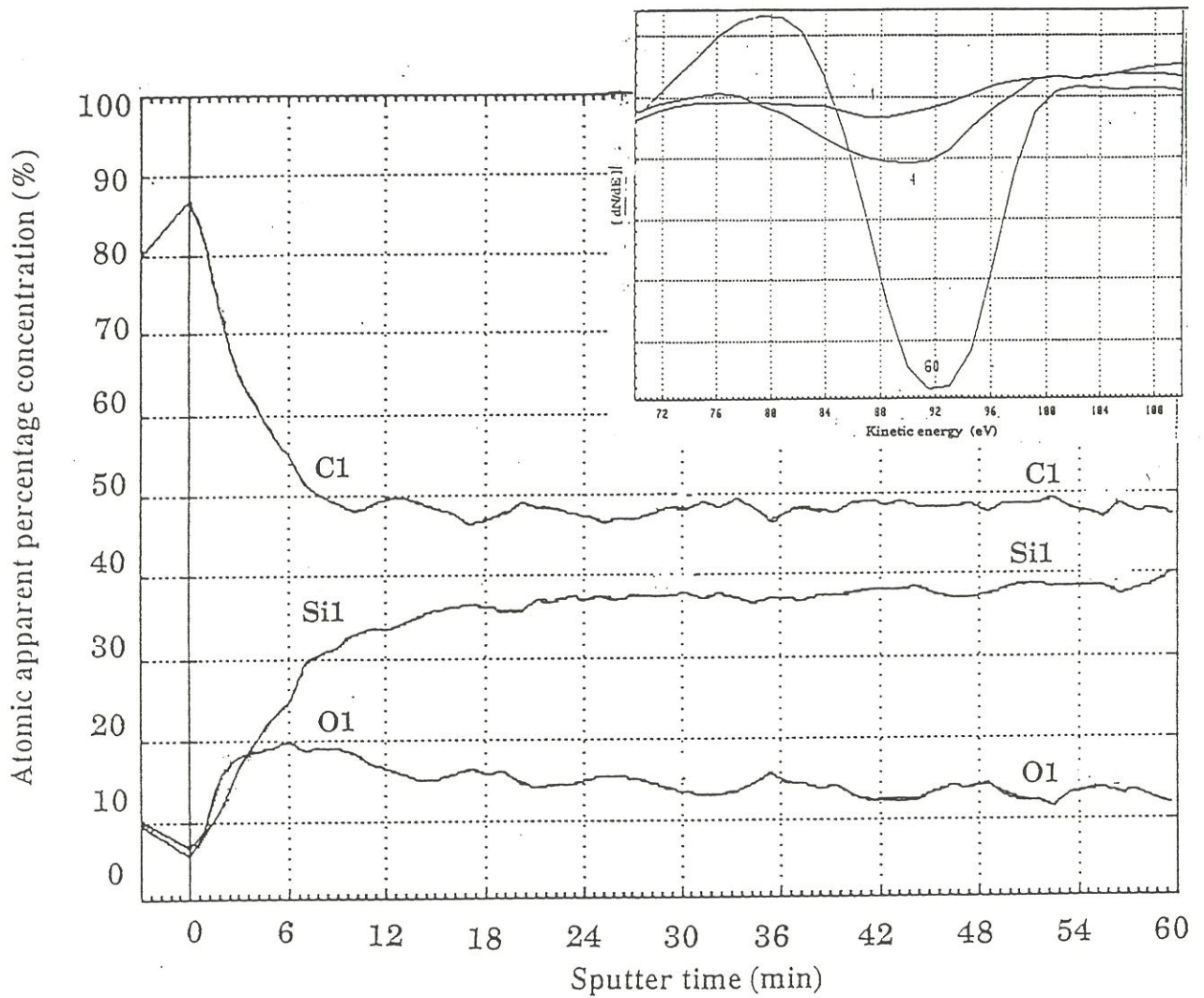


Fig. 2: Analyse par SEA sur une fibre déchaussée du composite 2D-SiC/C/SiC de référence: profil de concentration en profondeur suivant une direction perpendiculaire à la surface de la fibre avec une vitesse apparente de décapage de 50 A/min (référence Ta₂O₅). En encart: évolution de la transition énergétique Si LVV en fonction du temps de décapage (1, 4, 60 minutes).

Les éprouvettes ($10 \times 1 \times 0,3 \text{ cm}^3$), destinées aux traitements de vieillissement puis de caractérisation mécanique, ont été prélevées dans des plaques de composite (la grande longueur coïncidant avec une direction de fibres, i.e. suivant l'une des direction 1 ou 2). Elles ont été utilisées à l'état brut d'usinage (donc sans traitement ultérieur de protection de surface).

2.2. Vieillissements thermiques en atmosphère contrôlée

Les traitements de vieillissement ont été réalisés dans un four à chauffage par induction avec un creuset en graphite, permettant d'atteindre des températures de $1100\text{-}1500^\circ\text{C}$ en moins de 15 min. Les vieillissements sous vide ont été effectués sous une pression résiduelle de 10^{-1} à 10^{-3} Pa assurée par un groupe de pompage turbomoléculaire. Les vieillissements sous argon ont été conduits en enceinte close (i.e. à volume constant) sous une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique (i.e. 70 kPa). Les conditions de vieillissement sont données au tableau 1.

Les variations relatives de masse des composites, $\Delta m/m_0$, en cours de traitement ont été enregistrées à l'aide d'une microbalance⁽⁴⁾ sensible au dixième de microgramme, sur des échantillons constitués par les éprouvettes de traction ($m_0 = 8 \text{ g}$).

2.3. Caractérisation

La caractérisation microstructurale par MET⁽⁵⁾ a été réalisée sur des prélèvements d'éprouvette de traction vieillie, situés à environ 15 mm de la

⁽⁴⁾ Modèle D101 de la société CAHN

⁽⁵⁾ Microscope 2000 FX de la société JEOL (CUMEMSE, Université Bordeaux I)

Atmosphère nature (Pa)	T (°C)	t (h)	$\Delta m/m_0$ (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (GPa)
référence	0	0	0	146	0.17	230
vide 6.10^{-2}	1100	50	- 0.55	/	/	/
vide 6.10^{-2}	1100	90	- 1.3	118	0.33	215
vide 1.10^{-1}	1200	20	- 2.05	34	0.25	160
vide 1.10^{-3}	1200	94	- 6.3	29	0.023	105
vide 2.10^{-2}	1300	1	- 1.5	45	0.36	170
vide 5.10^{-3}	1300	1.5	- 3.0	30	0.30	160
vide 2.10^{-3}	1300	24	- 6.9	26	0.012	/
vide 2.10^{-2}	1460	0.08	- 0.27	/	/	/
vide 2.10^{-2}	1460	3	- 9.3	/	/	/
Ar 7.10^4	1100	29	- 0.37	105	0.25	210
Ar 7.10^4	1200	49	- 3.58	25	0.015	170
Ar 7.10^4	1300	24	- 6.39	30	0.014	188

Tableau 1: Conditions de vieillissement des éprouvettes de traction 2D-SiC/C/SiC sous vide ou sous argon. Pertes de masse et résultats des essais de traction à l'ambiante.

surface de rupture, en explorant les zones situées au coeur du matériau (fig. 3). Les échantillons ont été découpés à la scie diamantée à fil, puis amincis suivant une procédure conventionnelle pour ce type de matériaux (amincissement mécanique jusqu'à 80-150 μm puis amincissement à l'aide d'ions Ar^+). Des analyses en perte d'énergie des électrons transmis⁽⁶⁾ conduites sur ces lames minces ont permis d'évaluer la composition chimique de la zone interfaciale pyrocarbone/fibre. L'évolution de la surface de la fibre a également été suivie par spectrométrie d'électrons Auger (SEA)⁽⁷⁾, couplée à un décapage ionique à l'argon et conduite sur des fibres déchaussées de la matrice présentes à la surface de rupture des éprouvettes après essai mécanique. Les résultats sont présentés dans ce qui suit sous la forme de profils de concentration atomique apparente tracés à partir de la surface de déchaussement. Les transitions utilisées ont été : Si LVV pour le silicium (notée Si₁), C KLL pour le carbone (notée C₁), et O KLL pour l'oxygène (notée O₁). Les concentrations ont été calculées à partir des hauteurs pic à pic sur les spectres enregistrés en mode dérivé $dN(E)/dE$. Les coefficients de sensibilité ont été ajustés par rapport aux résultats obtenus par microanalyse X (EPMA)⁽⁸⁾. Les analyses X ont été réalisées sur face polie de barreau de composite vieilli et donnent les profils de concentration chimique de la fibre suivant son diamètre. Le carbone et l'oxygène sont analysés avec un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (C-K(WDS)) et (O-K(WDS)), alors que le silicium est analysé à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie (Si-K(EDS)). L'oxygène est étalonné par rapport au témoin de silice.

D'autre part, des essais de traction sur éprouvettes vieilles ont été effectués à température ambiante avec une vitesse de déformation constante de

(6) MET/PEELS (PHILIPS 300 kV/GATAN) (laboratoire CEMES-LOE, CNRS Toulouse)

(7) Microanalyseur PHI 590 de PERKIN ELMER (CUMEMSE, Université Bordeaux I)

(8) CAMEBAX de CAMECA

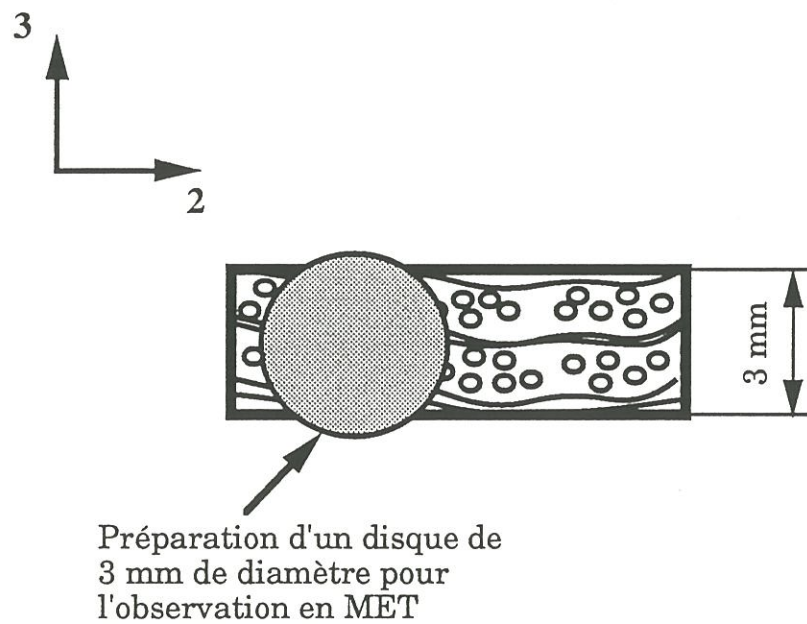
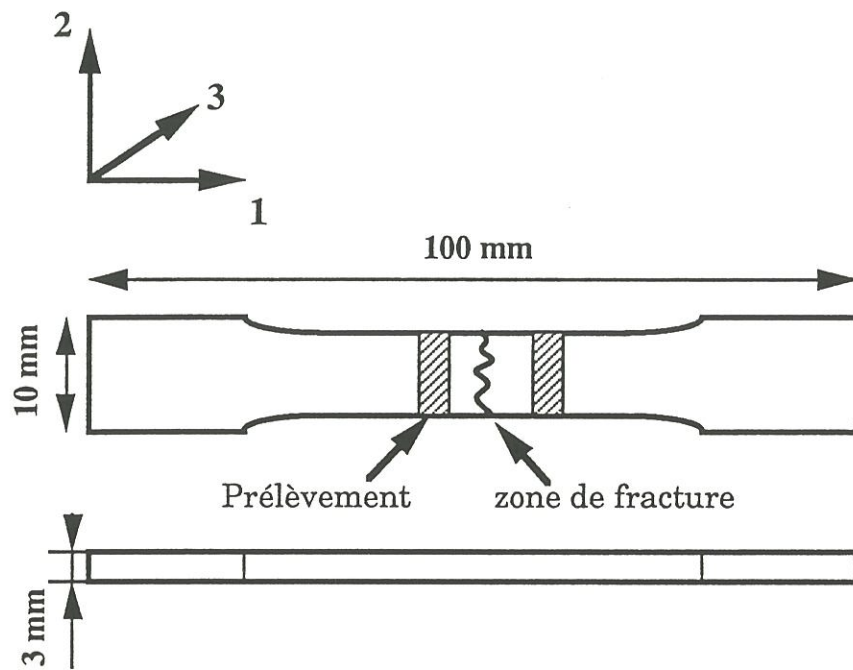


Fig. 3: Localisation du prélèvement de l'éprouvette 2D-SiC/C/SiC pour l'analyse en MET.

0.05 % par minute⁽⁹⁾. L'évolution de la liaison interfaciale fibre/matrice a été suivie par des tests de push-out sur lames minces de composite d'épaisseur inférieure à 300 μm . Le système d'indentation⁽¹⁰⁾ est composé d'une pointe Vickers et d'un capteur de déplacement capacitif lié au poinçon. La force est mesurée par un capteur d'effort de type inductif (charge maximale: 2 N) placé sous l'échantillon. Les vitesses d'indentation de la fibre sont de l'ordre de 0.12 $\mu\text{m/s}$.

3. Résultats

3.1. Pertes de masse

Sous vide, les pertes de masse subies par le composite deviennent importantes, pour les durées de vieillissement isotherme explorées, à partir de 1200°C (fig. 4). Le phénomène dépend de la température et aux températures supérieures à 1300°C, les pertes de masse relatives $\Delta m/m_0$ (rapportées à la masse globale initiale de l'échantillon m_0) deviennent rapidement supérieures à 5 %. Des pertes maximales de l'ordre de 11 % sont enregistrées pour le matériau porté à 1550°C, ce qui correspond à une perte de masse rapportée aux fibres seules ($V_f \approx 40$ %) d'environ 27 %. Sous une pression de 70 kPa d'argon, les évolutions en masse sont du même type que sous vide avec toutefois une très légère tendance à l'amortissement du phénomène (fig. 4).

La variation des pertes de masse en fonction de la racine carrée du temps est linéaire sous vide et sous argon jusqu'à 1300°C comme le montre la figure 5. Sous vide, à haute température (1460°C), la variation de masse s'écarte

(9) Modèle 8501 de INSTRON

(10) licence ONERA, Châtillon

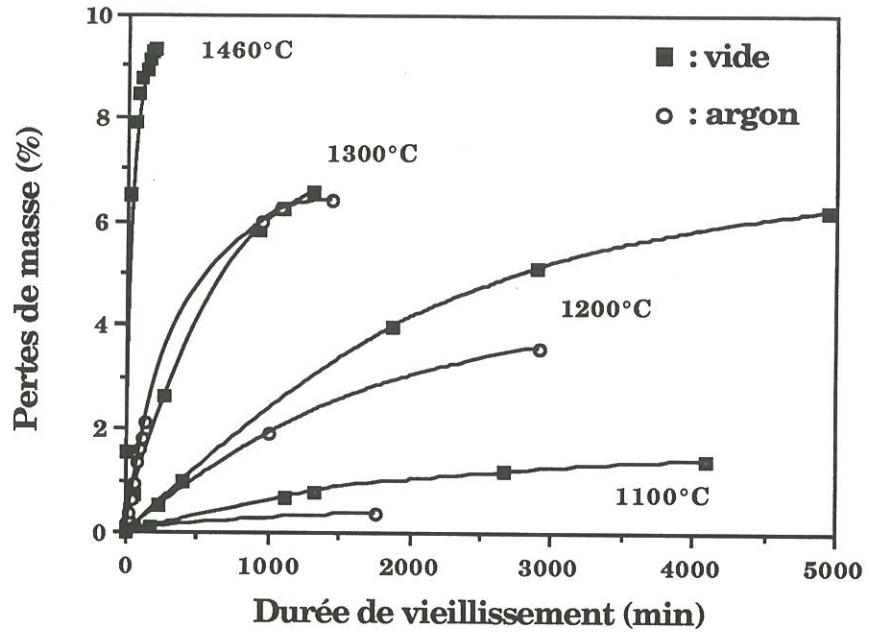


Fig. 4: Variations de la perte de masse avec la durée de vieillissement pour un composite 2D-SiC/C/SiC vieilli sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa) ou sous argon (pression: 70 kPa).

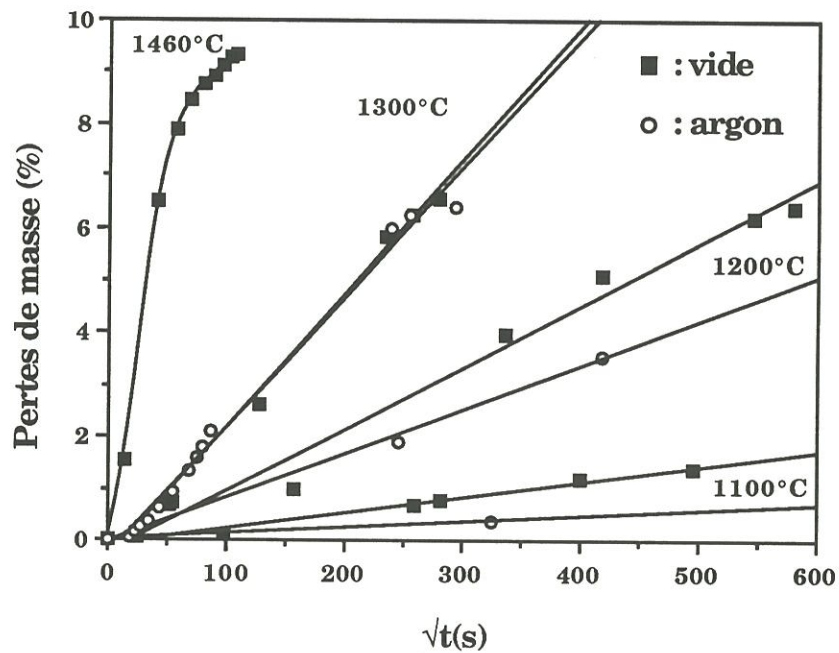


Fig. 5: Pertes de masse en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement pour un composite 2D-SiC/C/SiC vieilli sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa) ou sous argon (pression: 70 kPa).

notamment de la droite retenue $\Delta m/m_0 = k(T) \cdot \sqrt{t}$ lorsque les pertes de masse deviennent supérieures à 7%. D'autre part, le vieillissement sous vide de morceaux du tissu de SiC initial, dans les mêmes conditions expérimentales, donne une perte de masse linéaire avec la racine carrée du temps (fig. 6). Le retard à la perte de masse enregistrée à 1000°C, i.e. l'abscisse à l'origine, (fig. 6a) est probablement expliqué par la couche de silice originelle en surface de fibre, qui retient dans un premier temps les gaz d'émission de la fibre avant d'être consommée. De manière générale les résultats laissent à penser que l'étape limitant la cinétique de dégradation des fibres nues ou incluses dans le composite SiC/C/SiC est d'**ordre diffusif**, sous vide ou sous argon. Dans chacun de ces cas, il est possible de calculer les énergies apparentes d'activation en traçant les diagrammes d'Arrhénius correspondants, obtenus en portant les variations du logarithme de la constante cinétique $k(T)$ en fonction de l'inverse de la température de traitement (fig. 7). Sous vide (pression résiduelle: 10^{-3} Pa), les calculs donnent des valeurs similaires pour les fibres nues ou incluses dans le composite (190 kJ/mole) dans une gamme de température allant de 1100 à 1460°C. Les vieillissements du composite sous pression statique d'argon (70 kPa) conduisent à des valeurs plus élevées (280 kJ/mole).

3.2. Analyse chimique et microstructurale de la fibre et de la zone interfaciale

Les images obtenues en MET montrent une croissance de la taille des grains de SiC dans la fibre avec la durée du vieillissement sous vide, qui semble être corrélée au niveau de perte de masse enregistré pour le composite. Alors que la fibre du matériau témoin présente des grains de SiC β de 1 à 2.5 nm répartis de façon homogène dans une phase amorphe de SiO_xC_y

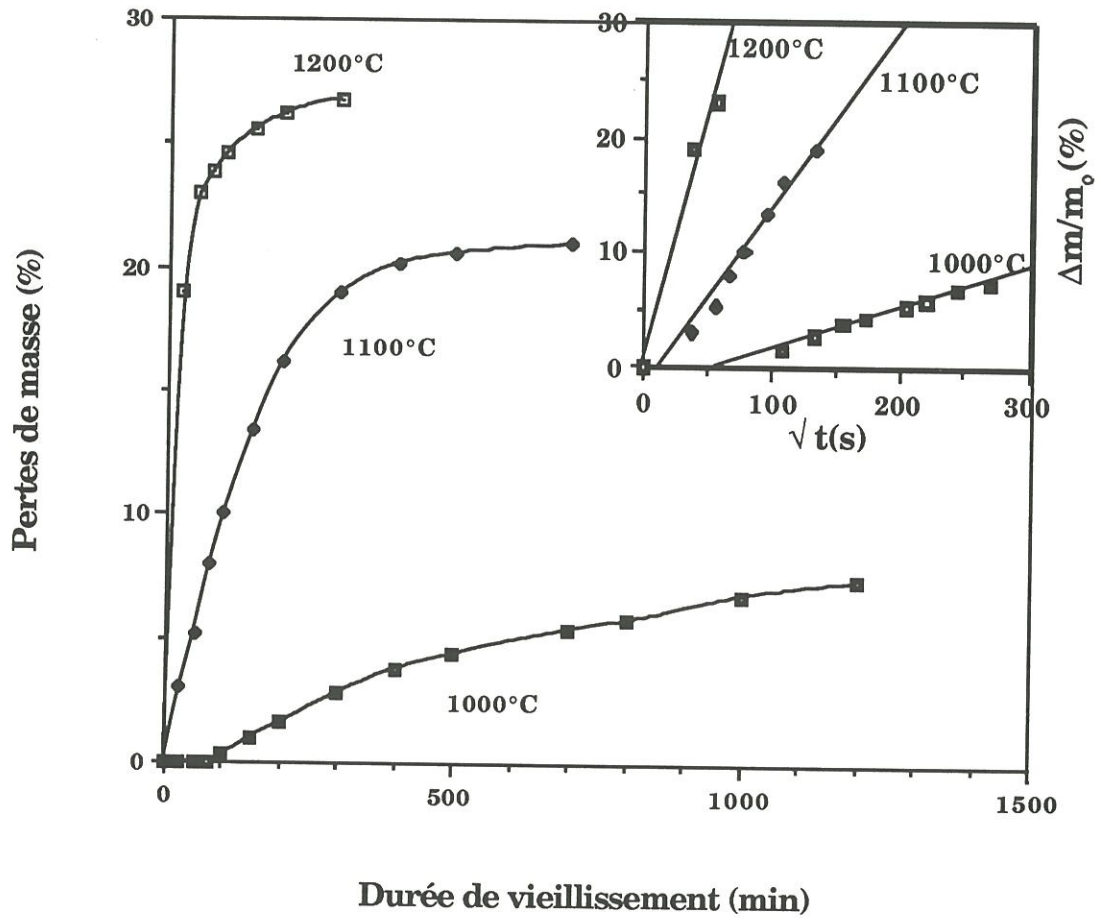


Fig. 6: Pertes de masse en fonction de la durée de vieillissement pour des tissus de SiC vieillis sous vide (pression résiduelle: 10^{-3} Pa); en encart $\Delta m/m_0$ (%) en fonction de \sqrt{t} . La masse initiale est d'environ 0.25 g.

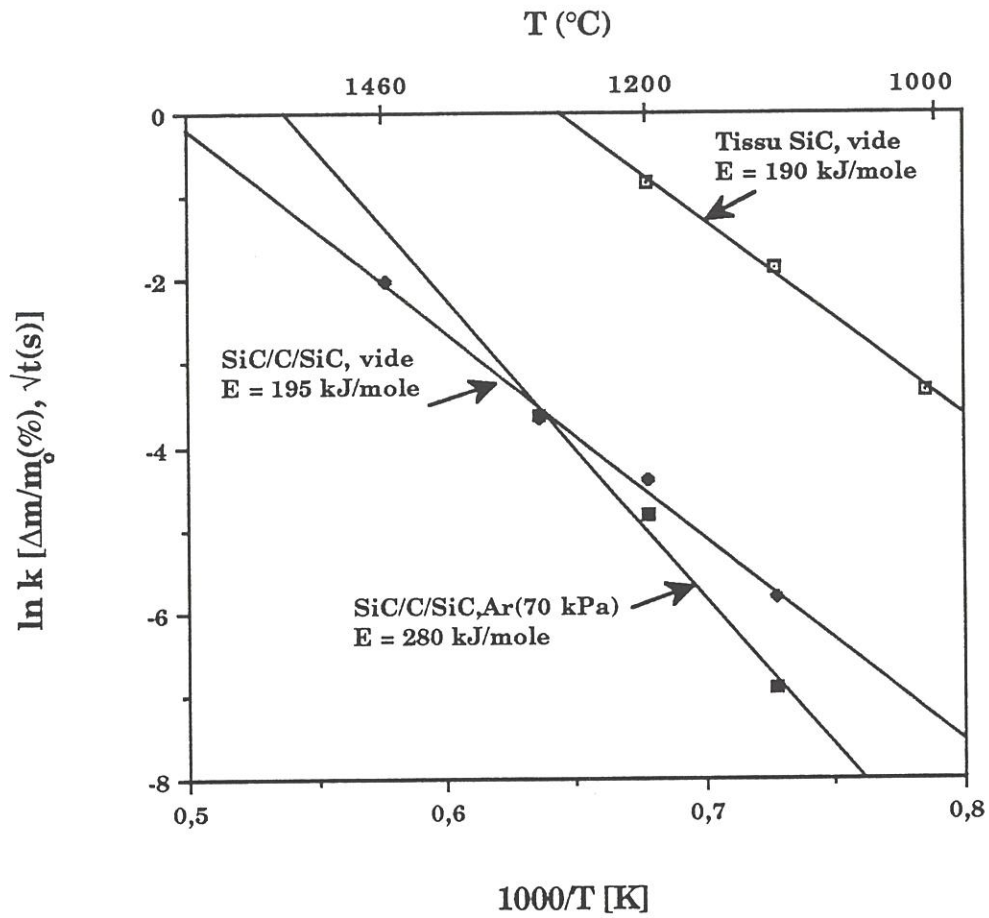
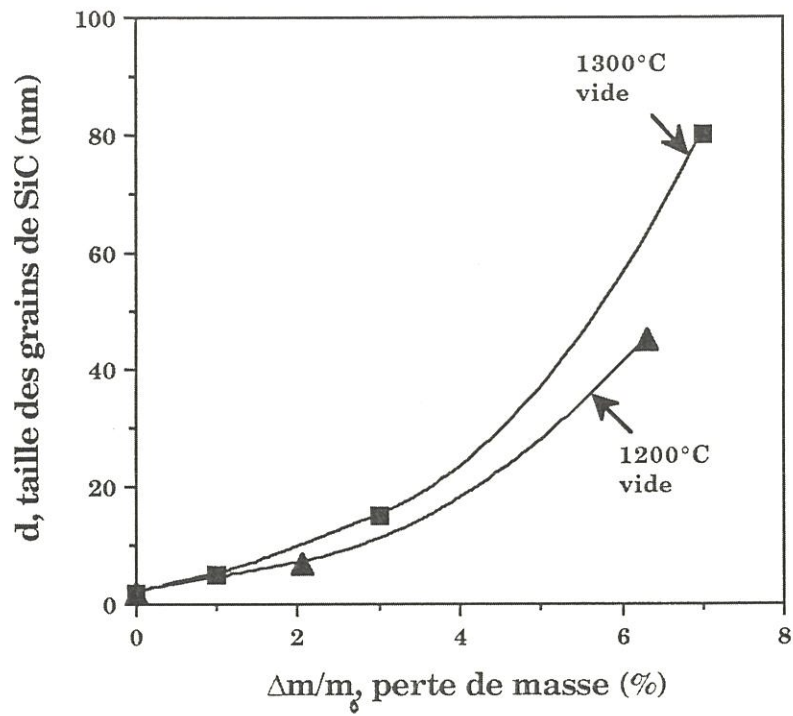


Fig. 7: Diagramme d'Arrhénius relatif aux pertes de masse de tissus SiC ou de composites 2D-SiC/C/SiC vieillis sous vide ou sous argon (70 kPa).

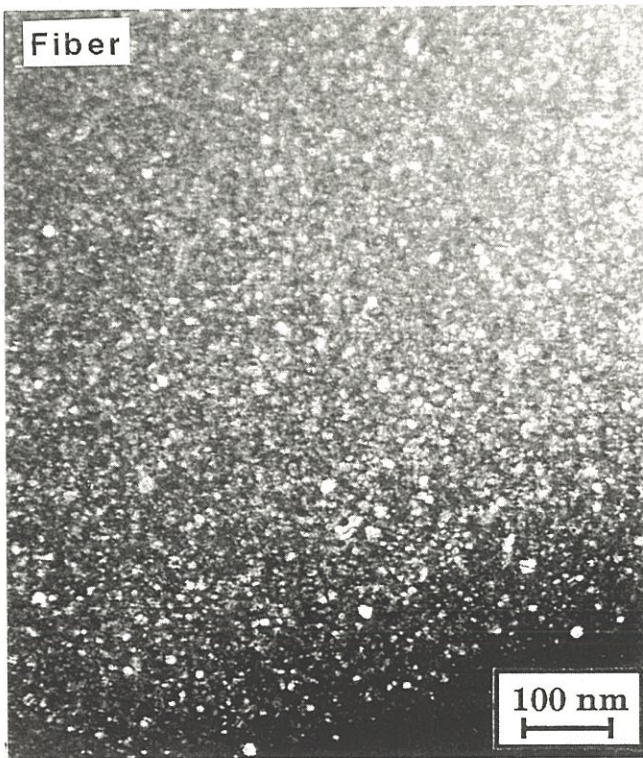
[Bodet,1991 et 1993; Guigon,1988 et 1989; Laffon,1989; Le Coustumer,1993], et que les grains sont de taille voisine dans la fibre du composite vieilli pendant 50 h à 1100°C avec une perte de masse de 0.55 %, les fibres des matériaux vieillis au delà de 1200°C ont subi une dégradation significative avec une **forte croissance du grain**. C'est ainsi que la taille des grains de SiC β est de 50-80 nm pour des pertes de masse de 6-7 % à 1200 et 1300°C (fig. 8) et de 20 nm à 1 μ m, suivant la durée du traitement, à 1460°C (fig. 9). A 1200 et 1300°C sous vide, la taille des grains est la même aux incertitudes près pour un niveau de perte de masse donné (fig. 8).

L'interphase de pyrocarbone n'est pas modifiée dans le composite vieilli pendant 50 et 90 h à 1100°C, et conserve son arrangement microstructural avec du carbone anisotrope parallèle à la surface de la fibre sur une épaisseur de 20 à 30 nm (fig. 10a,b). Néanmoins des décohésions fibre/pyrocarbone sont ponctuellement observées entre la bande de carbone anisotrope et la fine couche amorphe (5-10 nm), toujours présente en surface de fibre et détectée par SEA (fig. 11). L'extrême surface de la fibre est constituée d'un mélange de silice-carbone conduisant à une modification de la liaison Si- sur les 20 premiers nm (e.g. transition Si₁ à 90-91 eV) (fig. 11). Les résultats obtenus par PEELS indiquent que le taux d'oxygène est plus élevé dans cette couche que dans celle du matériau d'origine (Tableau 2). La composition atomique de la fibre près de la surface est rapidement celle de la fibre du composite non traité, avec cependant une légère baisse dans la concentration atomique d'oxygène (fig. 11), décalant ainsi le maximum du pic d'énergie du silicium à 93 eV. De nombreuses USB* de carbone sont disséminées dans la fibre vieilli (fig. 12) : elles forment des empilements de 4 à 5 couches distordues possédant une

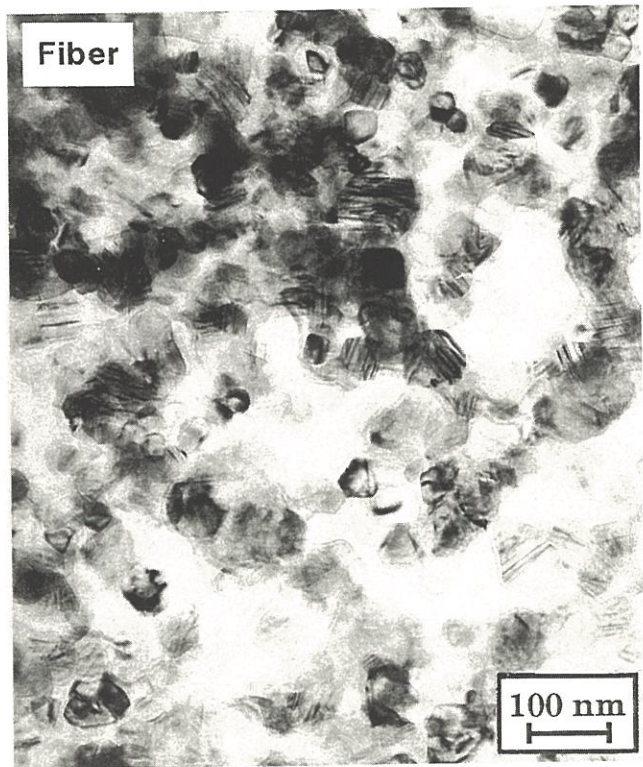
* USB: unité structurale de base, i.e. pile de 2-3 couches aromatiques de carbone comportant chacune 10 cycles.



(a)



(b) Image MET en fond noir SiC₁₁₁
 $\Delta m/m_0 = -2\%$ (vide, 1200°C, 20h)



(c) Image MET en fond clair
 $\Delta m/m_0 = -6,3\%$ (vide, 1200°C, 94h)

Fig. 8: Corrélation entre la perte de masse (a) d'un composite 2D-SiC/C/SiC vieilli sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa) et la taille moyenne des grains de SiC dans la fibre correspondante (b,c).

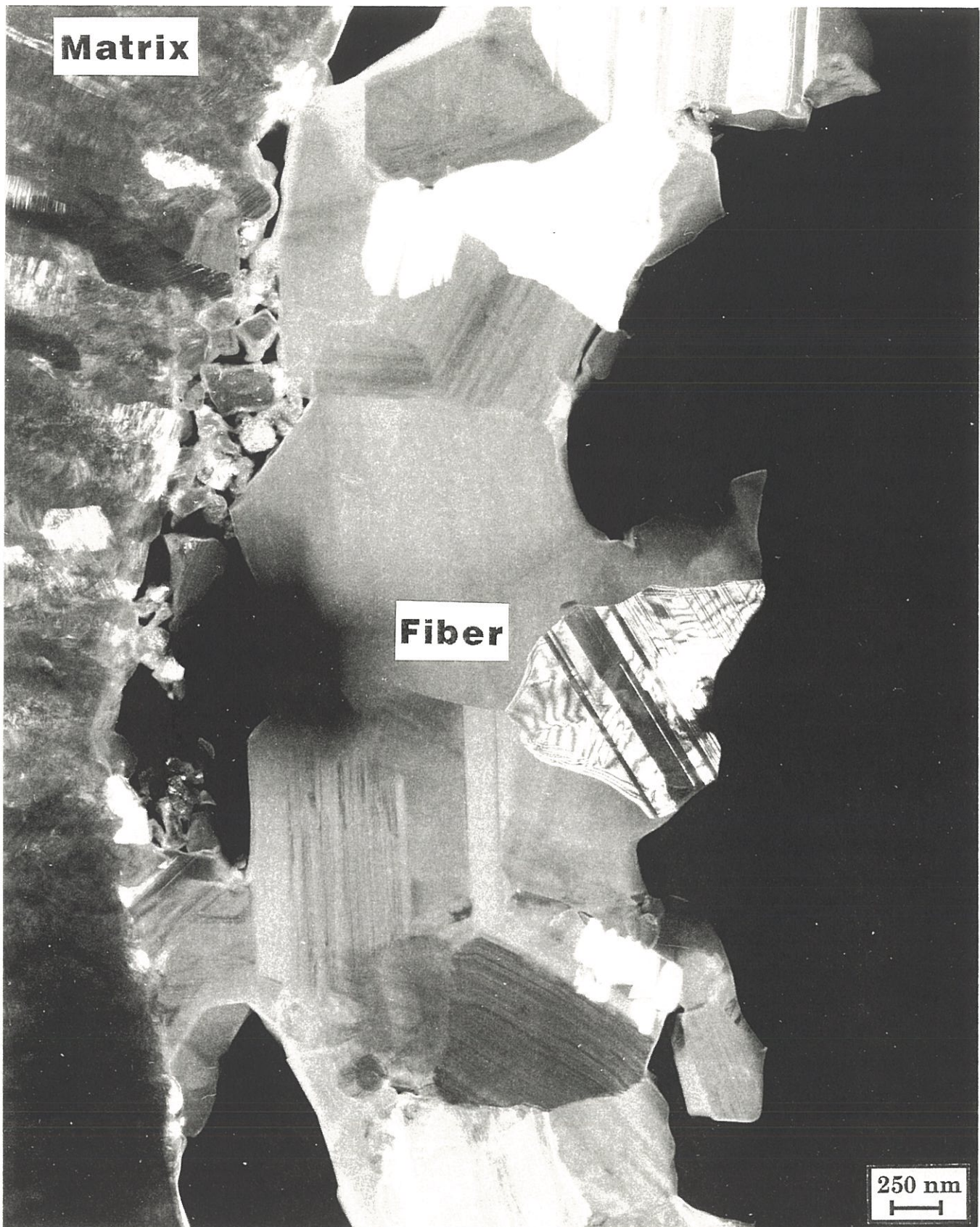


Fig. 9: Image MET en fond noir (SiC_{111}) de la zone interfaciale fibre/matrice dans le composite 2D-SiC/C/SiC vieilli pendant 3 h à 1460°C sous vide (pression résiduelle: $2 \cdot 10^{-2}$ Pa) (seule la partie de la fibre adhérente à la matrice est visible).

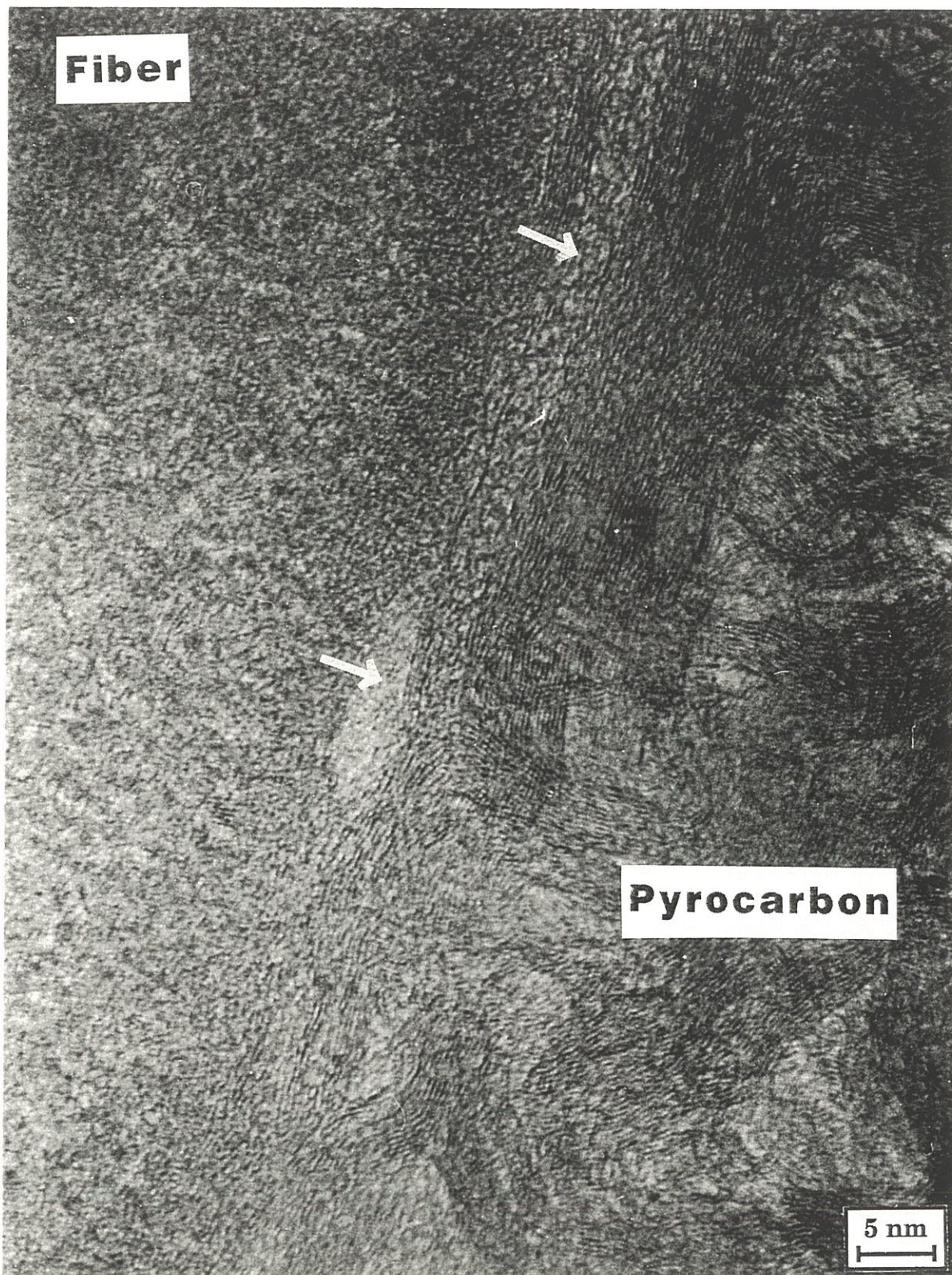


Fig. 10a : Image MET en franges de réseau de la zone interfaciale fibre/PyC/matrice dans le composite 2D-SiC/C/SiC vieilli pendant 50 h à 1100°C sous vide (pression résiduelle: $6 \cdot 10^{-2}$ Pa). Les flèches montrent des décohésions fibre/pyrocarbure juste sous le carbone anisotrope.

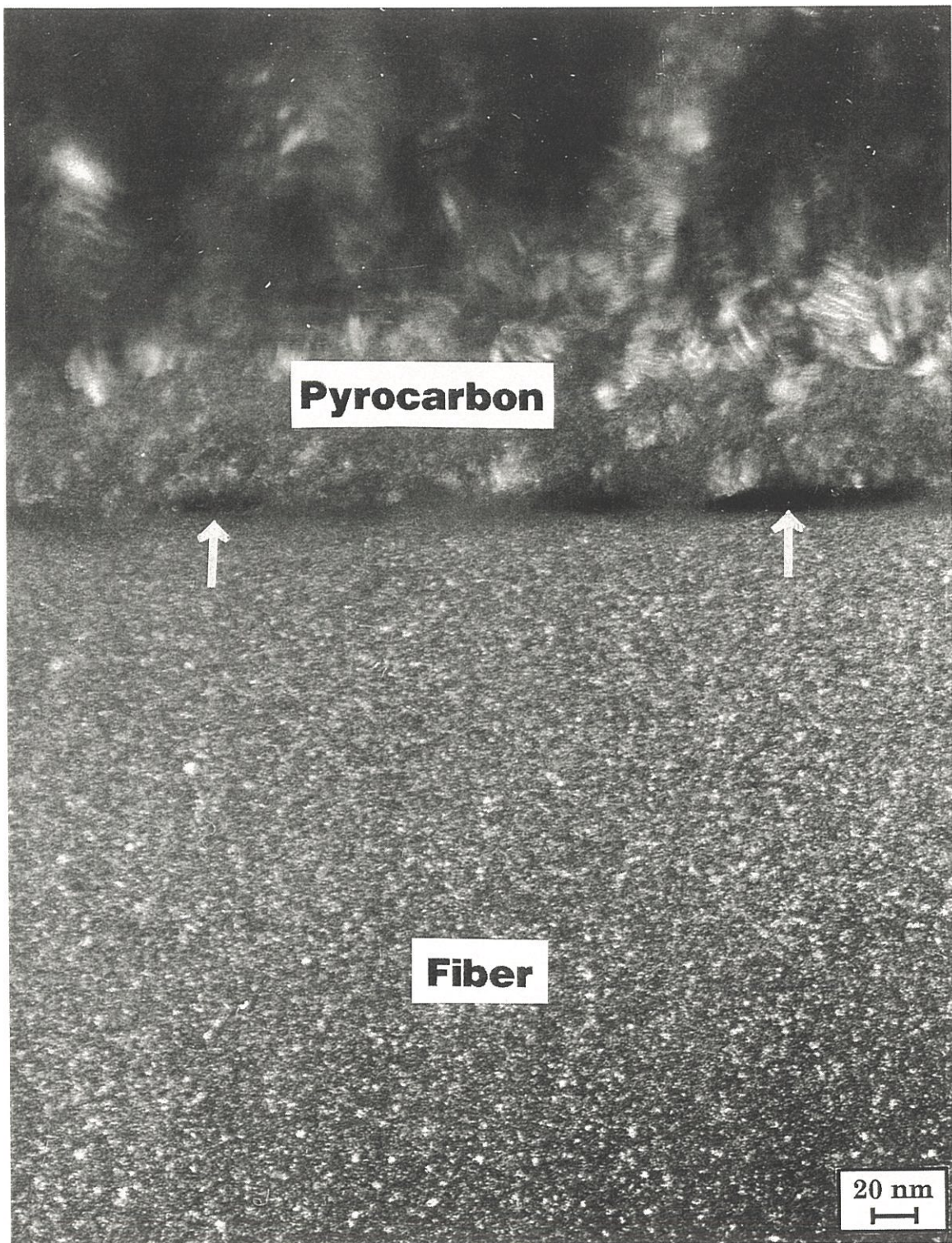


Fig. 10b : Image MET en fond noir (SiC_{111}) de la zone interfaciale fibre/PyC/matrice dans le composite 2D-SiC/C/SiC vieilli pendant 50 h à 1100°C sous vide (pression résiduelle: $6 \cdot 10^{-2}$ Pa). Les flèches montrent des décohésions entre la fibre et le pyrocarbure.

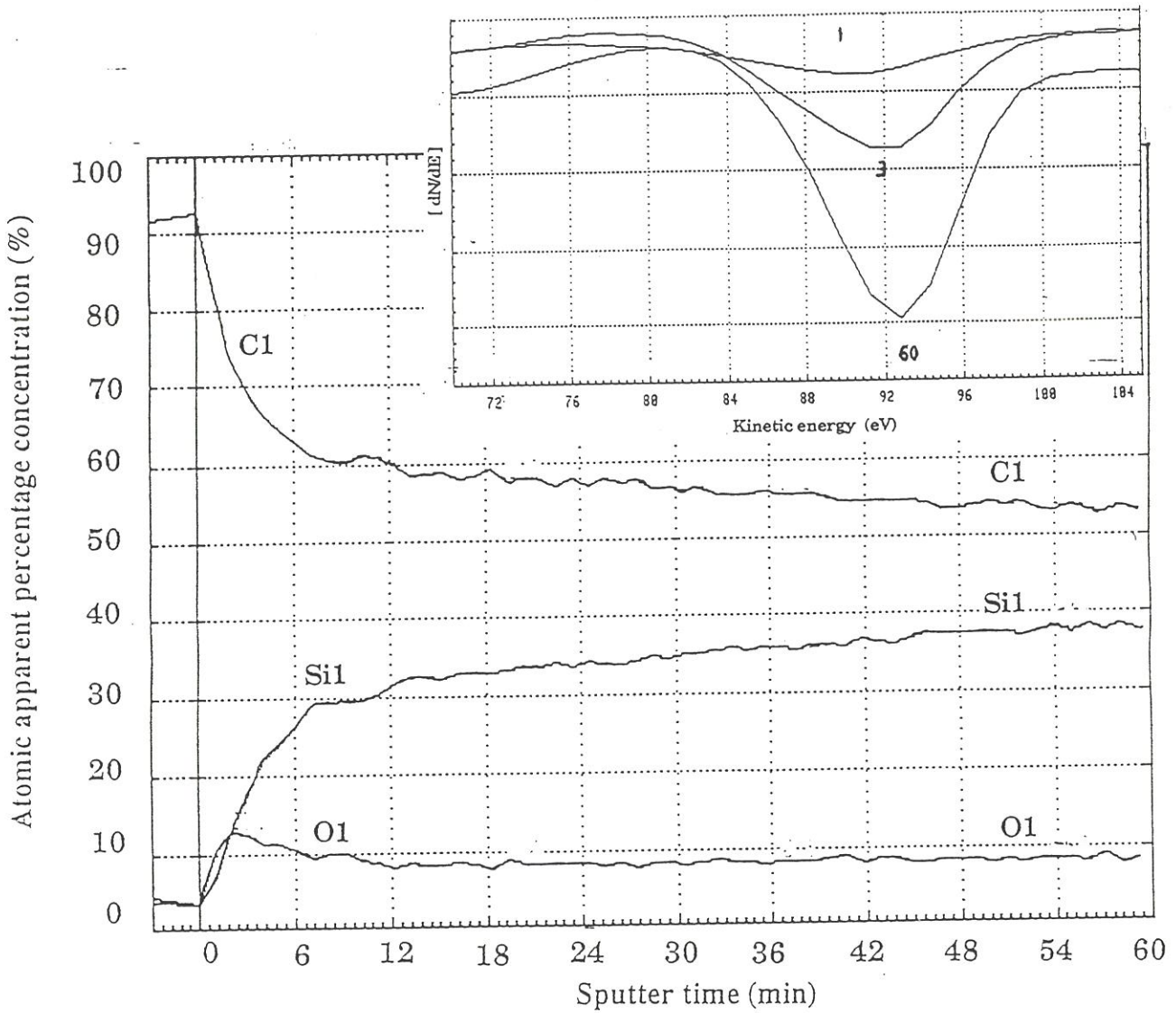


Fig. 11: Analyse par SEA sur une fibre déchaussée du composite 2D-SiC/C/SiC vieilli pendant 90 h à 1100°C sous vide (pression résiduelle: $6 \cdot 10^{-2}$ Pa): profil de concentration en profondeur suivant une direction perpendiculaire à la surface de la fibre avec une vitesse apparente de décapage de 80 A/min (référence Ta_2O_5). En encart: évolution de la transition énergétique Si LVV en fonction du temps de décapage (1, 3, 60 minutes).

	$\frac{O}{Si}$	$\frac{C}{Si}$
1100°C, 90h, vide		
peau de la fibre	0.75	≈ 1
330 nm du bord	0.49	≈ 1
475 nm du bord	0.55	≈ 1
825 nm du bord	0.52	≈ 1
1300°C, 24h, vide		
peau de la fibre	1	3
volume	traces	≈ 1
1100°C, 29h, Ar(70 kPa)		
peau de la fibre	0.76	≈ 1
100 nm du bord	0.47	≈ 1
au-delà de 200 nm	0.39	≈ 1

Tableau 2: Rapports atomiques O/Si et C/Si résultant d'analyses en PEELS de la fibre sur lames minces de composites 2D-SiC/C/SiC vieillis sous vide ou sous argon.

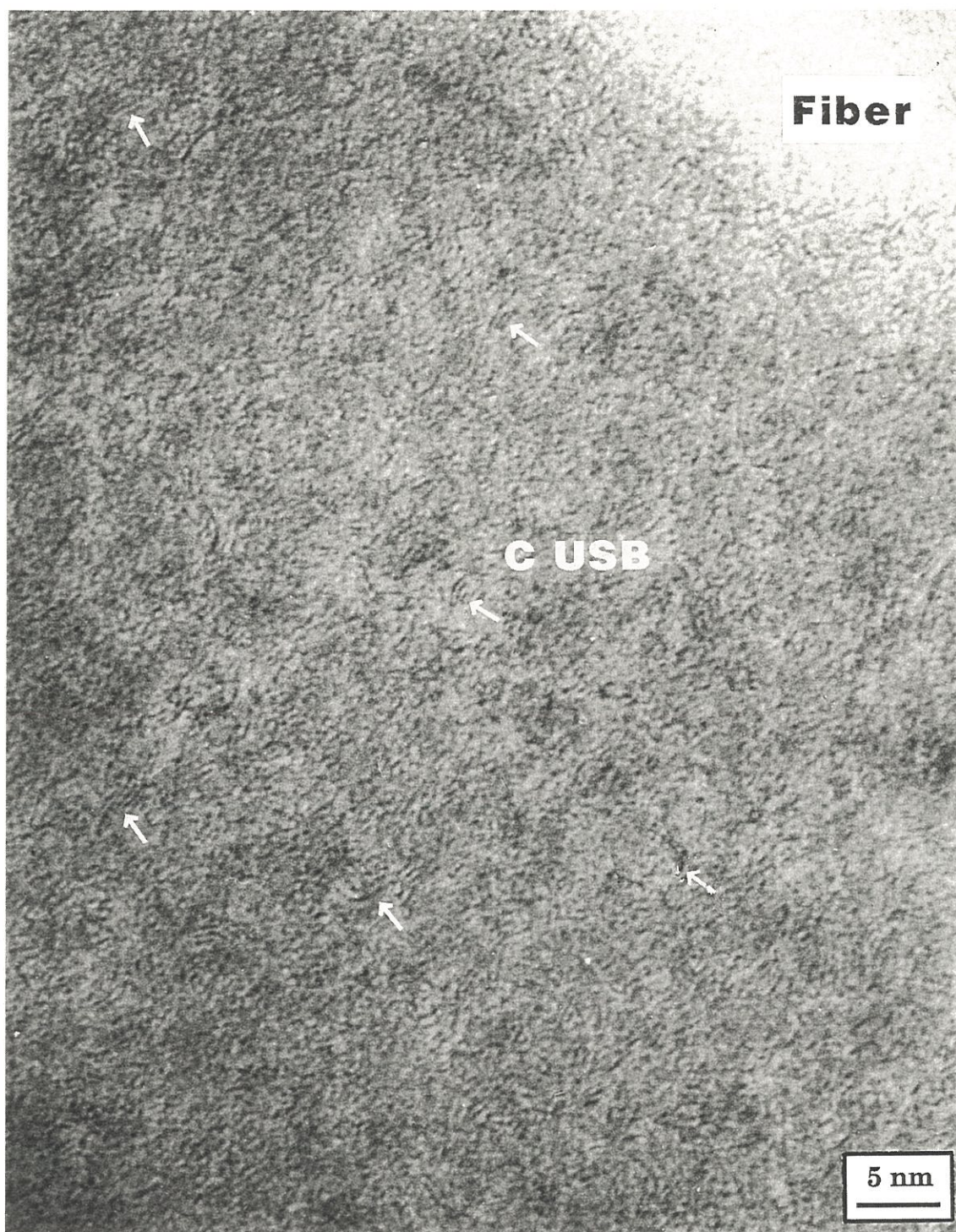


Fig. 12: Image MET en franges de réseau de la fibre dans un composite 2D-SiC/C/SiC vieilli pendant 90 h à 1100°C sous vide (pression résiduelle: $6 \cdot 10^{-2}$ Pa). Les flèches montrent les USB de carbone disséminées dans la fibre.

longueur moyenne de 1 nanomètre et suggérant que le carbone libre n'a pas été affecté.

Les composites vieillis à 1200-1300°C, et présentant des pertes de masse comprises entre 1 et 2 % sont caractérisés par une zone interfaciale fortement perturbée. Quelques plans de carbone sont encore visibles du côté de la matrice, et de gros cristaux de SiC apparaissent en surface de fibre (fig. 13). Les profils de concentration établis par SEA indiquent une chute du taux d'oxygène sur les quelques premières dizaines de nanomètres des fibres incluses dans de tels composites, indiquant par-là même une consommation privilégiée d'oxygène en extrême surface de fibre (fig. 14). Les images MET en franges de réseau mettent en évidence des USB de carbone sur au moins 1 μm en surface de fibre (accessible par amincissement ionique), mieux organisées que dans la référence, des grains de SiC de 5-10 nm, et corrélativement un appauvrissement en oxygène en périphérie de fibre (i.e. 5 at.% pour $1\% < \Delta m/m_0 < 2\%$) (fig. 15).

Lorsque la perte de masse est supérieure à 2% pour des vieillissements à 1200°C ou 1300°C, l'interphase de pyrocarbone a **complètement disparu** avec de gros cristaux de SiC couronnant la fibre.

Lorsque la perte de masse est de 6-7 %, un taux d'oxygène important est détecté par SEA en extrême surface de fibre qui se présente alors sous la forme d'une couche amorphe d'épaisseur 30-40 nm (fig. 16, 17, 18). Il s'agit probablement d'un mélange intime silice-carbone comme le confirment les analyses en PEELS (Tableau 2) et le pic de transition SEA du silicium qui est décalé vers les basses énergies à 89 eV (fig. 16). Le **retrait de la fibre** en volume après vieillissement est très important avec une forte porosité de la fibre (fig. 18). Le

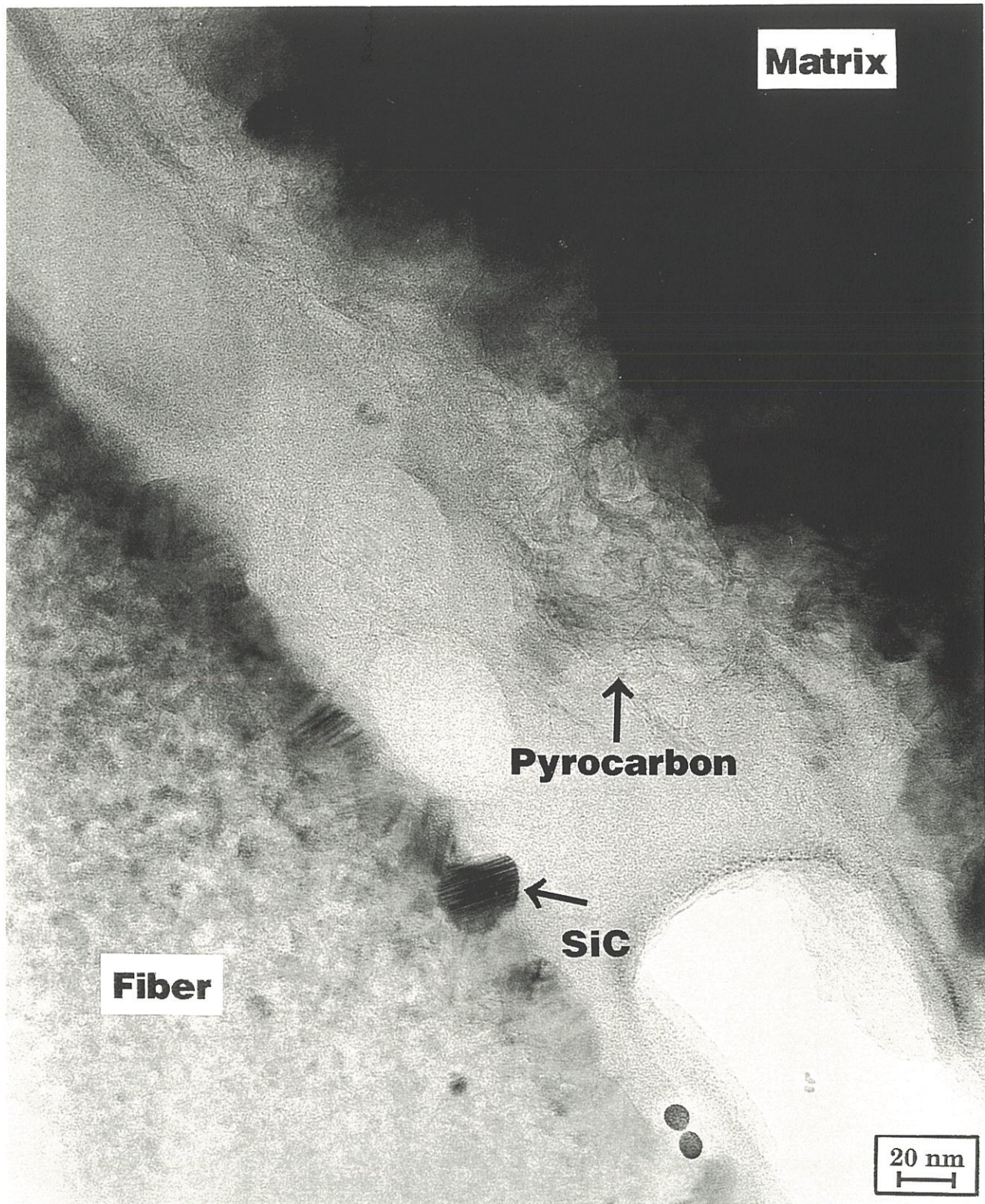


Fig. 13: Image MET en fond clair de la zone interfaciale fibre/PyC/matrice dans un composite 2D-SiC/C/SiC vieilli pendant 20 h à 1200°C sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} Pa).

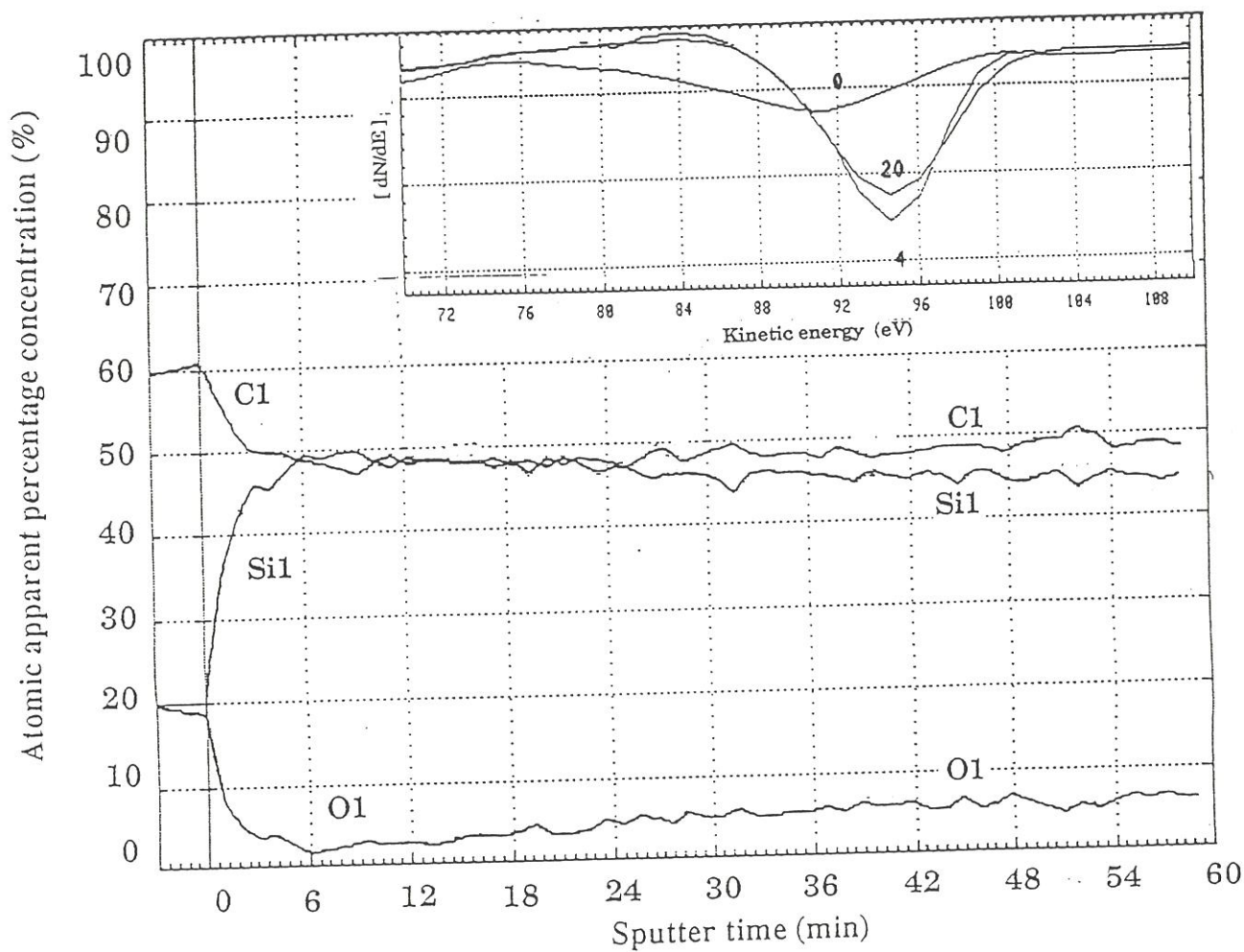


Fig. 14: Analyse par SEA sur une fibre déchaussée du composite 2D-SiC/C/SiC vieilli pendant 1 h à 1300°C sous vide (pression résiduelle: $2 \cdot 10^{-2}$ Pa): profil de concentration en profondeur suivant une direction perpendiculaire à la surface de la fibre avec une vitesse apparente de décapage de 80 Å/min (référence Ta_2O_5). En encart: évolution de la transition énergétique Si LVV en fonction du temps de décapage (0, 4, 20 minutes).

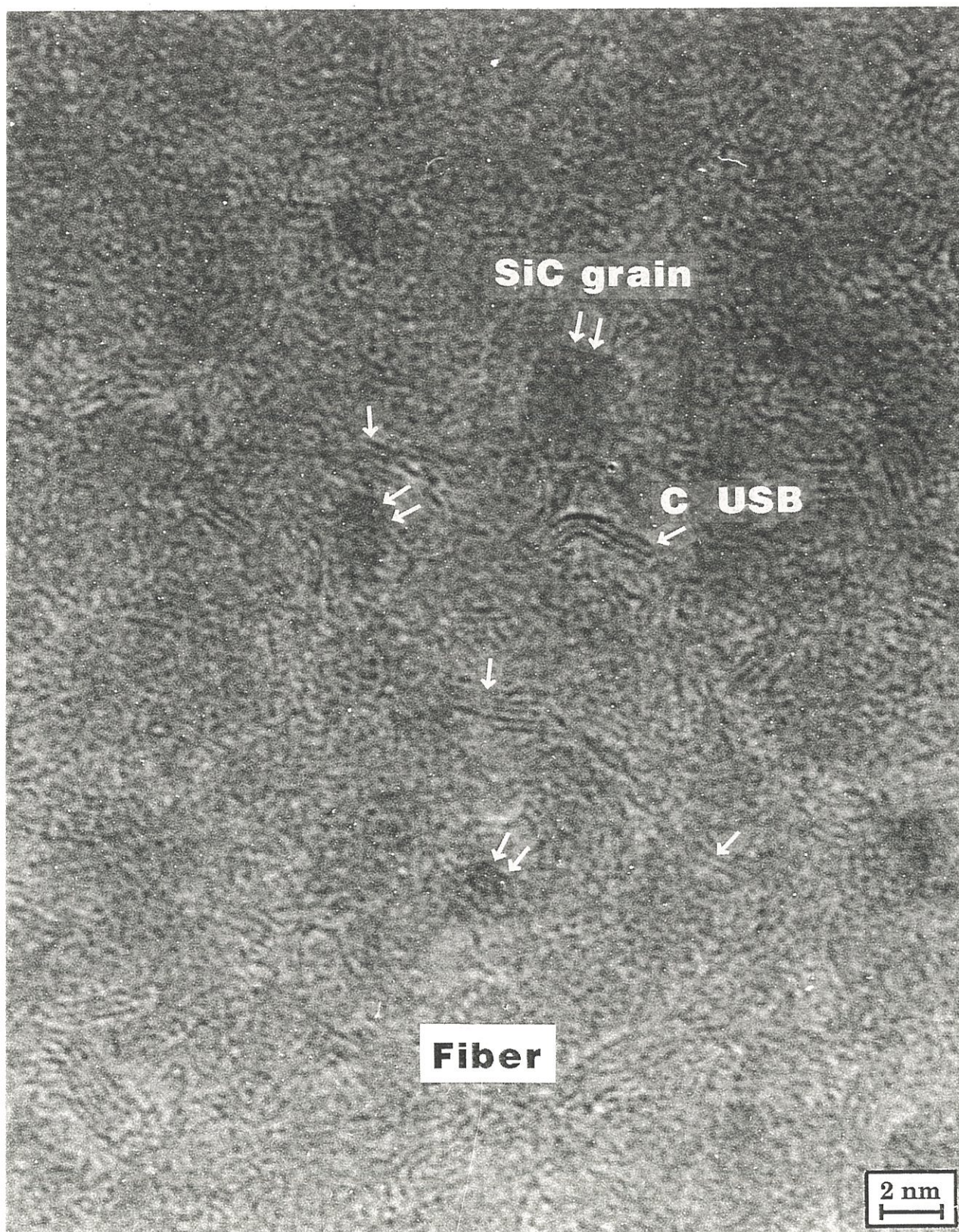


Fig. 15: Image MET en franges de réseau de la fibre du composite 2D-SiC/C/SiC vieilli pendant 20 h à 1200°C sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} Pa). Les flèches simples localisent les USB de carbone et les flèches doubles les grains de SiC.

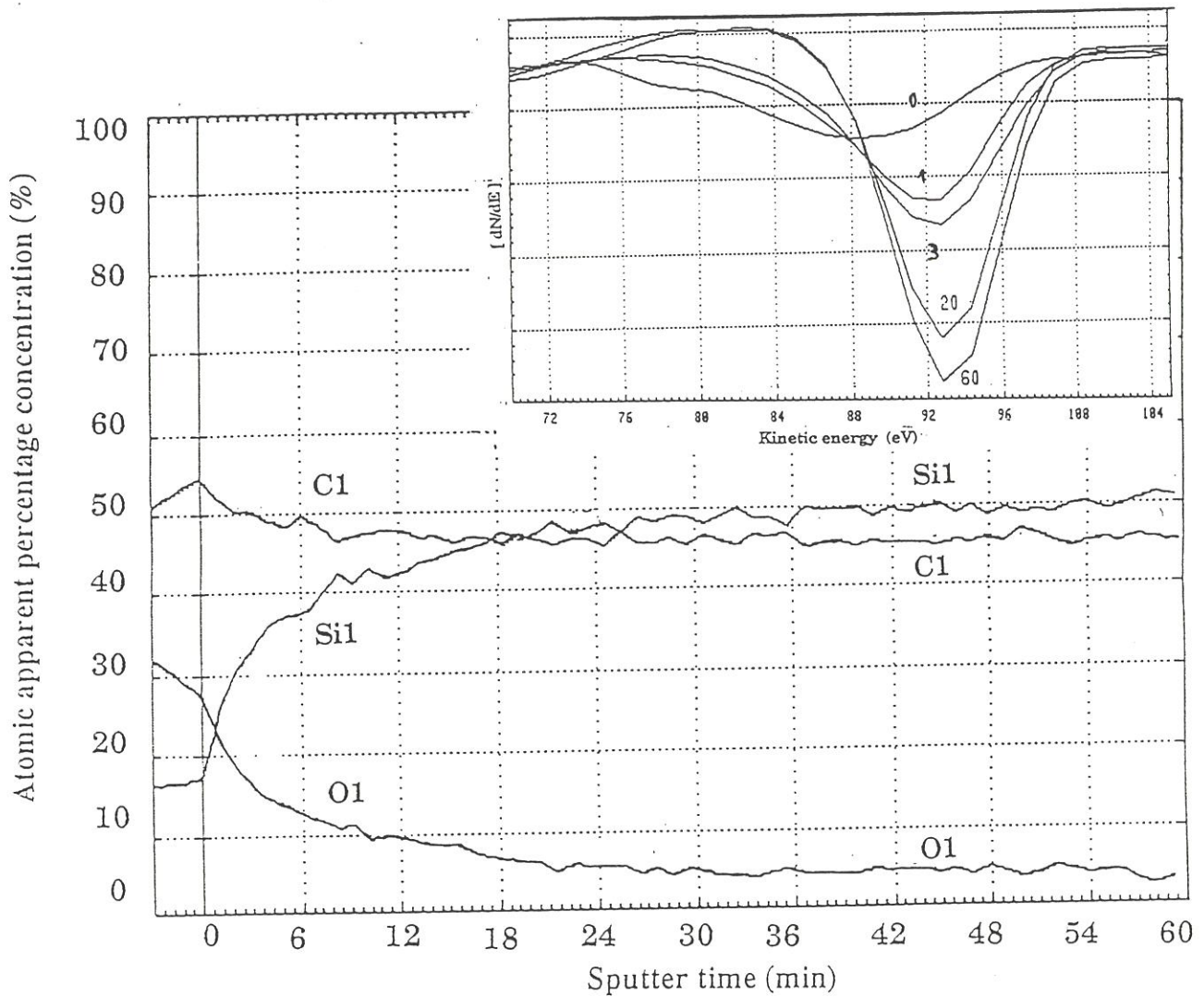


Fig. 16: Analyse par SEA sur une fibre déchaussée du composite 2D-SiC/C/SiC vieilli pendant 94 h à 1200°C sous vide (pression résiduelle: 1.10^{-3} Pa): profil de concentration en profondeur suivant une direction perpendiculaire à la surface de la fibre avec une vitesse apparente de décapage de 80 Å/min (référence Ta_2O_5). En encart: évolution de la transition énergétique Si LVV en fonction du temps de décapage (0, 1, 3, 20, 60 minutes).

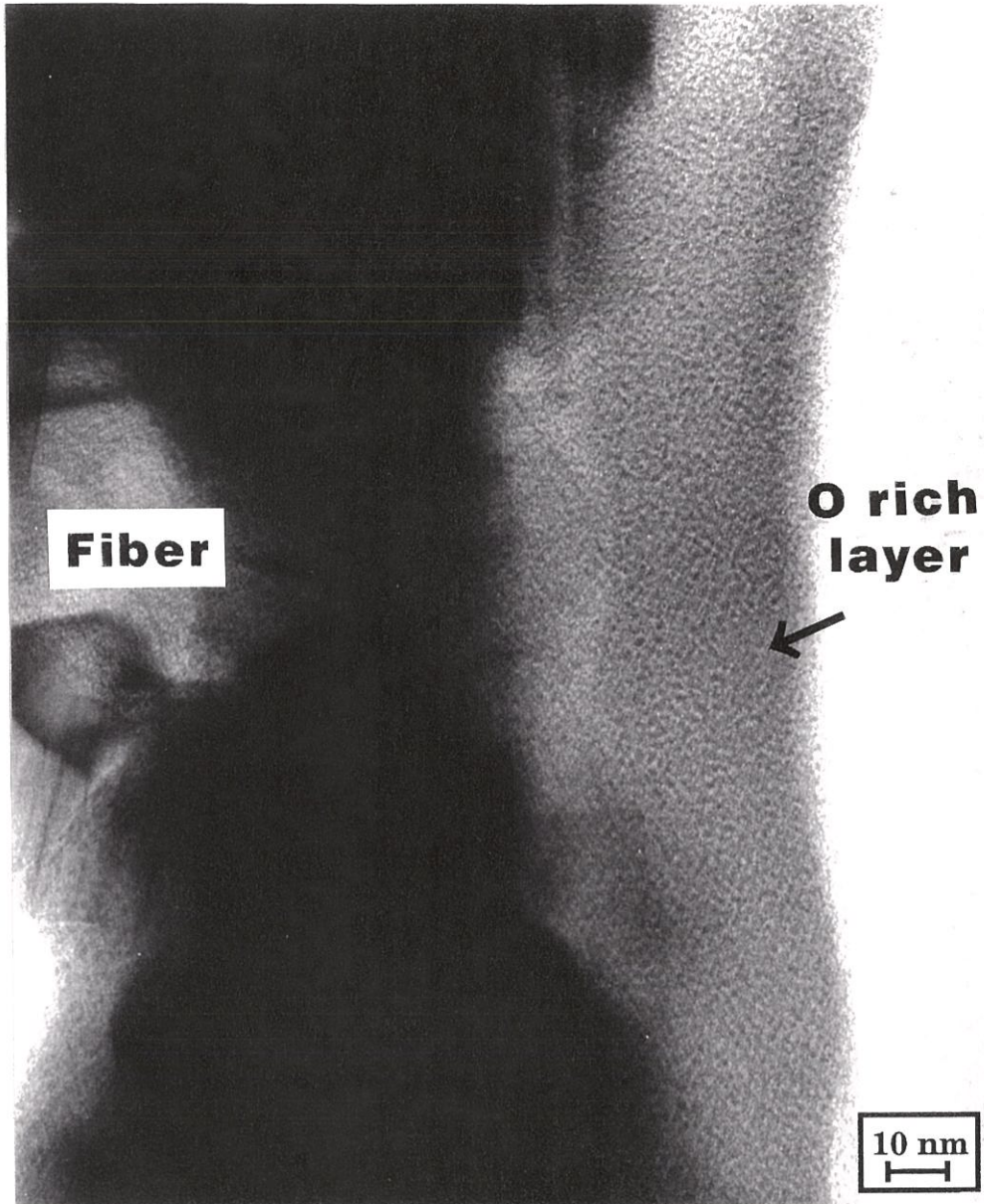


Fig. 17: Image MET en fond clair de la surface d'une fibre dans un composite 2D-SiC/C/SiC vieilli pendant 94 h à 1200°C sous vide (pression résiduelle: 1.10^{-3} Pa).

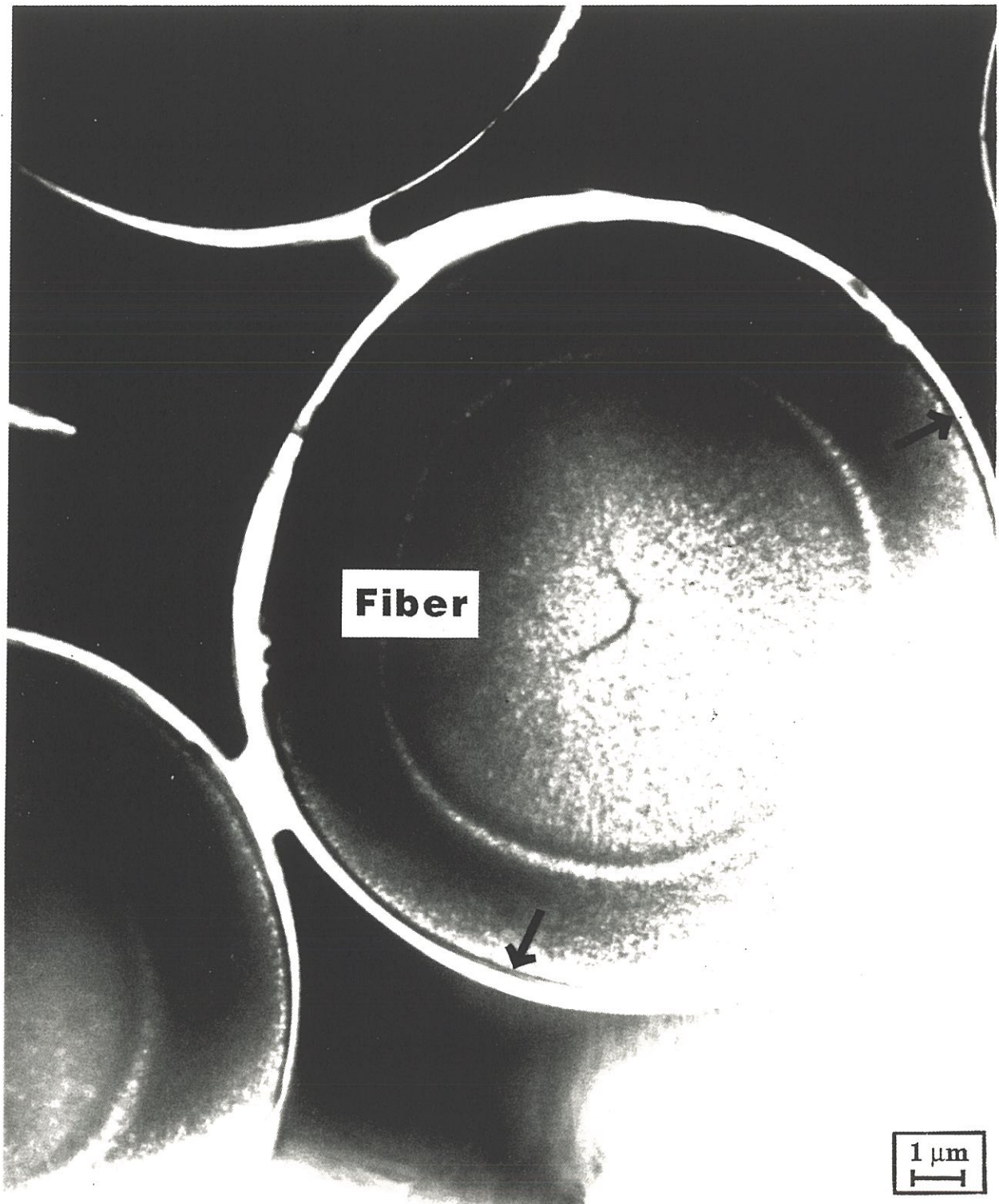


Fig. 18: Image MET en fond clair de la fibre dans un composite 2D-SiC/C/SiC vieilli pendant 94 h à 1200°C sous vide (pression résiduelle: $1 \cdot 10^{-3}$ Pa). Les flèches localisent la couche de surface précédemment observée.

taux d'oxygène à 500 nm de la surface de la fibre est très bas et la composition atomique tend vers celle du SiC pur (Tableau 2, fig. 16).

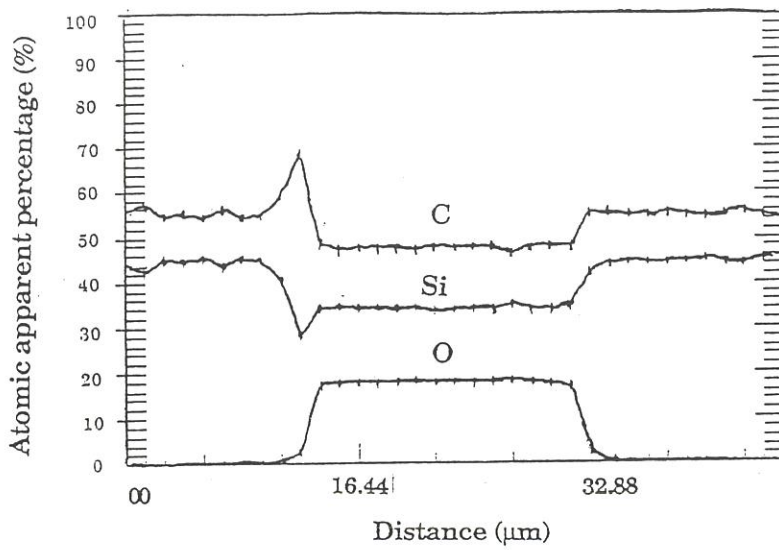
Pour les températures supérieures ou égales à 1460°C, l'évolution de la zone interfaciale et de la fibre est du même type avec une cristallisation en grains de SiC très rapide (fig. 9) et une concentration en oxygène de la fibre quasiment nulle.

Les analyses en microsonde X de la composition chimique en volume de la fibre confirment une décroissance du taux d'oxygène liée au niveau de perte de masse du composite (Tableau 3). Cette évolution est uniforme dans la fibre (fig. 19). L'information obtenue par EPMA ne renseigne pas sur l'évolution de la surface de la fibre, qui se modifie au demeurant comme l'ont montré précédemment les spectres SEA, aussi n'est-il pas surprenant d'enregistrer une faible perte de masse pour le matériau vieilli à 1100°C sous vide (i.e. 1.3 %) même si la composition atomique à coeur reste inchangée. Pour les matériaux les plus dégradés, les pourcentages atomiques de la fibre en Si et C approchent ceux du SiC pur.

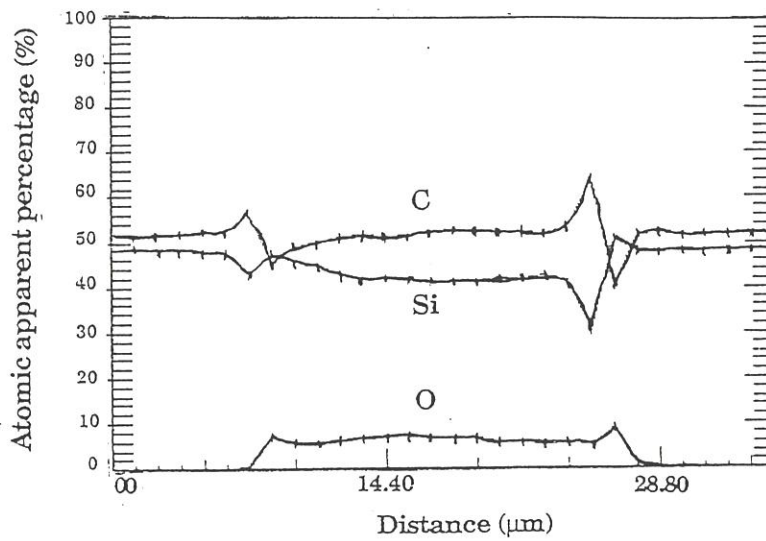
Sous pression d'argon, l'évolution chimique de la fibre à 1100°C ou 1200°C au sein du composite est semblable à celle de la fibre du composite vieilli sous vide (i.e. une couche externe C-SiO₂ et une diminution du taux d'oxygène dans le volume de la fibre associée à une croissance de grains de SiC fonction du niveau de perte de masse (Tableau 2, fig. 20a,b). Pour un traitement à 1100°C, la concentration d'oxygène en zone interfaciale est supérieure dans le cas d'une atmosphère d'argon (fig. 20a).

Echantillon	$\Delta m/m(\%)$	% Atomique			C/Si
		Si	C	O	
référence	0	35	48	17	1.37
vide, 1100°C,90h	-1.3	35	48	17	1.37
argon,1100°C,29h	-0.37	35	49	16	1.40
vide,1200°C,20h	-2.05	44	49	7	1.11
vide,1200°C,94h	-6.3	49	51	0	1.04
vide,1300°C,24h	-6.9	47	52	1	1.11

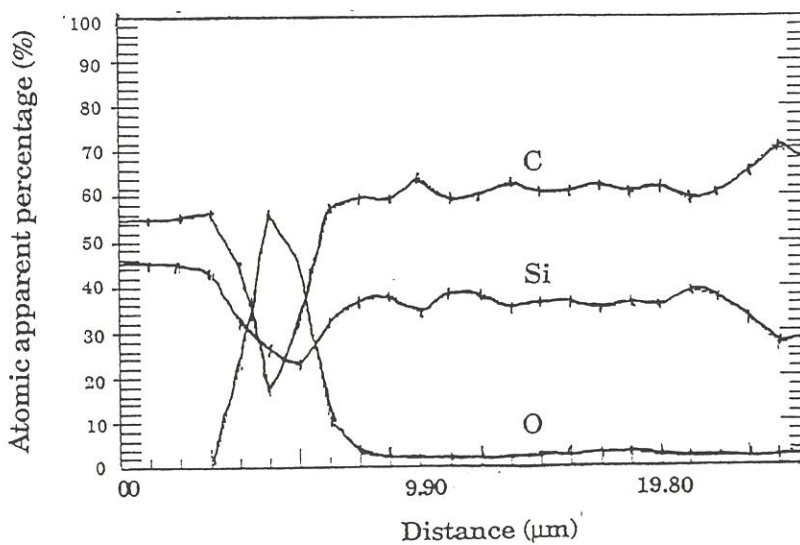
Tableau 3: Composition chimique de la fibre (EPMA) dans un composite 2D-SiC/C/SiC vieilli sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa) ou sous argon (70 kPa). Erreur (at. %) ≤ 1 %.



référence
 et
 $\Delta m/m_0 = -1.3\%$
 90 h à 1100°C
 (a)

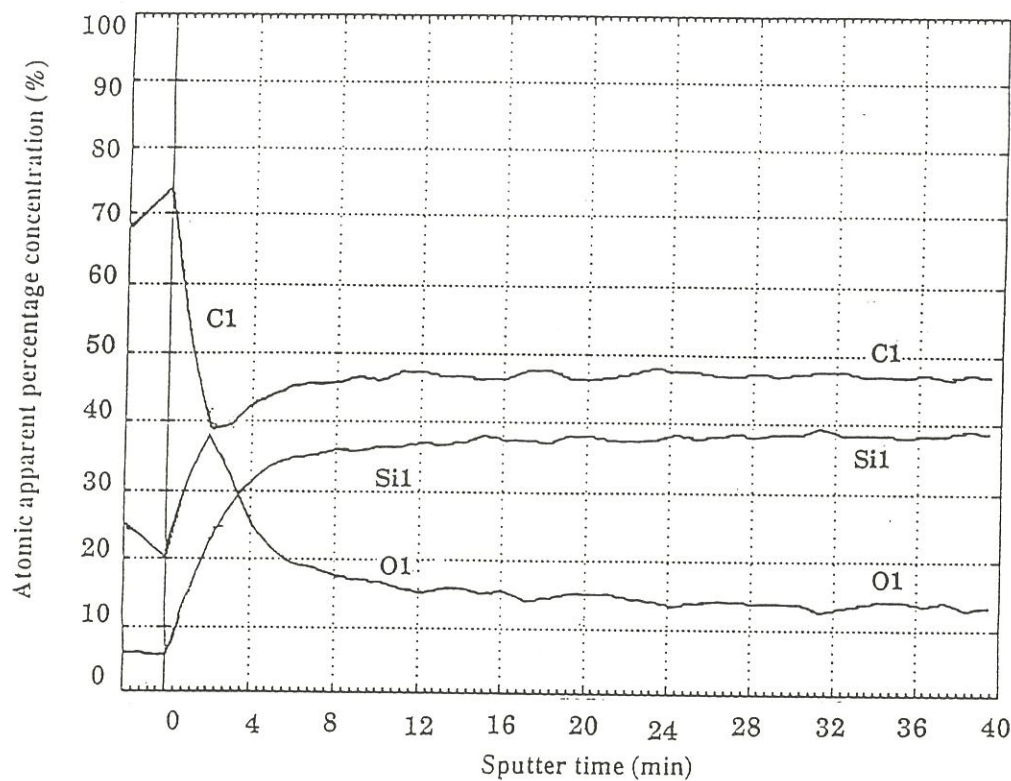


$\Delta m/m_0 = -2\%$
 20 h à 1200°C
 (b)

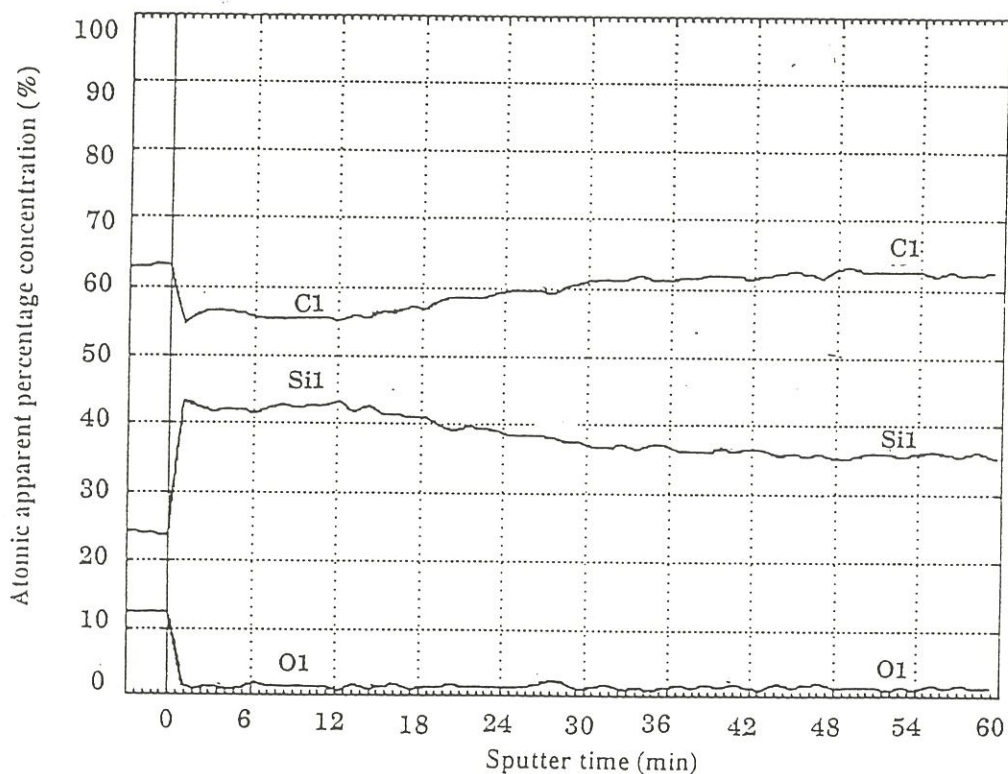


$\Delta m/m_0 = -7\%$
 24 h à 1300°C
 (c)

Fig. 19: Profil radial de concentration atomique (EPMA) d'une fibre incluse dans un composite 2D-SiC/C/SiC vieilli sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa). [O-K(WDS); Si-K(EDS); C-K(WDS)].



(a)



(b)

Fig. 20: Profils de concentration en profondeur SEA sur une fibre déchaussée du composite 2D-SiC/C/SiC vieilli sous argon (pression: 70 kPa): (a) 29 h à 1100°C, (b) 49 h à 1200°C. Vitesse apparente de décapage: 80 Å/min (référence Ta₂O₅).

3.3. Caractérisation mécanique

3.3.1. Essais de traction

Pour une température donnée, les courbes de traction présentent globalement la même allure pour les matériaux vieillis sous **vide** ou sous **argon** (fig. 21). A 1100°C, les matériaux conservent pratiquement le même module d'Young à l'origine que le témoin (200 ± 30 GPa), tandis que (i) les valeurs de contrainte en limite élastique et de contrainte à rupture sont assez nettement diminuées (60 MPa contre 90 MPa, et 120 MPa contre 150 MPa respectivement) et (ii) les déformations à rupture augmentent (0.17 % pour la référence, 0.25 % sous argon et 0.33 % sous vide) avec un déchaussement de fibres plus marqué. Dès 1200°C, les matériaux qu'ils soient vieillis sous vide ou sous argon sont fortement dégradés et présentent un comportement fragile (contrainte à rupture inférieure à 30 MPa, déformation à rupture inférieure à 0.05 %). Même lorsque la durée du traitement n'est que de 20 h avec une perte de masse faible ($\Delta m/m = 2$ %), la valeur de σ_R reste inférieure à 35 MPa, tandis que l'allongement à rupture est encore important ($\epsilon_R = 0.25$ %). A 1300°C, les matériaux ont un comportement fragile.

3.3.2. Tests de push-out

Le matériau de référence 2D-SiC/C/SiC ainsi que les matériaux vieillis à 1100 et 1200°C sous vide ou sous argon ont été soumis à des essais d'indentation instrumentés (push-out). Les courbes force-déplacement représentatives de chacun des échantillons (épaisseur 250 μm) sont présentées à la figure 22. La partie non linéaire en début de courbe correspond à la pénétration de la pointe

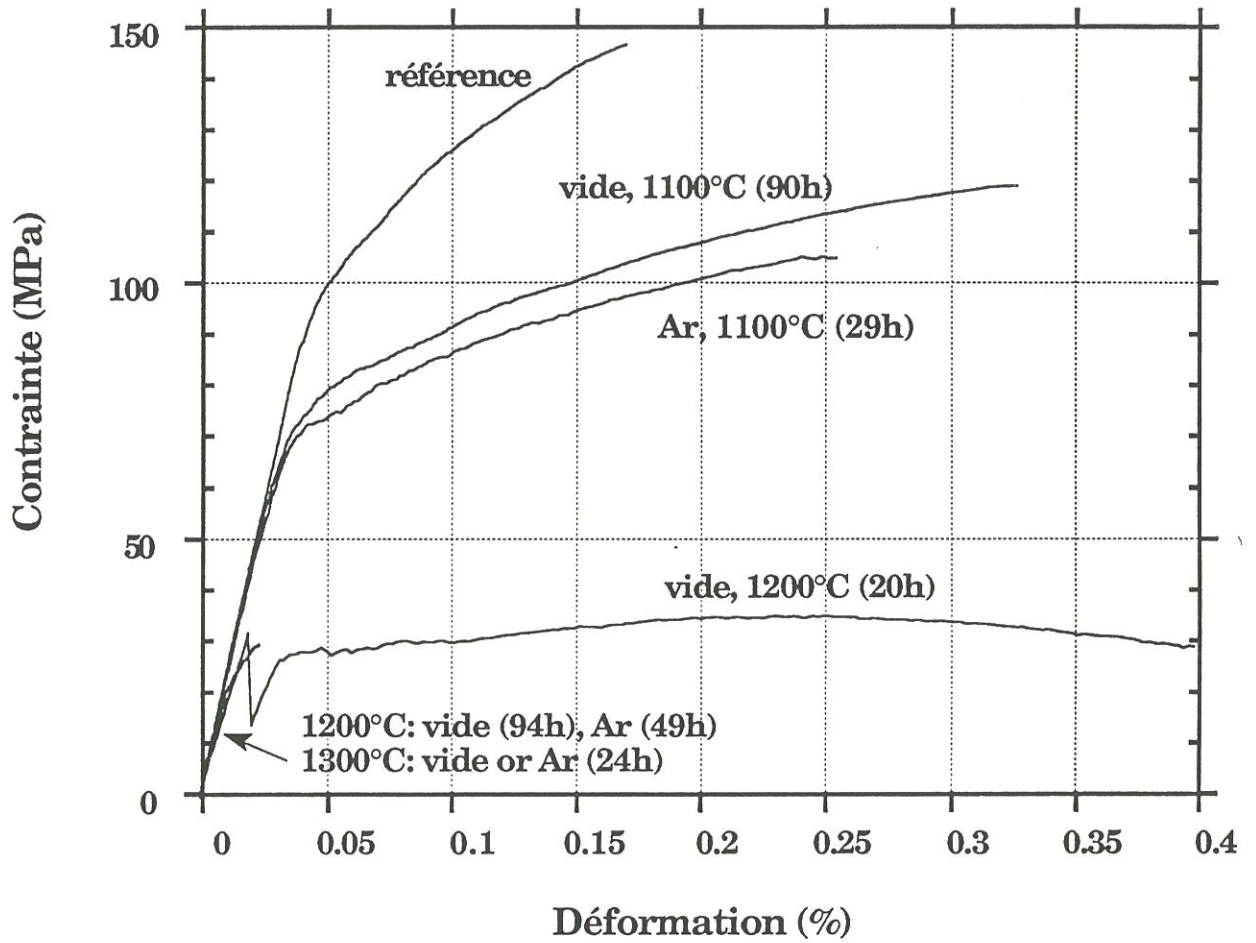


Fig. 21: Courbes de traction à l'ambiante pour les composites 2D-SiC/C/SiC vieillis sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa) ou sous argon (pression: 70 kPa).

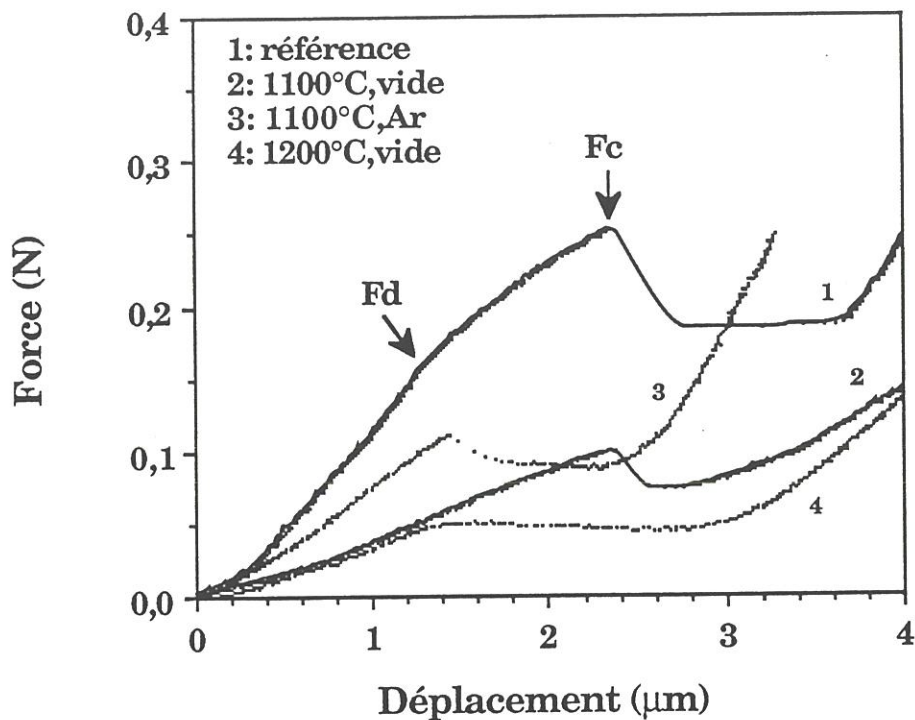


Fig. 22: Courbes types de push-out obtenues sur des lames minces de composites 2D-SiC/C/SiC vieillis sous vide (10^{-1} à 10^{-3} Pa) ou sous argon (70 kPa). Epaisseur $\approx 250 \mu\text{m}$. [Fd: force de décohésion; Fc: force critique].

Echantillon	F decohesion (N)	F critique (N)	Traction σ elast (MPa)
référence	0.17 ± 0.02	0.29 ± 0.04	85
1100°C, 50h, vide	0.13 ± 0.02	0.16 ± 0.04	55
1100°C, 29h, Ar(70 kPa)	0.11 ± 0.02	0.13 ± 0.04	55
1200°C, 20h, vide	0.04 ± 0.02	0.05 ± 0.02	30

Tableau 4 : Résultats de push-out sur composites 2D-SiC/C/SiC. F_d ou F_c sont des valeurs moyennes (15 à 20 essais). $\varnothing_f \approx 15 \mu\text{m}$.

Vickers dans la fibre. L'effort appliqué par la suite sur la fibre entraîne le début de sa décohésion, marqué par un changement de la pente de la courbe. Le niveau de force associé, noté F_d , dépend de la résistance mécanique de la zone interfaciale (G_i) ainsi que des contraintes résiduelles entre la fibre et la matrice (σ_{res}). Le phénomène de décohésion se réalise ensuite progressivement jusqu'à atteindre un niveau de force maximal $F_{critique}$ précédant le glissement pur de la fibre dans son logement. $F_{critique}$ fait intervenir à la fois des contributions de décohésion et de frottement. Elle dépend aussi fortement de l'épaisseur de la lame à tester [Kerans,1991; Cranmer,1990; Shetty,1988; Weihs,1991]. Son exploitation reste délicate dans les matériaux à forte liaison interfaciale comme le sont les SiC/SiC, donc F_d apparaît plus significative qu'une contrainte de cisaillement τ_i interfaciale comme valeur à retenir dans une étude comparative de l'évolution de la liaison fibre/matrice. Dans le cas du matériau vieilli à 1100°C (50 h sous vide ou 29 h sous argon), F_d a chuté d'environ 30% (i.e. de 0.17 à 0.13 ou 0.11 N) avec une valeur de F_c légèrement supérieure (Tableau 4). Les fibres du composite vieilli à 1200°C glissent quasiment instantanément dans leur logement après impact de la pointe Vickers. L'empreinte est au demeurant très peu marquée dans la fibre prouvant ainsi la faiblesse de la liaison interfaciale. La valeur de F_d et de $F_{critique}$ sont confondues à 0.05 N et précèdent un glissement aisé (soft sliding) de la fibre.

4. Discussion

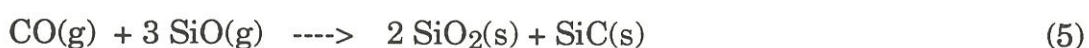
Les essais de vieillissement sous vide à haute température (1400°C) de la matrice SiC (CVI) seule n'ont révélé aucune variation de masse. De plus les pertes de masse maximales pour les matériaux composites 2D-SiC/C/SiC

vieillis à 1550°C correspondent à des valeurs de l'ordre de 27 % rapportées à la masse des fibres. Il s'agit de valeurs couramment citées pour les fibres Nicalon vieilles à l'extrême, sous atmosphère neutre [Le Coustumer,1993] et qui sont confirmées par nos propres essais sur tissus (fig. 6). Les variations de masse traduisent donc **l'évolution de la fibre** et/ou de **l'interphase** de pyrocarbone.

4.1. *Dégradation de la fibre en volume*

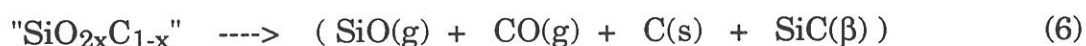
Les observations microstructurales par MET montrent que la fibre cristallise au sein du composite au-delà de 1100°C: la taille des cristallites de SiC augmente uniformément dans la fibre. Cette croissance est très rapide avec le temps et la température (fig. 8). **La taille d atteinte par les cristallites de SiC dans la fibre est corrélée avec la perte de masse du matériau** ($\Delta m/m_0 < 1\%$, $d < 5$ nm; $1\% < \Delta m/m_0 < 2\%$, $d = 5-10$ nm; $\Delta m/m_0 > 2\%$, $d > 10$ nm) **ainsi qu'avec la chute de la teneur en oxygène dans l'ensemble de la fibre** (i.e. pour $\Delta m/m > 2\%$, pourcentage atomique d'oxygène $< 8\%$). Le carbone dans les fibres partiellement dégradées ($\Delta m/m = 2\%$) se réorganise par interconnexion des USB d'origine. Les analyses de la dégradation thermique de la fibre au sein du composite SiC/C/SiC en atmosphère non réactive donnent des résultats du même type que ceux publiés pour les fibres SiC (ex-PCS) brutes d'élaboration [Le Coustumer,1993; Delverdier,1990]. La composition ternaire (Si-C-O) de la fibre évolue globalement vers la formation de cristaux de SiC avec diminution de la quantité d'oxygène. La décomposition de la phase amorphe SiO_xC_y localisée aux "joints de grains" produit des espèces gazeuses capables d'oxyder le carbone libre. La disparition des "joints de grains" associée à la dégradation du carbone favorise une croissance rapide des cristaux de SiC avec la

température ou la durée du traitement de vieillissement [Delverdier,1990]. Les espèces gazeuses majoritaires émises quand des systèmes de type SiC-SiO₂-C (i.e. fibre Si-C-O ex-PCS) sont portés au-dessus de 1100°C, ont été déterminées comme étant **CO** et/ou **SiO** [Johnson,1988; Sawyer et Chen,1986; Ishikawa,1988; Mah et Hecht,1984; Clark et Arons,1985; Bouillon et coll,1991; Jaskowiak et DiCarlo,1989; Bodet,1991; Bibbo et coll.,1991, Rocabois 1993]. Au cours du vieillissement thermique, diverses réactions ayant pour origine la décomposition de la fibre en SiO(g) et CO(g) sont thermodynamiquement possibles avec des ΔG⁰ négatifs dans le domaine de température étudié (1100-1400°C) [JANAF] :



Sous vide (pression résiduelle: 10⁻³ Pa), à partir de 1200°C, les analyses réalisées par MET et microsonde X, donnent une évolution uniforme de la fibre dans tout son volume avec (i) une chute simultanée des taux d'oxygène et de carbone ainsi que (ii) une croissance de cristaux de SiC. De plus, un décapage prolongé par ions Ar⁺ lors de l'analyse par SEA sur une fibre déchaussée n'a

pas mis en évidence le pic caractéristique de la silice à 76 eV, mais a révélé plutôt une liaison avec le silicium caractéristique du SiC, comme l'ont observé par ailleurs Vine et Steeds [1993]. Les réactions amenant la formation de silice semblent donc à exclure. Le départ d'oxygène associé principalement à du C sous forme de CO(g) apparaît être la meilleure façon d'expliquer l'évolution des pourcentages atomiques de Si, C et O à coeur de fibre (Tableau 3). La réaction (1) est principalement retenue dans le mécanisme de dégradation de la fibre vieillie sous vide, qui débute par la décomposition de la phase ternaire métastable SiO_xC_y , et l'équation (6) donne les diverses espèces solides et gazeuses qui peuvent en résulter:



Le tableau 5 montre comment les résultats analytiques du tableau 3 peuvent être expliqués par le **départ majoritaire de CO** selon l'équation (1). Dans le cas de traitements thermiques conduisant à des pertes de masse élevées (i.e. 94h à 1200°C ou 24h à 1300°C), SiO peut également être émis par la fibre en faible quantité puisque (i) le carbone libre dans la fibre a déjà fortement diminué et (ii) la fibre est devenue suffisamment poreuse pour en permettre l'évacuation. En considérant en effet que la fibre est un mélange de **a** moles de SiC, de **b** moles de $\text{SiO}_{2x}\text{C}_{1-x}$ et de **c** moles de carbone libre [Bodet,1993], un calcul basé sur la composition atomique des fibres vieillies présentée au tableau 3, montre que la diminution de la teneur en carbone libre est significative dans la fibre (i.e. 16% pour le vieillissement à 1200°C pendant 94h contre 38% pour la référence).

La **diminution du volume des phases solides** dans la fibre expliquerait alors (i) la tendance à une légère décohésion fibre-pyrocabone dans les matériaux

Echantillon	départ de matière	Pourcentages atomiques			Σ at.
		Si	C	O	
référence	0	35	48	17	100
Vieillessement	-10 CO(g) -1 SiO(g)	34	38	6	78
Composition calculée en %; fibre vieillie sous vide, 1200°C, 20h		43.6	48.7	7.7	100
Composition expérimentale en %; fibre vieillie sous vide, 1200°C, 20h		44	49	7	100
référence	0	35	48	17	100
Vieillessement	-14 CO(g) -3 SiO(g)	32	34	0	66
Composition calculée en %; fibre vieillie sous vide, 1200°C, 94h		48.5	51.5	0	100
Composition expérimentale en %; fibre vieillie sous vide, 1200°C, 94h		49	51	0	100
référence	0	35	48	17	100
Vieillessement	-13 CO(g) -3 SiO(g)	32	35	1	68
Composition calculée en %; fibre vieillie sous vide, 1300°C, 24h		47	51.5	1.5	100
Composition expérimentale en %; fibre vieillie sous vide, 1300°C, 24h		47	52	1	100

Tableau 5: Schéma d'évolution des gaz dans un composite 2D-SiC/C/SiC vieilli sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa).

présentant une faible perte de masse ($\Delta m/m_0 < 1\%$) (fig. 10), et (ii) l'importante porosité observée dans les composites les plus dégradés (fig. 18).

Une **énergie apparente d'activation identique** de 190 kJ/mole est obtenue sous vide (10^{-1} à 10^{-3} Pa) aussi bien pour un tissu de fibres Si-C-O que pour des fibres incluses dans le composite SiC/C/SiC. Les phénomènes mis en cause dans l'évolution de la fibre sont bien les mêmes avec un retard à la dégradation de la fibre dû à son confinement au sein du composite.

4.2. Réactions à l'interface fibre/pyrocarbone

La **surface** de la fibre évolue différemment par rapport à son volume: il s'agit en effet d'un lieu de réaction particulier mettant en contact le système (Si-C-O) avec un milieu carboné (interphase de pyrocarbone).

Tant que les pertes de masse du composite restent inférieures à 1% (sous vide ou sous argon), le pyrocarbone d'interphase est toujours présent à l'interface fibre-matrice et a peu évolué dans sa nanotexture. La surface de la fibre conserve sa couche mixte carbone-silice sur 5-10 nm.

Par contre, pour des températures supérieures à 1200°C, lorsque les pertes de masse dépassent 1%, on observe une croissance de cristallites de SiC plus importante en surface de fibre que dans son volume, couplée à une diminution du taux d'oxygène dans cette région de la fibre, et à une disparition des plans de pyrocarbone du côté de la fibre. Ainsi, les produits de décomposition de la fibre consomment-ils de façon privilégiée l'interphase de carbone pour former une couronne de SiC en périphérie de fibre (fig. 13).

Les analyses par SEA et les observations par MET ne mettent pas en évidence la présence de silice dans cette région; la réaction la plus probable pouvant expliquer le phénomène serait du type:



Au-delà de 2%, l'interphase de pyrocarbone a totalement disparu et la surface de la fibre laisse apparaître de gros grains de SiC (fig. 17) sur une épaisseur de 50 à 80 nm. La réaction (1) a été réalisée dans sa totalité. Les résultats sont semblables à ceux obtenus, par ailleurs, dans le cadre de vieillissements des composites 2D-SiC/C/SiC sous atmosphère d'argon (pression: 100 kPa) [Mozdzierz,1992] ou sous vide (pression résiduelle: 10^{-3} Pa) [Vine et Steeds,1993]. L'accumulation d'oxygène au sein de cette couche superficielle de SiC lors de traitements de plus longue durée et le fait qu'une couche amorphe en son extrême surface apparaisse, laissent à penser que cette zone continue à évoluer par réaction avec les produits de décomposition de la fibre: CO et/ou SiO. Les observations par MET (fig. 17) combinées aux analyses par SEA et PEELS vont dans le sens d'un mélange Si-C-O riche en carbone, avec la présence de silicium engagé dans une liaison de type silice (fig. 16). Les réactions (3) et (4) peuvent alors être proposées pour expliquer la nouvelle transformation de la surface de la fibre. Le fait que cette couche apparaisse de façon privilégiée en zone interfaciale (et non dans tout le volume d'une fibre poreuse, largement cristallisée en SiC) laisse penser à une réaction locale n'impliquant pas systématiquement le SiC précédemment obtenu en surface de fibre. La thermodynamique privilégiant, d'autre part, la formation du mélange (silice + carbone) à partir des espèces gazeuses CO et SiO, l'hypothèse d'une réaction décrite par l'équation (4) paraît la plus probable:



La similitude des résultats de pertes de masse obtenus sous vide et sous argon est justifiée par le fait que l'argon est une atmosphère neutre pour la fibre lors de son évolution thermodynamique. Cependant, l'énergie apparente d'activation relative à la dégradation du composite 2D-SiC/C/SiC sous pression d'argon (70 kPa) est relativement supérieure ($E = 280$ kJ/mole) dans l'intervalle de température 1100-1300°C. Le vieillissement en milieu fermé n'autorise pas facilement l'évacuation des gaz émis par la fibre à l'inverse de ce qui se passe sous vide. Il semble donc que les équilibres au sein de la fibre soient modifiés par une augmentation des pressions partielles locales de SiO(g) et de CO(g) du fait que l'évacuation des gaz n'est pas favorisée. Cette hypothèse paraît être confirmée (i) par un niveau de perte de masse plus bas à 1100°C sous argon par rapport au vide et (ii) par une similitude des allures de perte de masse pour les deux types d'atmosphère au fur et à mesure que l'on augmente la température de vieillissement (fig. 4). D'autre part, l'accumulation d'oxygène en surface de fibre est généralement plus marquée pour les vieillissements sous argon par rapport aux vieillissements sous vide (fig. 20a). Le processus de dégradation de la fibre au sein du composite 2D-SiC/C/SiC vieilli sous atmosphère non réactive, en statique, est modifié avec une tendance au ralentissement des phénomènes aux températures les plus basses; l'énergie apparente d'activation correspondante est donc plus élevée que sous vide.

4.3. Aspects mécaniques

4.3.1. Essais de traction

De manière générale, les composites 2D-SiC/C/SiC vieillis sous vide ou sous argon présentent une dégradation de leurs propriétés mécaniques. A 1100°C, la baisse de la limite élastique peut être expliquée par un

affaiblissement de la liaison fibre-matrice puisqu'on observe en MET des décohésions entre la fibre et le pyrocarbone (fig. 10). Les faibles pertes de masse ne donnent pas lieu à une croissance importante des grains de SiC dans la fibre qui supporte bien la charge appliquée jusqu'à un niveau de contrainte à rupture semblable à celui du témoin avec toutefois une déformation à rupture beaucoup plus importante témoignant d'une liaison FM affaiblie.

Au dessus de 1200°C, lorsque les pertes de masse atteignent 2%, la fibre voit son volume diminuer avec des grains de SiC de grande dimension. L'interphase de pyrocarbone a disparu. La liaison fibre-matrice est très affaiblie et l'on observe sur les courbes de traction pour des durées faibles de traitement (20 h sous vide à 1200°C) un allongement à rupture plus significatif (i.e. 0.25 %) qui s'explique par le fait que quelques fibres moins dégradées peuvent encore supporter un effort faible (taille des cristaux de SiC inférieure à 10 nm). Pour des temps plus longs (94 h sous vide à 1200°C), les fibres sont totalement dégradées (grains SiC supérieurs à 15 nm) et la rupture matricielle entraîne la rupture catastrophique du matériau.

4.3.2. Tests de push-out

L'affaiblissement de la liaison interfaciale des composites 2D-SiC/C/SiC thermiquement vieillis sous vide ou sous argon a été mis en évidence à travers les tests de push-out (fig. 22, Tableau 4). La décohésion fibre/matrice nécessite l'application d'une force plus faible pour les traitements à 1100°C par rapport à la référence (environ une fois et demi). A 1200°C, le tiers de la force appliquée au témoin suffit à provoquer la décohésion de la fibre et à la faire glisser simultanément dans sa gaine de matrice. Ces résultats sont bien corrélés (i) à la chute de la limite élastique enregistrée pour les mêmes matériaux lors des

essais de traction (i.e. niveau de limite élastique respectif: 85, 55 et 30 MPa) (Tableau 4) et (ii) aux observations par MET de l'interface fibre/pyrocarbone qui montrent (a) une interface localement déliée à 1100°C entre une fibre peu dégradée et une interphase de pyrocarbone ayant conservé son anisotropie originelle sur 20 à 30 nm du côté de la fibre (fig. 10), et (b) une interphase de pyrocarbone partiellement consommée sans grande cohésion avec une fibre fortement cristallisée en grains de SiC (50 nm en surface, 8-10 nm à coeur) après 20 h de vieillissement à 1200°C (fig. 13).

5. Conclusion

Les composites 2D-SiC(ex-PCS)/C/SiC(CVI) vieillissent sous vide ou sous argon évoluent par dégradation des fibres et/ou de la zone interfaciale suivant la durée, la température et l'atmosphère de traitement.

Sous vide et sous argon, dans des conditions de montée rapide en température, les propriétés mécaniques de ces matériaux tendent à baisser à partir de 1100°C avec une diminution de la limite élastique et de la contrainte à rupture. Au dessus de 1200°C, les courbes de traction montrent des ruptures de type fragile dès que la perte de masse du matériau dépasse 2 %. Ceci est expliqué par une disparition de l'interphase de pyrocarbone ainsi que par un état de cristallisation avancé des fibres (e.g. taille des grains de SiC supérieure à 10 nm). La décomposition des tétraèdres de l'oxycarbure $\text{SiO}_{2x}\text{C}_{1-x}$ donne du CO et du SiO gazeux qui oxydent le carbone libre de la fibre et le pyrocarbone interfacial. Il en résulte une croissance des grains de SiC avec une diminution du taux d'oxygène de la fibre selon le schéma réactionnel:





L'équilibre thermodynamique est le même dans tout le volume de la fibre avec toutefois une composition chimique différente sur environ 100 nm en extrême surface de fibre. En effet, la périphérie de la fibre évolue en deux temps avec:

(i) une consommation du pyrocarbone formant une couronne de gros grains de SiC gainant la fibre suivant l'équation: $\text{SiO(g)} + 2 \text{C(s)}_{\text{pyc}} \text{ ----> } \text{SiC(s)} + \text{CO(g)}$, et (ii) une évolution de la peau en un mélange silice-carbone, après réaction entre le monoxyde de carbone et le monoxyde de silicium dégazés par la fibre, suivant l'équation: $\text{SiO(g)} + \text{CO(g)} \text{ ----> } \text{SiO}_2\text{(s)} + \text{C(s)}$.

Remerciements : *Ce travail a été réalisé dans le cadre du Groupement Scientifique GS-4C "Comportement thermomécanique des composites céramiques-céramiques" soutenu par le CNES, le CNRS, la DRET, le MRE, l'Aérospatiale, la SEP et la SNECMA. Les auteurs remercient L. Guillaumat et B. Humez pour leur contribution aux essais mécaniques, M. Lahaye et M. Chambon (CUMEMSE, Université de Bordeaux I) pour leurs conseils dans la pratique de la spectroscopie d'électrons Auger et de la microscopie électronique en transmission, Y.Kihn (CEMES-LOE, CNRS, Toulouse) pour les analyses en PEELS, et la SEP pour la fourniture des échantillons de composites 2D-SiC/C/SiC. Ils sont redevables à P. OLRY, S. LOISON, et J.M. JOUIN de la SEP pour d'intéressantes discussions.*

REFERENCES

BIBBO G.S., BENSON P.M., PANTANO C.G., "Effect of carbon monoxide partial pressure on the high temperature decomposition of Nicalon fibre", *J. Mater. Sci.*, 26[18] (1991) 5075-5080.

BODET R., "Microstructural instability and the resultant strength of Si-C-O and Si-N-C-O based ceramic fibers", thèse de Master en Sciences des Matériaux Céramiques, Department of Materials Science, The Pennsylvania State University, (1991).

BODET R., "Comportement en fluage et évolution microstructurale de fibres issues de précurseurs organosiliciés", thèse n° 986, Univ. Bordeaux I, 1993.

BOUILLON E., LANGLAIS F., PAILLER R., NASLAIN R., SARIHOU J.C., DELPUECH A., LAFFON C., LAGARDE P., CRUEGE F., HUONG P.V., MONTHIOUX M., OBERLIN A., "On the conversion mechanisms of a polycarbosilane precursor into a SiC-based ceramic material", *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 1333-1345.

BOUILLON E., MOCAER D., VILLENEUVE J.F., PAILLER R., NASLAIN R., MONTHIOUX M., OBERLIN A., GUIMON C., PFISTER G., "Composition-microstructure-property relationships in ceramic monofilaments resulting from the pyrolysis of a polycarbosilane precursor at 800-1400°C", *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 1517-1530.

CLARK T.J., ARONS R.M.," Thermal degradation of Nicalon SiC fiber", Ceram. Eng. and Sci. Proc., 6[7-8] (1985) 576-588.

COJEAN D., MONTHIOUX M. et OBERLIN A.,"Phénomènes interfaciaux dans des composites SiC/SiC 2D de propriétés mécaniques variées.", Lyon 6-8 nov. 1990, Actes JNC7 (Fantozzi G., Fleischmann P., eds.), pp. 381-390, AMAC Publ., Paris, (1990).

CRANMER D.C., DESHMUKH U.V. , COYLE T.W.,"Comparison of methods for determining fiber/matrix interface frictional stresses in ceramic matrix composites", Thermal and mechanical behavior of metal matrix and ceramic matrix composites, ASTM STP 1080, (J.M. Kennedy, H.H. Moeller, W.S. Johnson, eds.), pp. 124-135, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990.

DELVERDIER O., MONTHIOUX M. et OBERLIN A.,"The role of oxygen in the thermal behaviour of polycarbosilane-based ceramics", JNC-7-Lyon, 1990, pp. 391-400, AMAC Publi. (Fantozzi G., Fleischmann P., eds.), Paris, 1990.

GUIGON M.,"Microtexture de fibres de carbure de silicium. Etude par microscopie électronique par transmission", Revue de Phys. appliquée, 23 (1988) 229-238.

GUIGON M.,"Structure et microtexture de fibres de carbure de silicium", La Recherche Aérospatiale, 3 (1989) 9-19.

GUILLAUMAT L., LAMON J., "Multifissuration de composites SiC/SiC", Revue des composites et des matériaux avancés, (J.L. Chermant et G. Fantozzi), ed.. Hermès, vol. 3 (hors série), (1993) pp. 159-171.

ISHIKAWA T., ICHIKAWA H., "Strength and structure of SiC fiber after exposure to high temperature", Pro. Electrochem. Soc., 85[5] (1988) 205-217.

JANAF, Thermochemical Tables, third edition, published by the American Chemical Society and the American Institute of Physics, (M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. McDonald and A.N. Syverud, eds.), 14 (1985).

JASKOWIAK M.H., DiCARLO J.A., "Pressure effects on the thermal stability of silicon carbide fibers", J. Amer. Ceram. Soc., 72[2] (1989) 192-197.

JOHNSON S.M., "Degradation mechanisms of silicon carbide fibers", J. Amer. Ceram. Soc., 71[3] (1988) C132-C135.

KERANS R.J., "Theoretical analysis of the fiber pullout and pushout tests", J. Am. Ceram. Soc., 74[7] (1991) 1585-1596.

LAFFON C., FLANK A.M., LAGARDE P., LARIDJANI M., HAGEGE R., OLRÉ P., COTTERET J., DIXMIER J., MIQUEL J.L., HOMMEL H., LEGRAND A.P., "Study of Nicalon-based ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods", J. Mater. Sci., 24[4] (1989) 1513-1522.

Le COUSTUMER P., MONTHIOUX M., OBERLIN A., "Understanding Nicalon fibre", *J. Europ. Ceram. Soc.*, 11 (1993) 95-103.

MAH T., HECHT N.L., "Thermal stability of SiC fibres (Nicalon)", *J. Mater. Sci.*, 19 (1984) 1191-1201.

MOZDZIERZ N., BACKHAUS-RICOULT M., "Effect of oxygen activity on the microstructure of 2D-SiC/C/SiC composites at high temperature", *Actes JNC8*, (O. Allix, J.P. Favre and P. Ladevèze, eds.), nov 1992, Palaiseau (AMAC, Paris 1992), pp. 225-239.

NASLAIN R., LANGLAIS F., "CVD-processing of ceramic-ceramic composite materials", dans "Tailoring multiphase and composite ceramics", (R.E. TRESSLER, G.L. MESSING, C.G. PANTANO and R.E. NEWNHAM, eds.), *Mater. Sci. Res.*, 20 (1986) 145-164, Plenum Press, New York.

NASLAIN R., "Fiber-matrix interphases and interfaces in ceramic matrix composites processed by CVI", *J. Composite Interfaces*, 1[3] (1993) 253-286.

ROCABOIS P., "Multiple Knudsen cell mass spectrometric investigation of the evaporation of silicon oxycarbide glass", *International Conference on Metallurgical Coating and Thin Films (ICMCTF 93)*, San Diego, 19-24 april 1993, accepted in *Surface and Coatings Technology*.

ROCABOIS P., CHATILLON C., BERNARD C., "Mass spectrometry experimental investigation and thermodynamic calculation of the Si-C-O system and Six-Cy-Oz fibre stability", *HT-CMC 93*, (R. Naslain, J. Lamon and D. Doumeingts, eds.), Woodhead Cambridge Publ., Bordeaux, septembre 1993, pp. 93-100.

SAWYER L.C., ARONS R., "Characterization of Nicalon : strength, structure and fractography", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 7-8 (1985) 567-575.

SAWYER L.C., CHEN R.T., "Thermal stability characterization of SiC ceramic fibers : II, fractography and structure.", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 7[7-8] (1986) 914-930.

SHETTY D.K., "Shear-lag analysis of fiber push-out (indentation) tests for estimating interfacial friction stress in ceramic-matrix composites", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 71[2] (1988) C107-C109.

VINE W.J., STEEDS J.W., "The microstructure of silicon carbide (Nicalon) fibre reinforced silicon carbide ceramic-matrix composites heat-treated in vacuo and in pure oxygen", *J. of Microscopy*, 169 (1993) 207-213.

WEIHS T.P., NIX W.D., "Experimental examination of the push-down technique for measuring the sliding resistance of silicon carbide fibers in a ceramic matrix", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[3] (1991) 524-534.

WEIHS T.P., SBAIZERO O., LUH E.Y., NIX W.D., "Correlating the mechanical properties of a continuous fiber-reinforced ceramic-matrix composite to the sliding resistance of the fibers", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74[3] (1991) 535-540.

AVANT-PROPOS AU CHAPITRE 3

Les vieillissements sous vide ou sous argon de composites 2D-SiC/C/SiC sont néfastes au matériau après 1100°C car ils entraînent rapidement la disparition du "fusible" interfacial de pyrocarbone (qui protège la fibre contre les effets d'entaille liés à la multifissuration matricielle), et surtout la cristallisation des fibres SiC (ex-PCS)⁽¹⁾. Une façon de ralentir la dégradation des fibres SiC (ex-PCS) lors des vieillissements à haute température est entre autres d'imposer une **contre pression de monoxyde de carbone** (cf Introduction §2). Ce principe peut également être retenu pour limiter l'évolution de ces fibres au sein d'un matériau composite. Cependant les mécanismes entrant en jeu dans cet effet limitant ne sont pas clairement identifiés: s'agit-il de processus réactionnels entre le CO et les divers constituants du composite, ou de limitations purement cinétiques, par rapport aux vieillissements en atmosphère non réactive ?

Le deuxième volet de cette étude sur composites 2D-SiC/C/SiC vise à répondre à cette question en examinant l'effet de pressions variables de CO à haute température sur ces matériaux.

D'autre part, et toujours dans le souci de limiter la dégradation thermique du composite 2D-SiC/C/SiC, l'effet d'un **confinement du matériau** dans un dépôt de SiC sur l'ensemble de ses faces est exploré jusqu'à 1300°C.

L'analyse chimique et microstructurale de la fibre et de la zone interfaciale fibre/matrice met en oeuvre les techniques de caractérisation précédemment décrites. Le comportement mécanique en traction des éprouvettes vieilles est enregistré dans tous les cas de figure, afin de corrélérer l'allure des courbes avec l'état de dégradation des différents constituants du matériau. L'évolution de la liaison interfaciale fibre/matrice est à nouveau suivie par des tests de push-out sur fibres.

(1) NLM 202 de Nippon Carbon

- CHAPITRE 3 -

EVOLUTION MECANIQUE ET MICROSTRUCTURALE DES COMPOSITES 2D-SiC(ex-PCS)/C/SiC(CVI) APRES VIEILLISSEMENT THERMIQUE.

PARTIE 2: effets d'une atmosphère de CO ou d'un revêtement de SiC.

1. Introduction	68
2. Procédure expérimentale	70
2.1. <i>Matériaux</i>	70
2.2. <i>Vieillissement thermique</i>	72
2.3. <i>Caractérisation</i>	72
3. Résultats	74
3.1. <i>Pertes de masse</i>	74
3.2. <i>Analyse chimique et microstructurale</i>	76
3.2.1. <i>Environnement CO</i>	76
3.2.2. <i>Composites revêtus d'un seal-coat de SiC</i>	78
3.3. Caractérisation mécanique	79
3.3.1. <i>Essais de traction</i>	79
3.3.2. <i>Tests de push-out</i>	82
4. Discussion	82
5. Conclusion	90

A paraître en version anglaise dans le J. Europ. Ceram. Soc.

A paraître en version anglaise dans le J. of European Ceramic Society

- CHAPITRE 3 -

EVOLUTION MECANIQUE ET MICROSTRUCTURALE DES COMPOSITES

2D-SiC(ex-PCS)/C/SiC(CVI) APRES VIEILLISSEMENT THERMIQUE.

PARTIE 2: effets d'une atmosphère de CO ou d'un revêtement de SiC.

Christine Labrugère, Laurent Guillaumat, Alain Guette et Roger Naslain

Laboratoire des Composites Thermostructuraux, (UMR-47, CNRS-SEP-UB1),

3 allée de la Boétie, 33600 PESSAC, France

ABSTRACT

Carbon monoxide is known to slow down the thermal degradation of Si-C-O fibres. Thus, in order to investigate the effects of this atmosphere on thermal ageing of 2D-SiC/C/SiC composites, various partial pressures of CO have been used between 1100 and 1300°C on 2D-SiC/C/SiC tensile test-pieces. In a similar manner, the confinement of 2D-SiC/C/SiC composites within a SiC seal-coat is supposed to reduce the thermal degradation. Ageing of such seal-coated materials has been conducted under vacuum, argon or CO, at 1100-1300°C. In both cases, the features of the tensile curves and the optical observation of the matrix cracking have been correlated to the microstructural and chemical change of the interfacial zone and the fiber. Push-out tests have also been investigated on samples showing typical tensile curves to compare the interfacial fiber/matrix bonding. A decrease in the weight loss of the aged composites occurs especially below 1300°C with respect to the uncoated

composites, corresponding to a confinement of the gaseous species limiting the fiber degradation and creating oxygen rich interfacial layers. The tensile curves exhibit a typical plateau-like feature. CO acts as an inhibitor of the oxycarbide phase decomposition in the fiber, consequently limiting the crystal growth of SiC, and modifying the pyrocarbon/fiber interfacial reactions.

KEY WORDS : *SiC-SiC composites, Si-C-O fibres, interfaces, thermal ageing, TEM, AES, tensile tests, push-out tests, CO atmosphere, SiC seal-coat.*

1. Introduction

Les composites à matrice céramique (CMC) de type 2D-SiC/C/SiC sont dégradés par vieillissement sous vide ou sous atmosphère neutre (argon) lorsque les températures de traitement excèdent la température d'élaboration du matériau [Labrugère,1993; Mozdierz,1992; Rawlins,1987; Frety et Boussuge,1990; Lamidieu et Gault,1988]. L'évolution concerne les fibres Si-C-O⁽¹⁾, renfort du matériau, résultant de la pyrolyse d'un précurseur organosilicié (e.g. un polycarbosilane, PCS), ainsi que l'interphase de pyrocarbone placée entre la fibre et la matrice, et destinée à contrôler le couplage fibre-matrice. En effet, les fibres Si-C-O (ex-PCS)⁽²⁾ constituées de nanocristaux de SiC et de carbone libre dans une matrice amorphe d'oxycarbure de silicium $\text{SiO}_{2-x}\text{C}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) [Laffon et coll.,1989; Porte et Sartre,1989; Schreck et coll.,1992] de formule plus précise $\text{SiO}_{1.12}\text{C}_{0.44}$ [Bodet,1993], sont métastables au-dessus de leur température d'élaboration (i.e. pour $T > 1100\text{-}1200^\circ\text{C}$). Elles recristallisent en grains de SiC avec émission

(1) Fibre Nicalon de Nippon Carbon

(2) Fibre Nicalon NLM 202

d'espèces volatiles CO et SiO principalement [Rocabois,1993; Mozdzierz,1992], qu'elles soient traitées nues ou incluses dans le composite SiC/C/SiC [Labrugère,1993]. Le pyrocarbone interfacial réagit avec les produits de décomposition de la fibre: il est consommé et remplacé par une couronne de cristaux de SiC gainant la fibre. La destruction de l'oxycarbure de silicium est couramment admise pour expliquer l'évolution chimique et microstructurale de la zone interfaciale et des fibres du composite 2D-SiC/C/SiC [Mozdzierz,1992; Labrugère,1993]. Le phénomène est accéléré par l'élévation de la température ainsi que par la possibilité d'évacuer les espèces gazeuses produites par la fibre [Labrugère,1993]. Ainsi, une pression d'argon (70 kPa) amortit les pertes de masse du composite par rapport à un traitement sous vide. L'idée de confiner le matériau (à l'aide d'un revêtement) pour différer la dégradation des fibres a paru intéressante à explorer, de même que l'application d'une contre-pression de CO, lors des vieillissements à haute-température. La présente étude vise à déterminer l'influence d'un revêtement de SiC (seal-coat) et/ou d'une pression partielle de monoxyde de carbone, sur le comportement des éprouvettes 2D-SiC/C/SiC vieilles à des températures comprises entre 1100 et 1300°C. L'allure des courbes de traction et de push-out correspondantes, obtenues à l'ambiante, et l'état d'endommagement du matériau seront reliés à l'évolution physico-chimique et microstructurale de la fibre et de la zone interfaciale.

2. Procédure expérimentale

2.1. Matériaux

Les matériaux de cette étude sont des composites à architecture fibreuse bidimensionnelle, ou 2D-SiC/C/SiC⁽³⁾, caractérisés par une fraction volumique de fibres V_f égale à $\approx 40\%$. Ils ont été élaborés, à partir d'une préforme fibreuse constituée d'un empilement de tissus de fibres Si-C-O⁽⁴⁾ maintenu pressé dans un outillage, en deux étapes selon le procédé d'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) isotherme /isobare [Naslain et Langlais,1986]. Dans une première étape, les fibres ont été recouvertes in-situ d'un dépôt de pyrocarbone par cracking d'une phase hydrocarbonée (ce dépôt constituant l'interphase). Dans une seconde étape, la matrice SiC a été infiltrée à partir d'un mélange gazeux $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{MTS})/\text{H}_2$, la porosité résiduelle globale étant de 10 à 15 %. Les opérations d'infiltration ont été conduites à température modérée et sous pression réduite.

Les fibres ont un diamètre moyen de 14 μm et leur composition chimique à coeur établie sur la base de microanalyses par spectrométrie X conduites sur le composite brut d'élaboration, est (en % at.) : Si (35), C (48) et O (17). La fibre au sein du matériau brut d'élaboration est entourée d'une fine couche amorphe, mélange de carbone et de silice d'épaisseur : 5 - 10 nm, provenant d'un début de décomposition de la fibre au moment de son élaboration ou/et de la fabrication du composite [Naslain,1993].

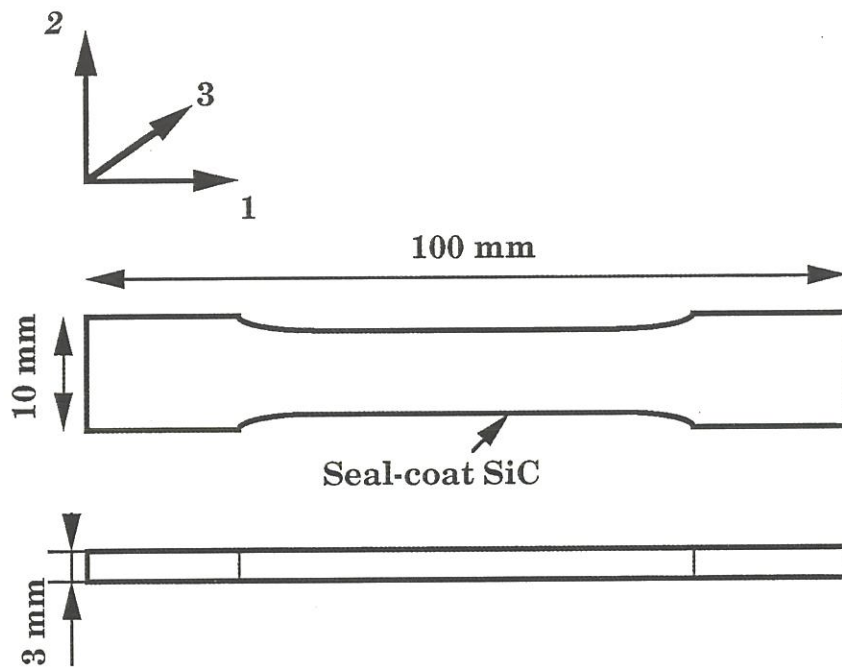
(3) Matériaux spécifiquement élaborés par SEP et fournis dans le cadre du GS-4C

(4) Fibres Nicalon NLM 202 de Nippon Carbon

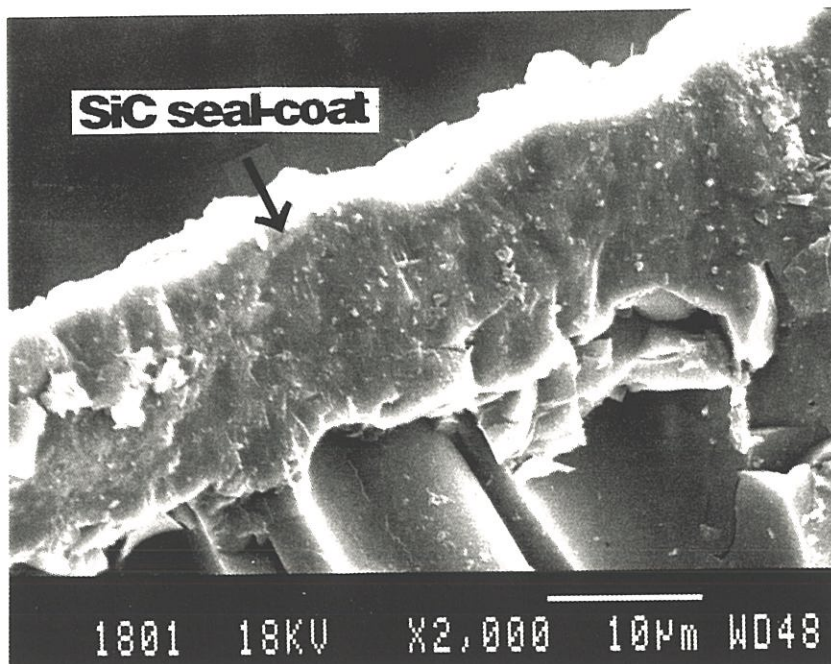
L'interphase de pyrocarbone déposée par CVI est constituée, sur l'essentiel de son épaisseur, d'un carbone nanoporeux quasi-isotrope. En revanche, au voisinage immédiat de la fibre (i.e. sur une épaisseur d'une vingtaine de nm), les plans atomiques du pyrocarbone ont tendance à s'aligner localement parallèlement à la surface de la fibre ainsi que l'avaient déjà noté Cojean et coll. pour des matériaux de même origine [Cojean et coll.,1990].

A l'état brut d'élaboration, les composites 2D-SiC/C/SiC sont caractérisés par une résistance et une déformation à rupture respectivement égales à 150 MPa et 0.17 % et par un module d'Young d'environ 230 GPa. Ils appartiennent à une catégorie de composites à liaison FM relativement forte, dans lesquels la rupture prématurée des fibres conduit à des déformations à rupture limitées à 0.16-0.25 % pour le composite [Cojean,1990; Naslain,1993].

Les éprouvettes ($10 \times 1 \times 0,3 \text{ cm}^3$), destinées aux traitements de vieillissement puis de caractérisation mécanique, ont été prélevées dans des plaques de composite (la direction de l'effort appliqué coïncidant avec une direction de fibres, i.e. suivant la direction 1). Elles ont été utilisées à l'état brut d'usinage (sans traitement ultérieur de protection de surface) ou après un revêtement de SiC d'environ $15 \mu\text{m}$ sur toutes les faces de l'éprouvette (fig.1), l'échantillon étant appelé dans ce cas "composite revêtu".



(a)



(b)

Fig. 1: Epreuve de traction de composite 2D-SiC/C/SiC revêtu d'un dépôt de SiC: (a) morphologie, (b) micrographie MEB du seal-coat SiC.

2.2. Vieillessement thermique

Les traitements de vieillissement ont été réalisés dans un four à chauffage par induction avec un creuset en graphite, permettant d'atteindre des températures de 1100-1500°C en moins de 15 min. Les vieillissements sous vide ont été effectués sous une pression résiduelle de 10^{-1} à 10^{-3} Pa assurée par un groupe de pompage turbomoléculaire. Les vieillissements sous argon ou monoxyde de carbone ont été conduits en enceinte close (i.e. à volume constant) avec des pressions allant jusqu'à 100 kPa. Les conditions de vieillissement sont données aux tableaux 1 et 2.

Les variations relatives de masse des composites, $\Delta m/m_0$, en cours de traitement ont été enregistrées à l'aide d'une microbalance⁽⁵⁾ sensible au dixième de microgramme, sur des échantillons constitués par les éprouvettes de traction elles-mêmes ($m_0 = 8$ g).

2.3. Caractérisation

L'évolution microstructurale de la fibre et de la zone interfaciale FM, se produisant au cours des traitements de vieillissement, a été analysée par MET⁽⁶⁾ sur des échantillons prélevés à la scie diamantée à fil sur les éprouvettes utilisées pour les essais mécaniques (à environ 15 mm de la surface de rupture). Les lames ont été amincies suivant une procédure conventionnelle pour ce type de matériaux (amincissement mécanique jusqu'à 80-150 μm puis amincissement à l'aide d'ions Ar^+). Des analyses en perte

⁽⁵⁾ Modèle D101 de la société CAHN

⁽⁶⁾ Microscope 2000 FX de la société JEOL (CUMEMSE, Université Bordeaux I)

Atmosphère nature (kPa)	T (°C)	t (h)	$\Delta m/m_0$ (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (GPa)
référence	0	0	0	146	0.17	230
CO (70)	1100	139	- 0.43	139	0.57	218
CO (45)	1200	58	- 0.71	110	0.56	190
CO (70)	1200	64	- 0.83	120	0.56	190
CO (45)	1300	21	- 4.7	35	0.21	80
CO (80)	1300	20	- 2.1	35	0.25	83
CO (100)	1300	63	-2.9	38	0.33	100

Tableau 1: Conditions de vieillissement des éprouvettes de composite 2D-SiC/C/SiC sous pressions partielles de CO, pertes de masse et résultats des essais de traction à l'ambiante (matériaux bruts de découpe).

Atmosphère nature (Pa)	T (°C)	t (h)	$\Delta m/m_0$ (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (GPa)
référence	0	0	0	146	0.17	230
vide (4.10^{-4})	1100	24	- 0.02	130	0.32	235
vide (5.10^{-3})	1200	12	- 0.13	115	0.43	190
vide (6.10^{-2})	1200	78	- 0.15	105	0.44	220
vide (5.10^{-4})	1200	108	- 0.13	57	0.08	201
Ar (7.10^4)	1200	75	- 0.17	123	0.52	235
vide (6.10^{-2})	1300	17	- 2.6	49	0.18	160
vide (1.10^{-2})	1300	28	- 5.2	40	0.025	146
Ar (9.10^4)	1300	24	- 1.2	49	0.39	177
CO (7.10^4)	1300	128	- 0.26	41	0.17	210

Tableau 2: Conditions de vieillissement des éprouvettes de composite 2D-SiC/C/SiC revêtues d'un seal-coat de SiC, pertes de masse et résultats des essais de traction à l'ambiante.

d'énergie des électrons transmis (EELS)⁽⁷⁾ conduites sur ces lames minces ont permis d'évaluer la composition chimique de la zone interfaciale pyrocarbone/fibre. L'évolution de la surface de la fibre a également été suivie par spectrométrie d'électrons Auger (SEA)⁽⁸⁾, couplée à un décapage ionique à l'argon, conduite sur des fibres déchaussées de la matrice présentes à la surface de rupture des éprouvettes d'essai mécanique. Les résultats sont présentés dans ce qui suit sous la forme de profils de concentration atomique apparente tracés à partir de la surface de déchaussement. Les transitions utilisées ont été : Si LVV pour le silicium, C KLL pour le carbone, et O KLL pour l'oxygène. Les concentrations ont été calculées à partir des hauteurs pic à pic sur les spectres enregistrés en mode dérivé $dN(E)/dE$. Les coefficients de sensibilité ont été ajustés par rapport aux résultats obtenus en microsonde X (EPMA)⁽⁹⁾. Les analyses par EPMA ont été réalisées sur face polie de barreau de composite et donnent les profils de concentration chimique de la fibre suivant son diamètre. Le carbone et l'oxygène sont analysés avec un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (C-K(WDS)) et (O-K(WDS)), alors que le silicium est analysé à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie (Si-K(EDS)). L'analyse de l'oxygène est étalonnée par rapport à un témoin de silice.

Enfin les essais de traction ont été effectués à température ambiante avec une vitesse de déformation constante de 0,05 % par minute⁽¹⁰⁾. L'évolution de la liaison interfaciale fibre/matrice a été suivie par des tests de push-out sur lames d'épaisseur inférieure à 300 μm . Le système d'indentation⁽¹¹⁾ est composé d'une pointe Vickers et d'un capteur de déplacement capacitif lié au

(7) MET/PEELS (PHILIPS 300 kV/GATAN) (laboratoire CEMES-LOE, CNRS, Toulouse)

(8) Microanalyseur PHI 590, société PERKIN ELMER, (CUMEMSE, Université Bordeaux I)

(9) CAMEBAX de CAMECA

(10) Modèle 8501 de INSTRON

(11) Licence ONERA

poinçon. La force est mesurée par un capteur d'effort de type inductif (charge maximale: 2 N) placé sous l'échantillon. Les vitesses d'indentation de la fibre sont de l'ordre de 0.12 $\mu\text{m/s}$.

3. Résultats

3.1. Pertes de masse

Les figures 2 et 3 présentent respectivement les courbes de pertes de masse des éprouvettes 2D-SiC/C/SiC brutes de découpe vieilles sous pression partielle de CO, et celles du matériau revêtu d'un seal-coat de SiC, traité sous vide, argon et CO. La gamme de température testée (1100-1300°C) rejoint celle qui a été explorée pour les composites non revêtus lors d'une précédente étude [Labrugère]. Ainsi, il apparaît clairement que les phénomènes de dégradation du matériau sont amortis aussi bien par un confinement de l'éprouvette sous un revêtement de SiC, que pour un vieillissement en atmosphère de CO.

Pour un composite non revêtu de SiC placé dans un **environnement de CO**, les pertes de masse sont fortement atténuées à 1100 et 1200°C par rapport aux vieillissements sous vide ou sous argon (fig. 2). A 1200°C, on accède rapidement à un palier à -0,8 % pour des pressions partielles de 45 ou 70 kPa de CO et les courbes correspondantes sont fonction de la racine carrée du temps (fig. 4). A 1300°C, les pertes de masse sont également diminuées, le phénomène étant amplifié par une pression partielle croissante de CO de 45 à 100 kPa. L'aspect diffusionnel dans la transformation du matériau à cette température est à nouveau mis en évidence par l'obtention de droites dans le tracé des courbes $\Delta m/m_0(\sqrt{t})$ (fig. 4). Le diagramme d'Arrhénius correspondant, relatif à une pression de 70 kPa, (fig. 5) donne une énergie apparente d'activation de 230

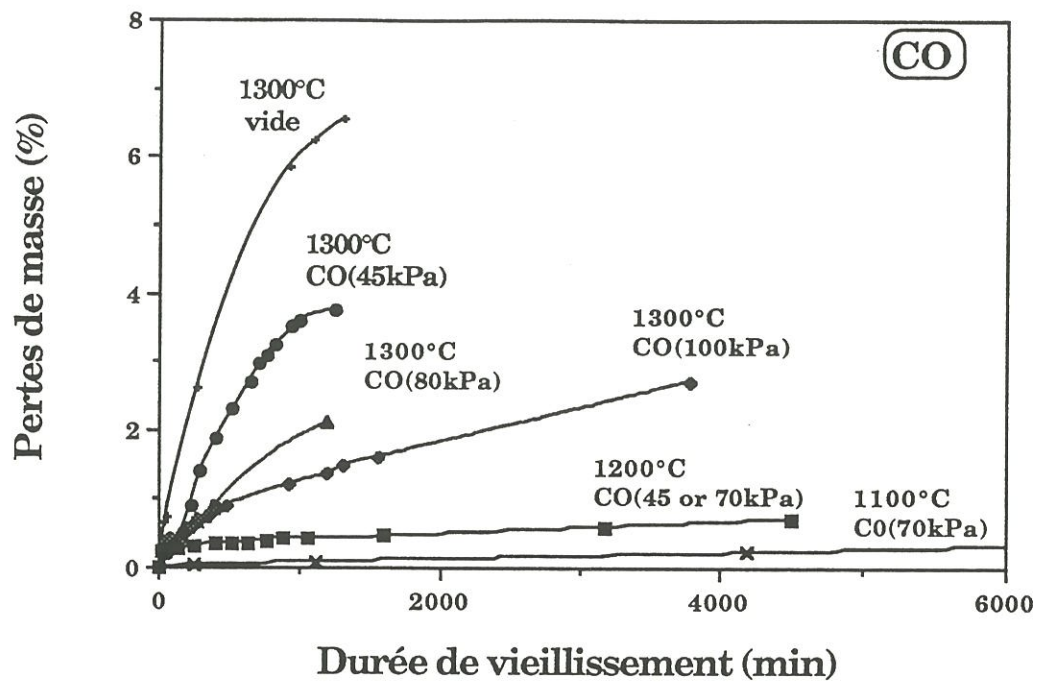


Fig. 2: Effets de pressions partielles variables de CO sur la perte de masse des composites 2D-SiC/C/SiC vieillis entre 1100 et 1300°C.

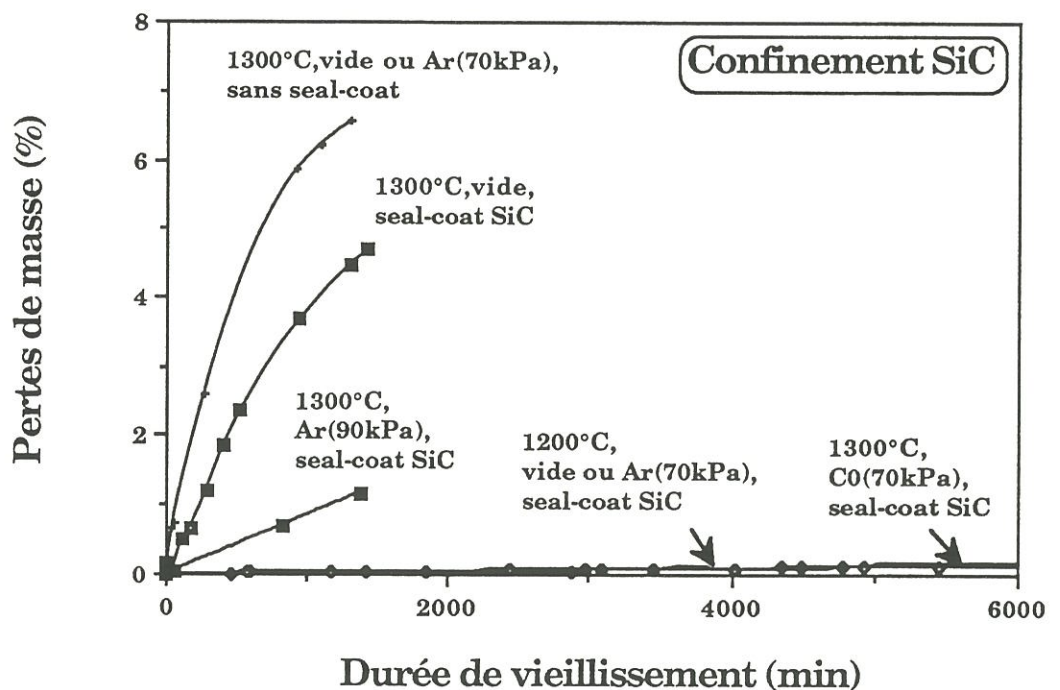


Fig. 3: Effets d'un seal-coat SiC sur la perte de masse des composites 2D-SiC/C/SiC vieillis sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa), sous argon ou sous CO (pression partielle: 70-90 kPa).

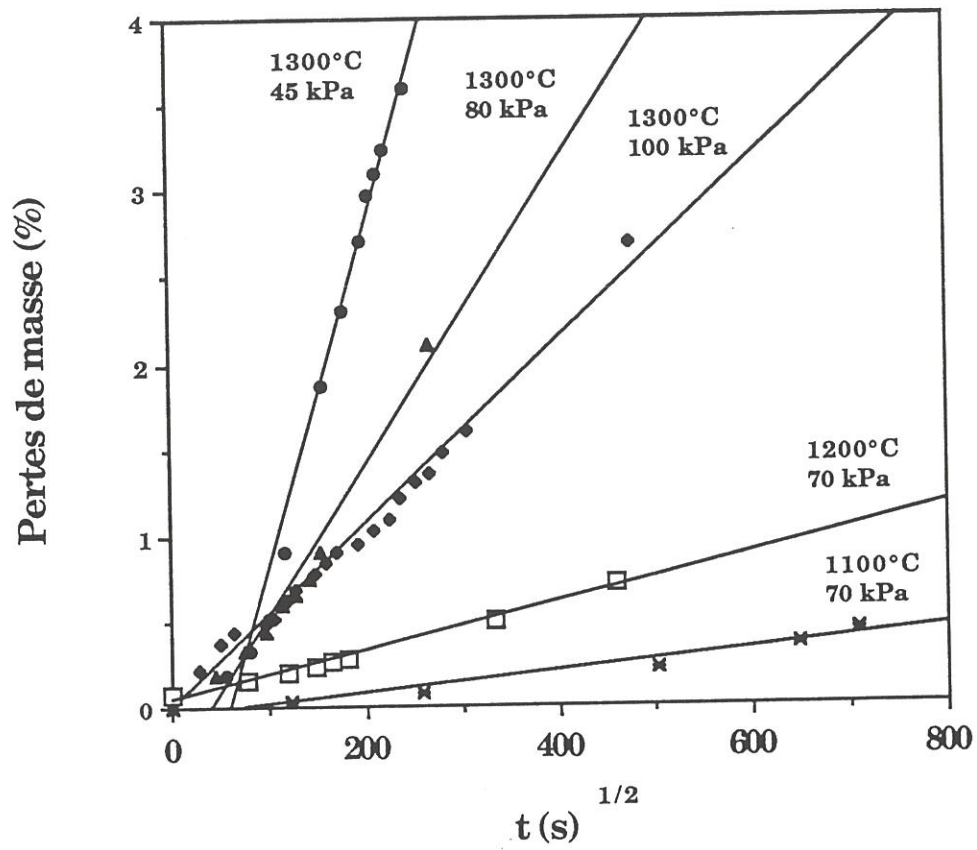


Fig. 4: Pertes de masse en fonction de la racine carrée du temps pour les composites 2D-SiC/C/SiC non revêtus et vieillis sous CO (pression partielle: 45 à 100 kPa).

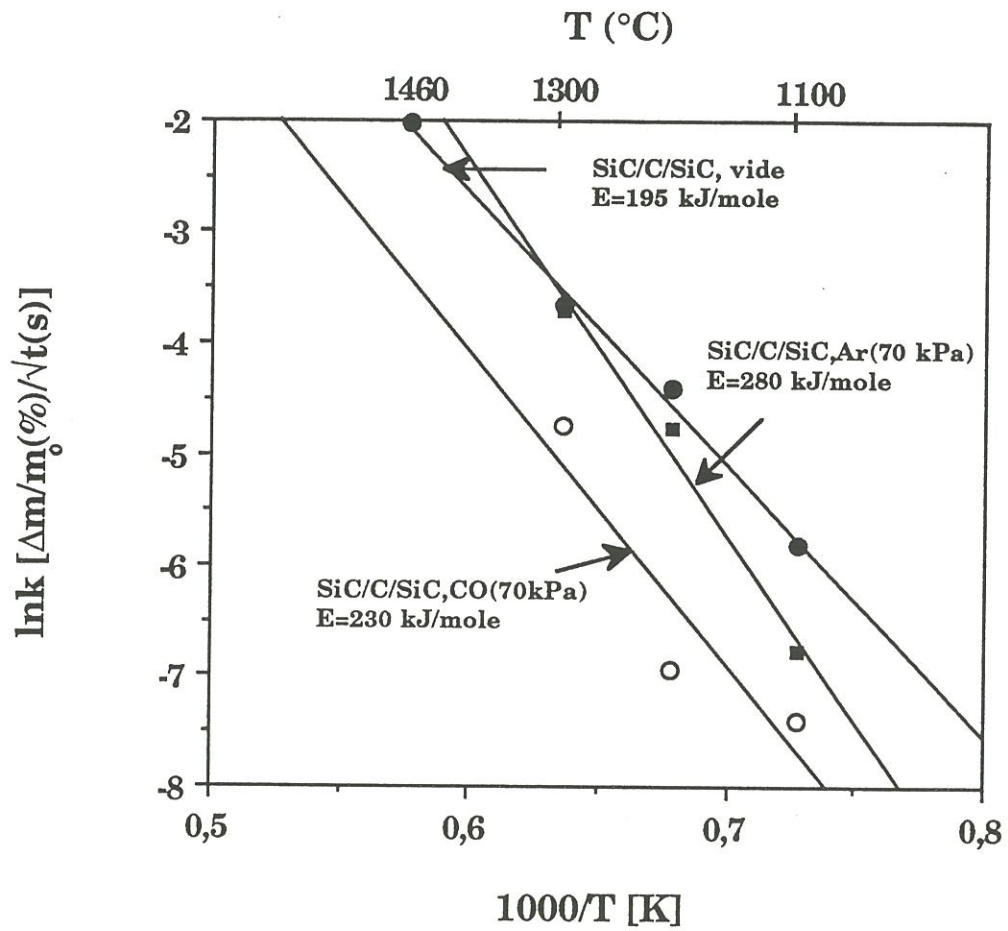


Fig. 5: Diagramme d'Arrhénus relatif aux pertes de masse pour les composites 2D-SiC/C/SiC non revêtus vieillis sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa), sous argon ou sous CO (pression partielle: 70 kPa).

kJ/mole du même ordre de grandeur que celles obtenues sous argon dans l'intervalle de température 1100-1300°C. D'autre part, le décalage de la droite obtenue sous CO par rapport à la droite relative aux vieillissements sous vide traduit un retard dans le phénomène de dégradation du matériau.

Lorsque le matériau est **confiné sous un revêtement de SiC** (i.e. épaisseur de 15 µm déposée par CVD après découpe), les pertes de masse évoluent très peu pendant plus de 100 h à 1200°C avec un maintien de $\Delta m/m_0$ à -0.15 % (fig. 3). A 1300°C, la dégradation sous vide est voisine de celle du composite non revêtu, tandis que lors d'un vieillissement sous pression statique de CO (70 kPa) la dégradation se trouve bloquée (i.e.: -0.26% au bout de 128 h) (fig. 3). Ainsi, le confinement de l'éprouvette 2D-SiC/C/SiC sous un revêtement de SiC est efficace jusqu'à 1200°C. A partir de 1300°C, le seal-coat n'est plus étanche aux échanges gazeux entre le matériau et l'atmosphère de vieillissement.

Une exploitation des variations de masse sous CO peut être envisagée par l'équation d'Avrami-Erofeev, afin de déterminer le type de processus de croissance des grains de SiC de la fibre, au sein du composite [Shimoo,1992; Rollett,1989]. L'équation d'Avrami Erofeev est définie comme suit:

$$-\ln(1-X) = k.t^n \quad (1)$$

où X traduit le stade de décomposition de la fibre :

$$X = \Delta m/m(t) / \Delta m/m(\max), \quad (2)$$

et n est une constante égale à 0.5 - 4 suivant le type de mécanisme réactionnel et la nature de la croissance cristalline mis en jeu. En prenant le logarithme des deux membres de l'équation (1), on obtient:

$$\ln[- \ln(1-X)] = \ln k + n.tnt \quad (3)$$

La figure 6 montre les résultats obtenus à partir des données de la figure 2. Il a été vu, lors de précédentes études [Labrugère,1993], que la perte de masse maximale des composites 2D-SiC/C/SiC était voisine de 11%, ce qui correspondait à une perte de masse au niveau des fibres de l'ordre de 27 % (compte tenu de la valeur de V_f). Ce résultat est en accord avec ceux qui ont été rapportés par d'autres auteurs pour les fibres NL 200 [Labrugère,1993; Bodet,1993; Shimoo,1992]. Ainsi X a pu être calculé en prenant $\Delta m/m(\max)$ égal à 11%. La valeur de n est comprise entre 0.5 et 1 pour tous les vieillissements effectués sous atmosphère de CO (fig. 6), de même que pour le vieillissement sous vide à 1300°C.

3.2. Analyse chimique et microstructurale

3.2.1. Environnement CO

Les observations par MET de la zone interfaciale fibre/matrice des échantillons vieillis sous **atmosphère de CO** (pression partielle de 45 à 100 kPa, Tableaux 1 et 2) montrent que **l'interphase de pyrocarbone est intacte** quelle que soit la température de traitement jusqu'à 1300°C, que le matériau soit confiné sous un revêtement de SiC ou non (fig. 7,8,9,10). Les 20 premiers nm de l'interphase anisotrope de carbone, originellement en contact avec la fibre, ne sont pas modifiés mais sont le lieu privilégié de décohésions fibre/matrice après traction.

Pour le composite non revêtu, à 1200°C, la surface de la fibre présente une **accumulation d'oxygène sur environ 40 nm** identifiée par SEA (fig. 11) et par

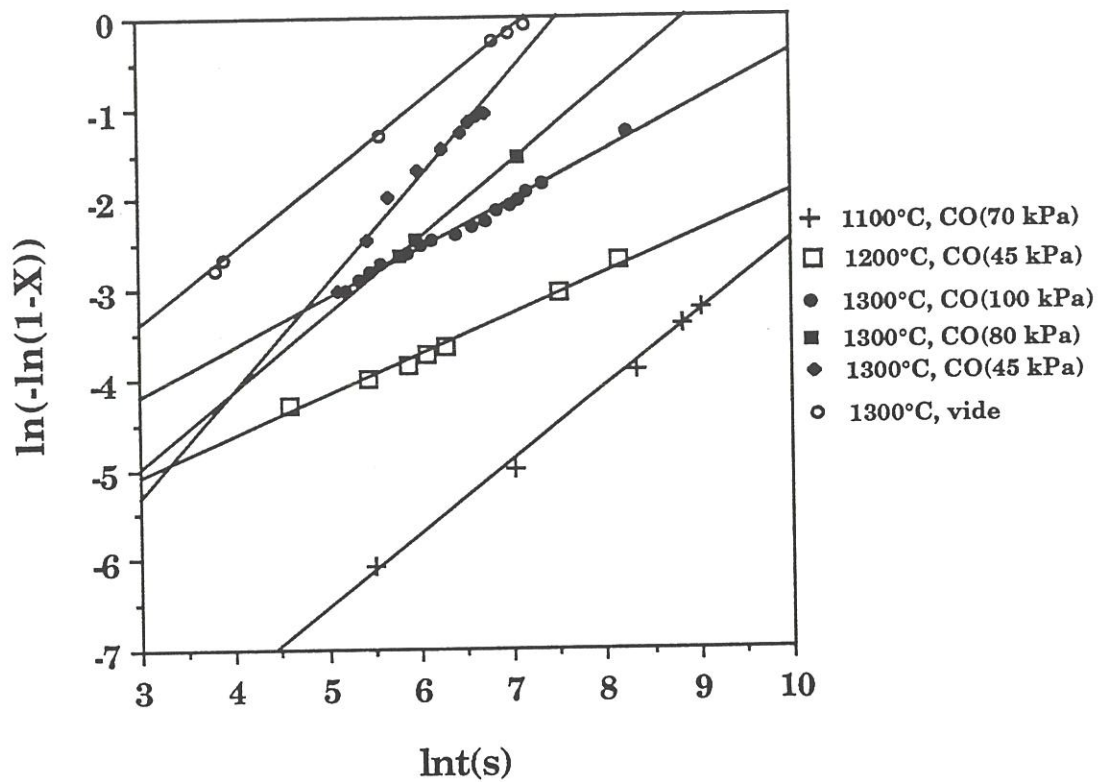


Fig. 6: Exploitation de la perte de masse des composites 2D-SiC/C/SiC non revêtus vieillis sous CO entre 1100 et 1300°C (fig. 2) à partir du modèle d'Avrami-Erofeev.

Nature du vieillissement	n
1100°C, CO(70 kPa)	0.81
1200°C, CO(45 kPa)	0.45
1300°C, CO(45 kPa)	1.17
1300°C, CO(80 kPa)	0.84
1300°C, CO(100 kPa)	0.54
1300°C, vide (2.10^{-3} Pa)	0.81

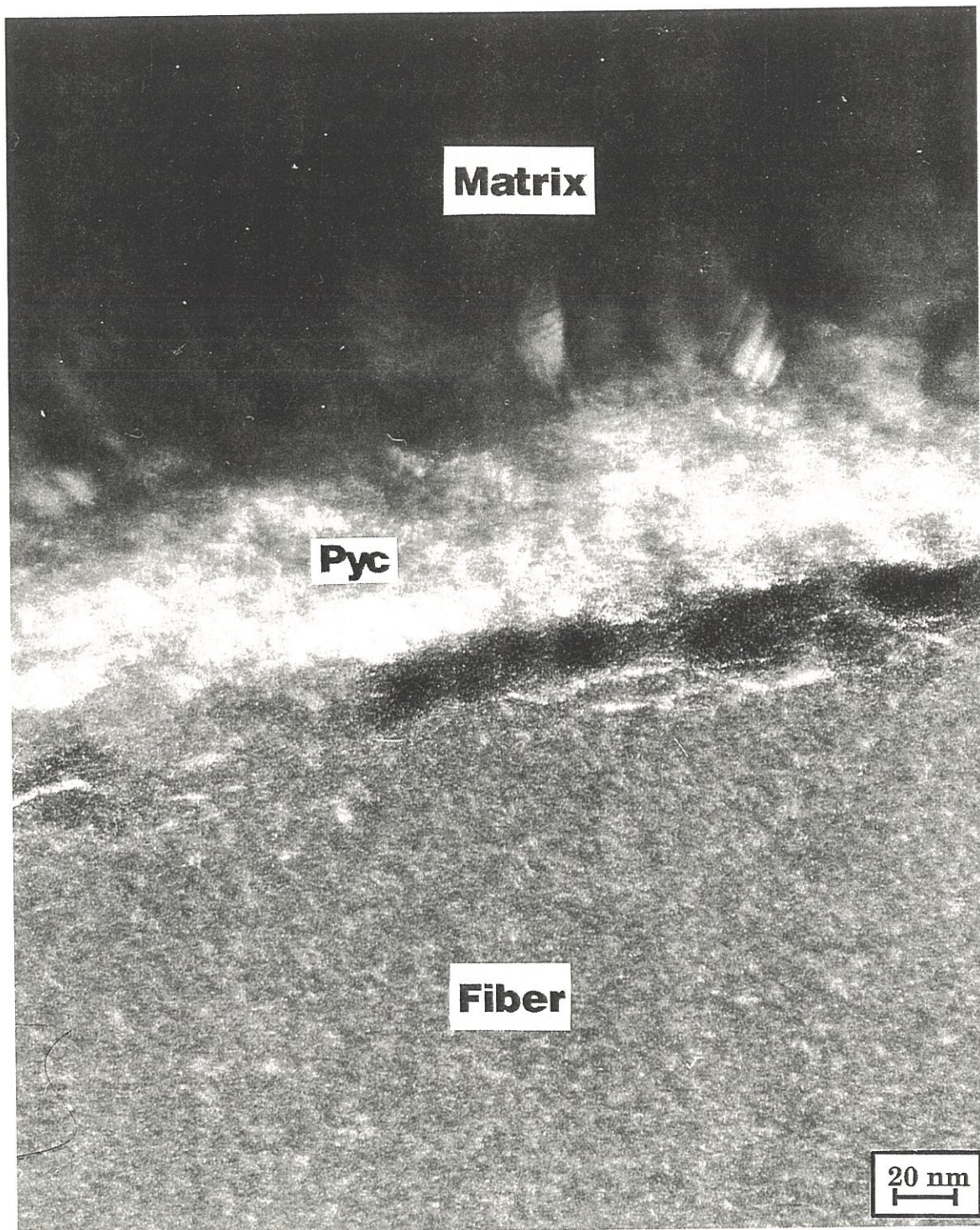


Fig. 7: Image MET en fond noir (C_{002}) de la zone interfaciale fibre/PyC/matrice dans le composite 2D-SiC/C/SiC non revêtu vieilli pendant 64 h à 1200°C sous CO (pression partielle: 70 kPa).

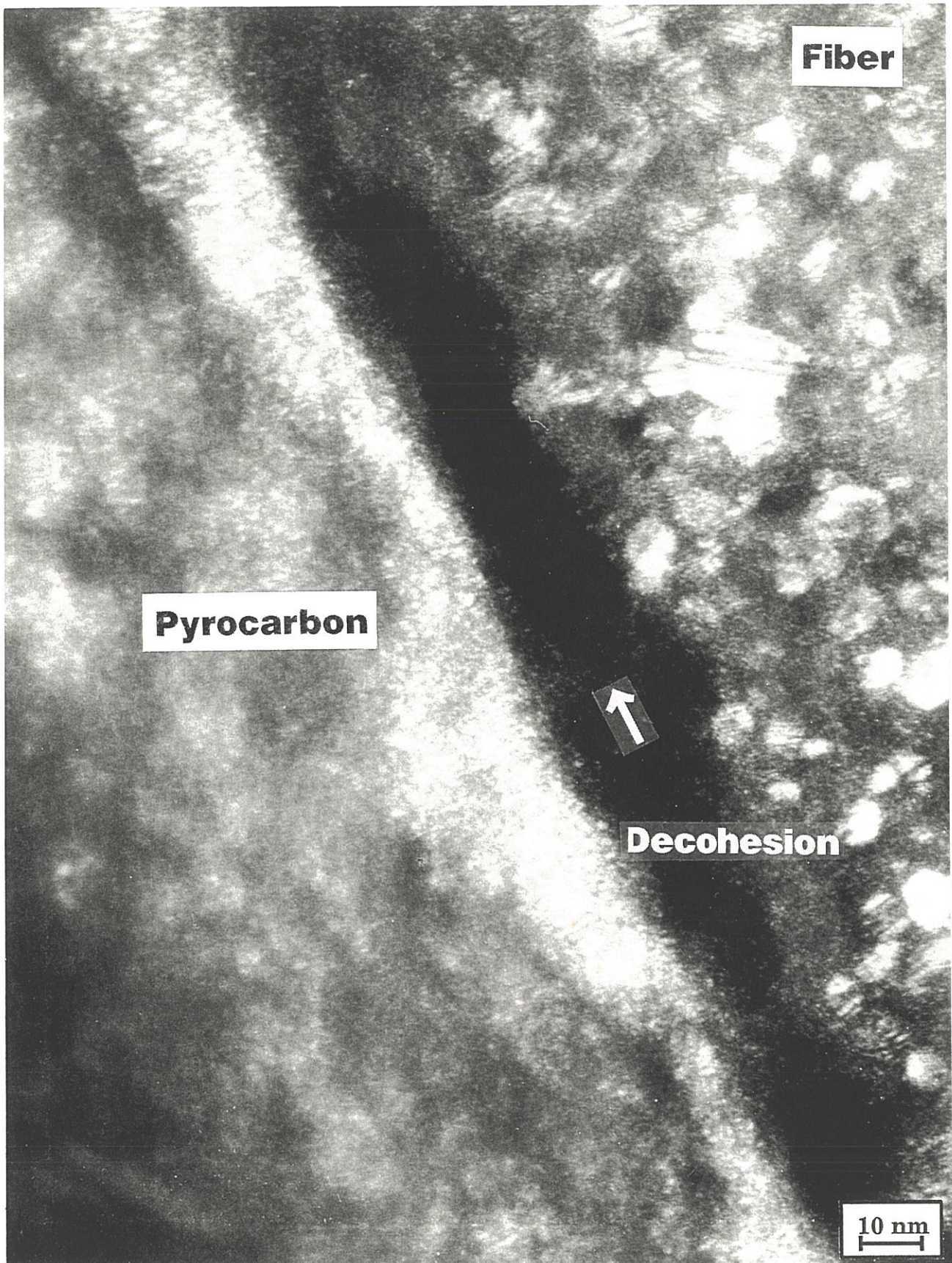


Fig. 8: Image MET en fond noir (C_{002} et SiC_{111}) de la zone interfaciale fibre/PyC/matrice dans le composite 2D-SiC/C/SiC non revêtu vieilli pendant 63 h à 1300°C sous CO (pression partielle: 100 kPa).

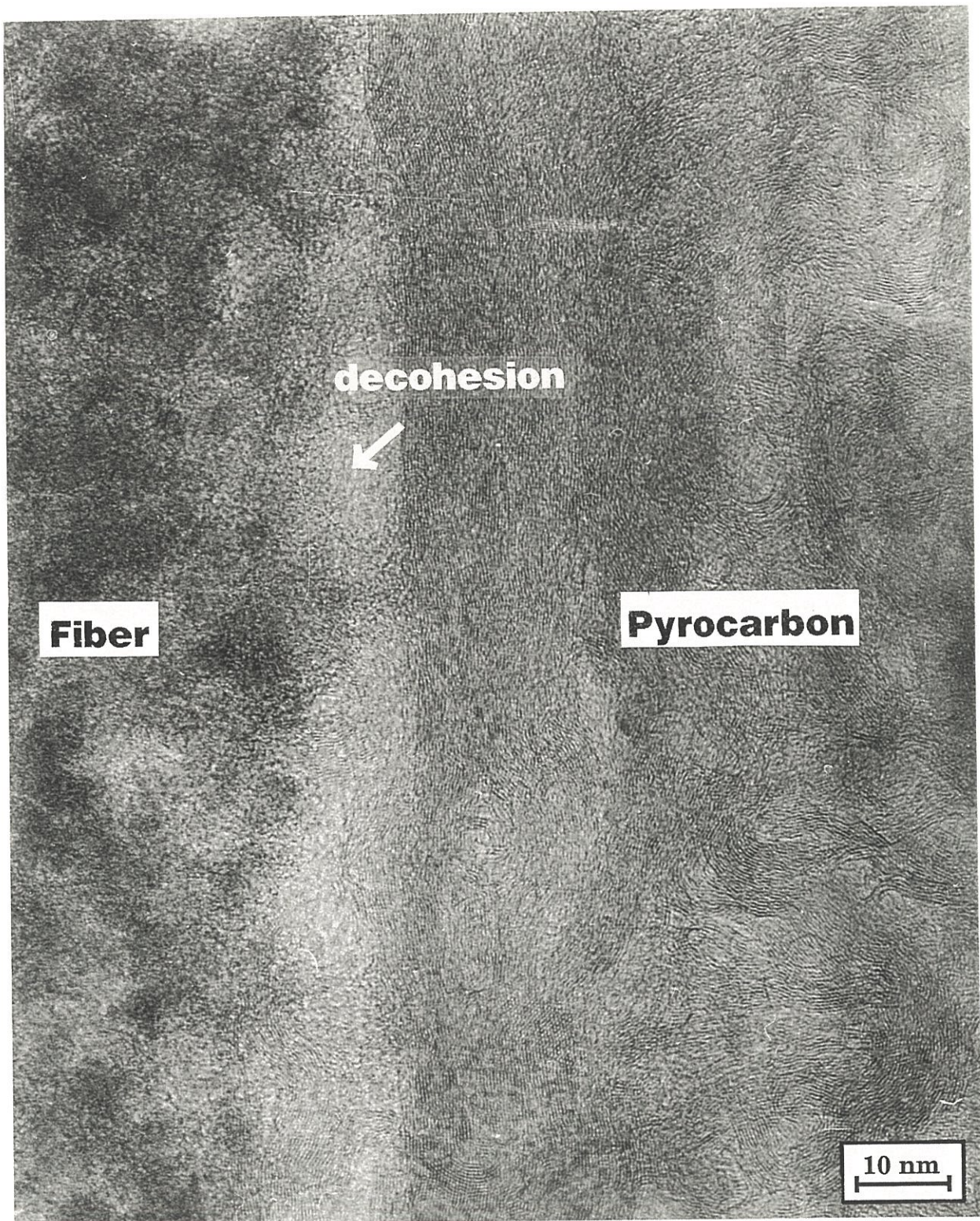


Fig. 9: Image MET en franges de réseau de la zone interfaciale fibre/PyC/matrice dans le composite 2D-SiC/C/SiC non revêtu vieilli pendant 21 h à 1300°C sous CO (pression partielle: 45 kPa).

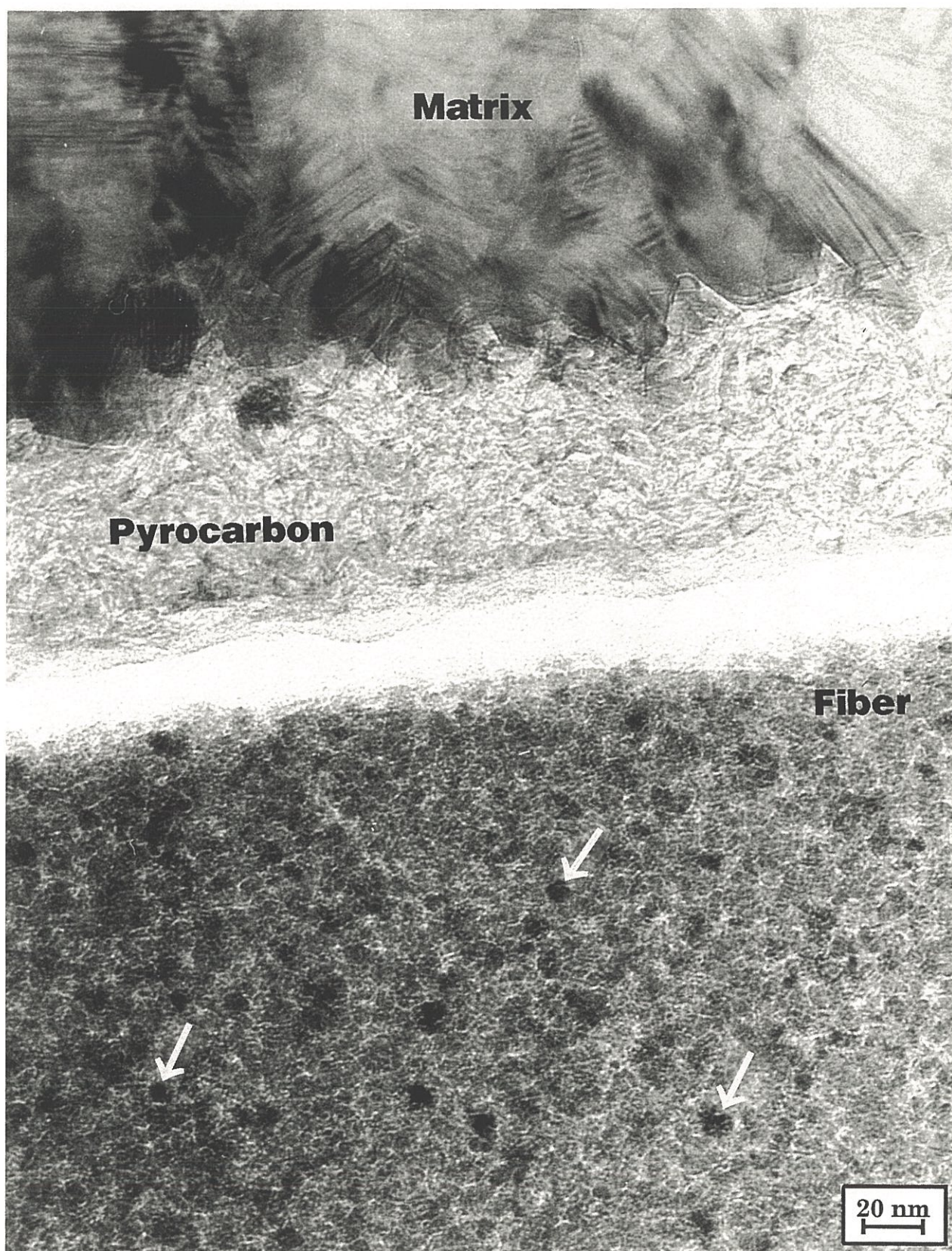


Fig. 10a: Image MET en fond clair de la zone interfaciale fibre/PyC/matrice dans le composite 2D-SiC/C/SiC revêtu d'un seal-coat de SiC, vieilli pendant 128 h à 1300°C sous CO (pression partielle: 70 kPa). (Les flèches montrent des grains de SiC dans la fibre).

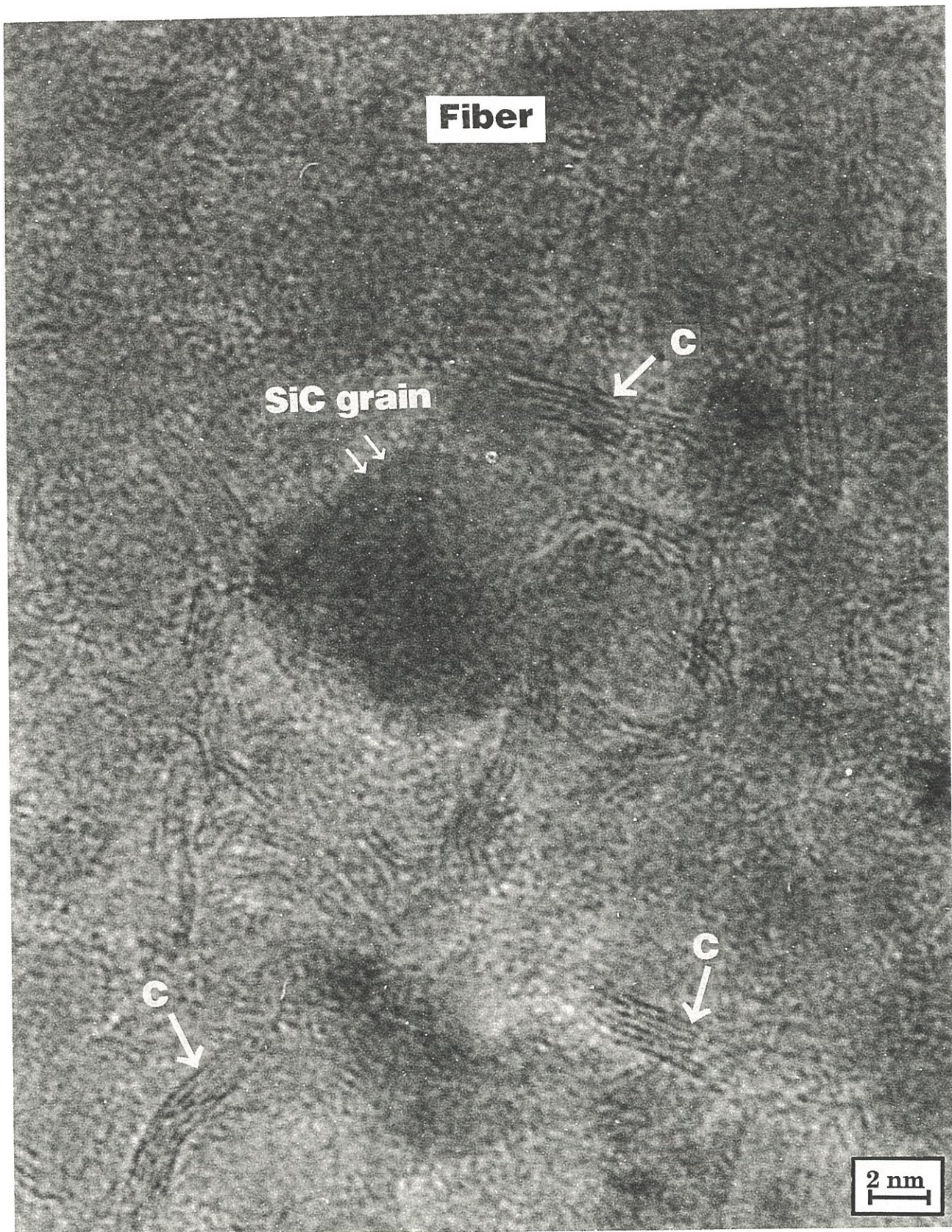


Fig. 10b: Image MET en franges de réseau de la surface de la fibre (0.5-1 μm) dans le composite 2D-SiC/C/SiC revêtu d'un seal-coat de SiC et vieilli pendant 128 h à 1300°C sous CO (pression partielle: 70 kPa). (Les flèches simples localisent des USB de C, les flèches doubles des grains de SiC dans la fibre).

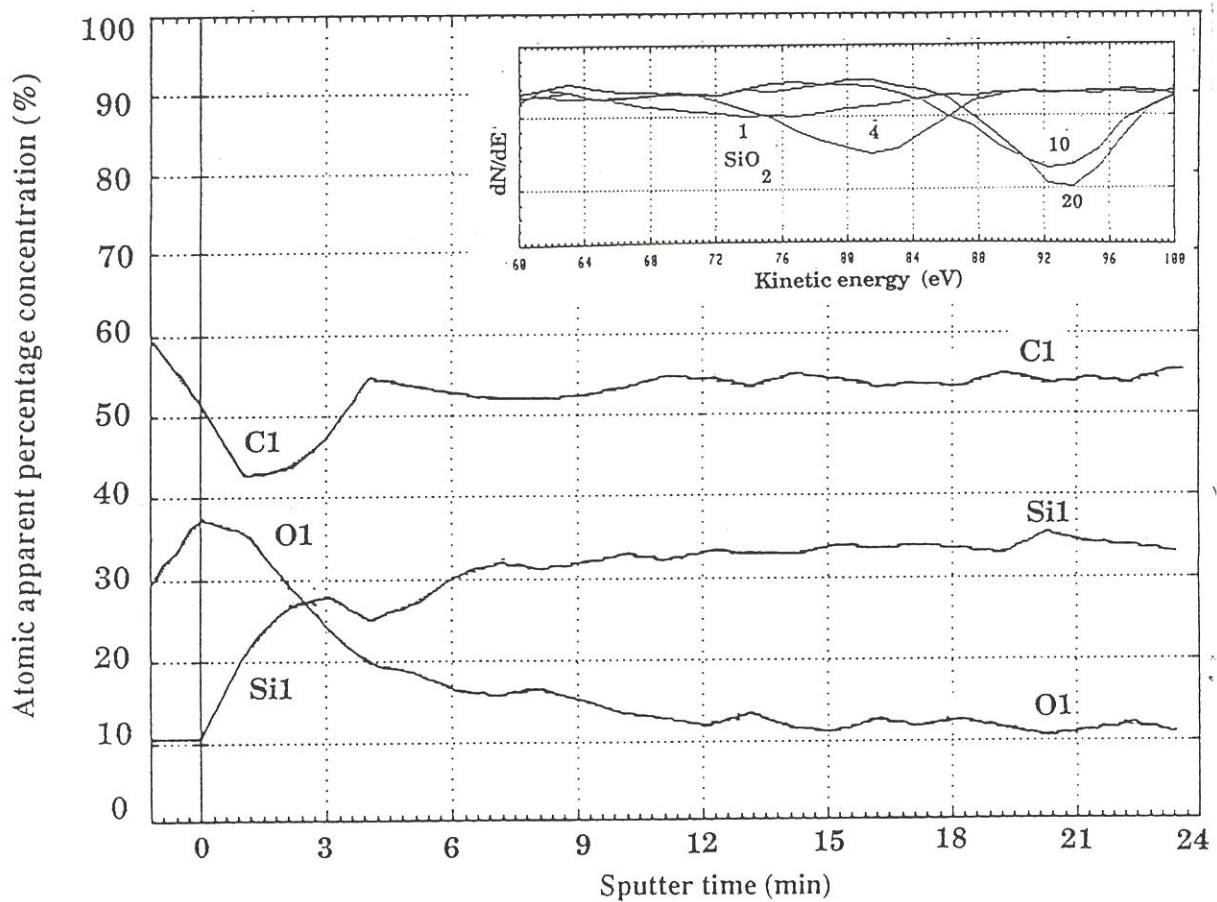


Fig. 11: Analyse par SEA sur une fibre déchaussée du composite 2D-SiC/C/SiC non revêtu vieilli pendant 58 h à 1200°C sous CO (pression partielle: 45 kPa): profil de concentration en profondeur suivant une direction perpendiculaire à la surface de la fibre avec une vitesse de décapage apparente de 80 A/min (référence Ta₂O₅). En encart: évolution de la transition Si LVV en fonction du temps de décapage (1, 4, 10, 20 minutes).

PEELS (Tableau 3). La composition de cette zone peut être très riche en oxygène et former un mélange intime **silice-carbone**. Le rapport C/Si dans le premier micron en surface de fibre est semblable à celui de la référence [Labrugère,1993]. Le coeur de la fibre analysé par EPMA montre par ailleurs une composition chimique homogène, peu différente de celle de la fibre du matériau témoin mais présentant un rapport C/Si nettement plus faible que la référence (Tableau 4). Les grains de SiC dans la fibre ont peu évolué (4-5 nm) pour des pertes de masse stabilisées à 0.8 % après plus de 60 heures de traitement.

A 1300°C, et pour des pertes de masse supérieures à 2%, les profils SEA en profondeur de fibre montrent une **chute significative du taux d'oxygène** dès les tout premiers nanomètres de surface. Les grains de SiC ont grossi dans la fibre mais dans une proportion moindre que pour les vieillissements sous vide à perte de masse identique (fig. 12) [Labrugère,1993]. Ainsi les tailles enregistrées pour une perte de masse de 4%, relative à un traitement sous une pression partielle de 45 kPa de CO pendant 21 h sont de l'ordre de 9 nm (supérieures à 20 nm sous vide). Des tailles de 7-9 nm caractérisent également les grains de SiC des fibres du composite vieilli sous une pression de 100 kPa de CO, atteignant 3% de perte de masse au bout de 63 h. D'autre part, la composition chimique des fibres dans ces deux matériaux est du même type, respectivement 33 % at. pour Si, 60 % at. pour C et 7 % at. pour O (Tableau 4). Les variations de masse sont donc associées à un départ d'oxygène, comme pour les traitements sous vide, mais dans des conditions différentes [Labrugère,1993].

Le matériau revêtu d'un seal-coat de SiC et vieilli à 1300°C sous une pression externe de 70 kPa de CO présente des grains de SiC dans la fibre atteignant en moyenne 8 nm malgré une perte de masse quasiment nulle (i.e. -0.26%) au

	O/Si	C/Si
1200°C, 64h, CO (70kPa)		
surface de la fibre	0.59	1
à 30 nm du bord	0.47	1.2
à 200 nm du bord	0.42	1.4
à 6 mm du bord	0.36	≈1
1200°C, 78h, vide		
extrême surface	1.18	2.5
surface de la fibre	0.4	≈1
220 nm du bord	0.34	≈1
410 nm du bord	0.26	≈1

Tableau 3: Rapports atomiques O/Si et C/Si résultant d'analyses PEELS sur lames minces de composites 2D-SiC/C/SiC vieilliss sous CO (pression partielle: 70 kPa) (sans seal-coat SiC) ou sous vide (avec seal-coat SiC).

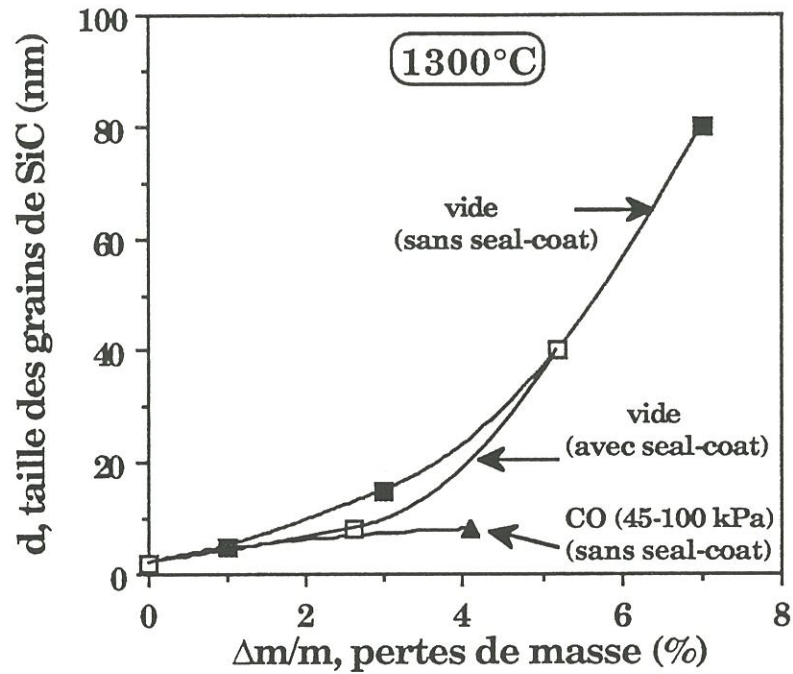


Fig. 12: Corrélation entre la perte de masse du composite 2D-SiC/C/SiC vieilli à 1300°C sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa) ou sous CO (pression partielle: 45-100 kPa) et la taille moyenne des grains de SiC dans la fibre correspondante.

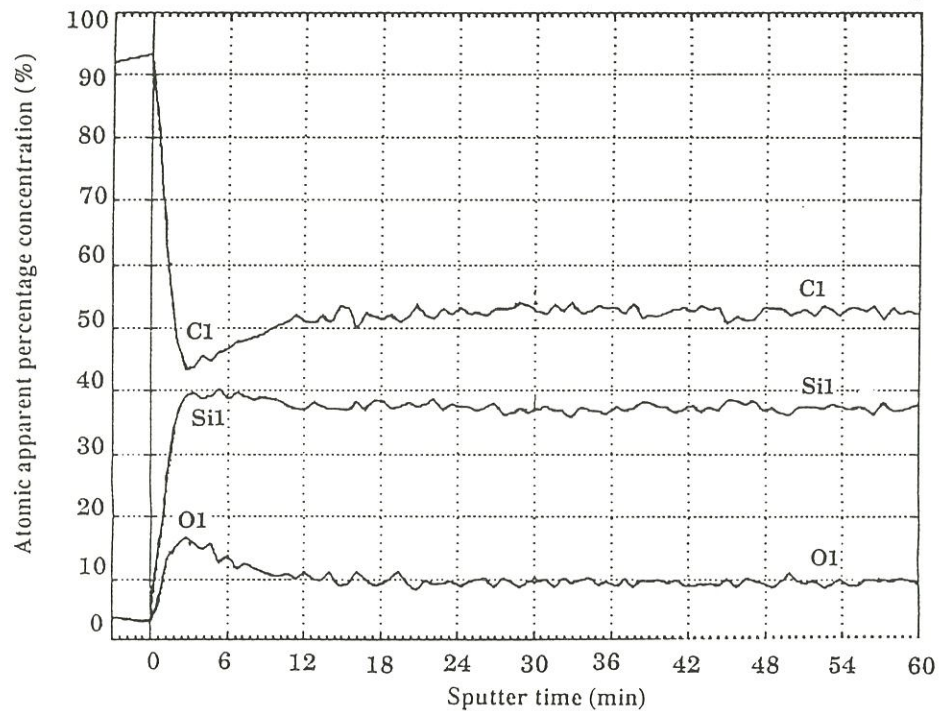


Fig. 13: Profil SEA de concentration en profondeur obtenu sur une fibre décaussée du composite 2D-SiC/C/SiC revêtu d'un seal-coat de SiC et vieilli pendant 128 h à 1300°C sous CO (pression partielle: 70 kPa). Vitesse apparente de décapage: 80 Å/min (référence Ta_2O_5).

Echantillon	$\Delta m/m(\%)$	% Atomique			C/Si
		Si	C	O	
référence	0	35	48	17	1.37
CO (70 kPa) 1200°C,64h	-0.83	38.5	43	18.5	1.12
CO (45 kPa) 1300°C,21h	-4.1	33	60	7	1.82
CO (100 kPa) 1300°C,63h	-2.85	35	58	7	1.66

(a)

Echantillon	$\Delta m/m(\%)$	% Atomique			C/Si
		Si	C	O	
référence	0	35	48	17	1.37
vide (6.10^{-2} Pa) 1200°C,78h	-0.15	37	45	18	1.22
vide (6.10^{-2} Pa) 1300°C,17h	-2.6	39	53	8	1.36
CO (70 kPa) 1300°C,128h	-0.26	40	44	16	1.10

(b)

Tableau 4: Analyse de la composition chimique de la fibre par EPMA: (a) dans un composite 2D-SiC/C/SiC non revêtu vieilli sous CO ou (b) dans un composite 2D-SiC/C/SiC revêtu d'un seal-coat de SiC et vieilli sous vide ou sous CO. Erreur (at. %) ≤ 1 %.

bout de 128 h (fig. 10a). Les USB de carbone libre apparaissent interconnectées dans les clichés MET réalisés sur le premier micron en surface de fibre, qui subsiste après amincissement ionique de la lame mince (fig. 10b). La composition chimique en coeur de fibre a légèrement évolué, probablement par diffusion des atomes de carbone (Tableau 4); l'extrême surface de fibre présente sur 50 nm environ une **couche plus riche en oxygène qu'à coeur de fibre** (fig. 13).

On note par ailleurs une absence de modification de la composition chimique de la matrice dans tous les matériaux vieillissés sous CO.

3.2.2. Composites revêtus d'un seal-coat de SiC

Les éprouvettes revêtues de SiC et vieillies sous vide pendant plus de 100 heures à **1200°C** conservent leur interphase de pyrocarbone intacte à cette température (fig. 14). Une **couche interfaciale composée d'un mélange silice-carbone** est systématiquement détectée par SEA à l'interface fibre/pyrocarbone ainsi que par PEELS (Tableau 3) (fig. 15). Son épaisseur augmente linéairement avec la durée du traitement, respectivement 50, 65 et 100 nm après 50, 78 et 108 h de vieillissement (fig. 16). Elle peut être observée en MET liant parfaitement la fibre au pyrocarbone (fig. 17a) ou bien être endommagée après l'essai de traction subi par l'éprouvette (fig. 14). Les grains de SiC atteignent 5 nm en moyenne dans la fibre qui présente une composition chimique quasiment inchangée (Tableau 4) pour une perte de masse stabilisée à -0.15%. Le carbone libre est bien organisé dans la fibre et forme un réseau interconnecté au voisinage des grains de SiC (fig. 17b).

Lorsque la température de vieillissement sous vide est de **1300°C**, le revêtement de SiC n'atténue que faiblement les pertes de masse du matériau et l'on

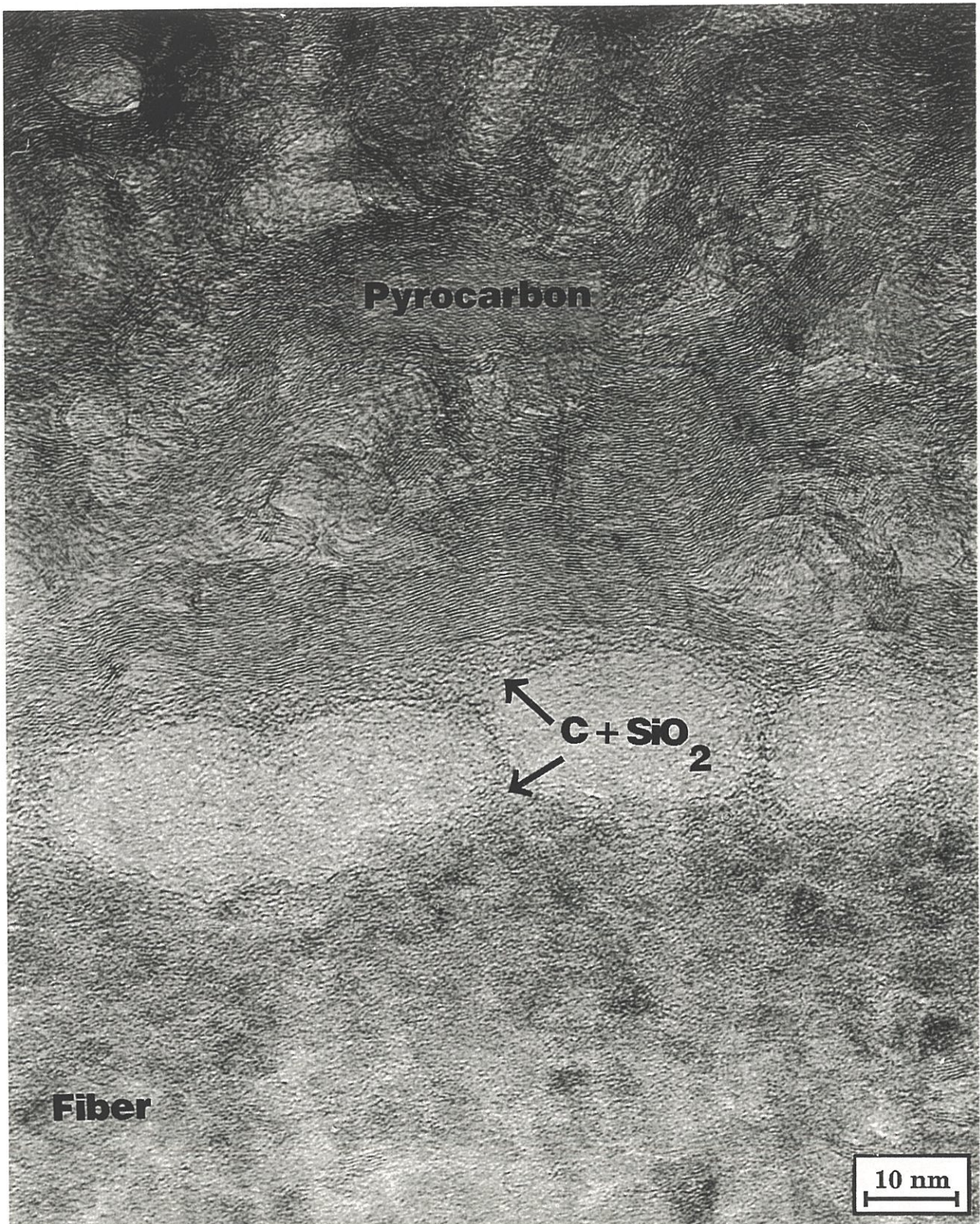


Fig. 14: Image MET en franges de réseau de la zone interfaciale fibre/PyC/matrice dans le composite 2D-SiC/C/SiC revêtu d'un seal-coat de SiC et vieilli pendant 108 h à 1200°C sous vide (pression résiduelle: $5 \cdot 10^{-4}$ Pa).

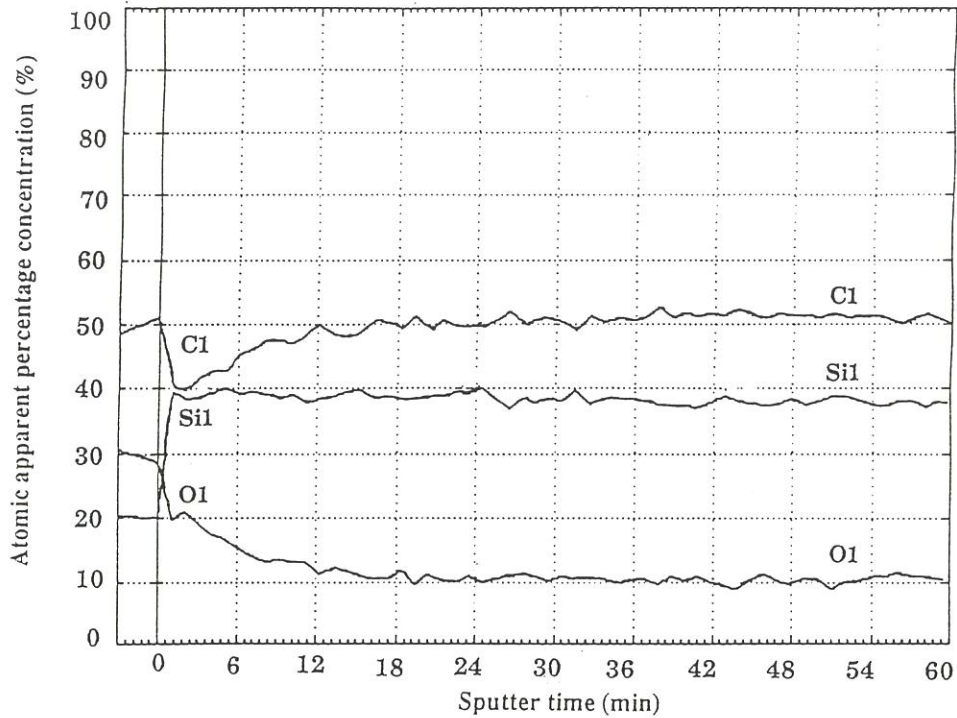


Fig. 15: Profil SEA de concentration en profondeur obtenu sur une fibre déchaussée du composite 2D-SiC/C/SiC revêtu d'un seal-coat de SiC et vieilli pendant 108 h à 1200°C sous vide (pression résiduelle: $5 \cdot 10^{-4}$ à $6 \cdot 10^{-2}$ Pa). Vitesse apparente de décapage: 80 A/min (référence Ta₂O₅).

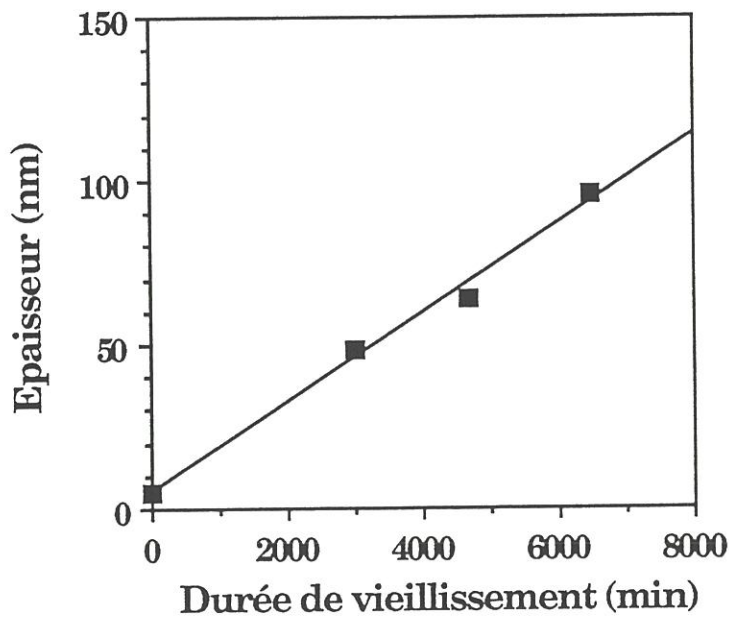


Fig. 16: Variation de l'épaisseur de la couche mixte silice-carbone croissant en surface de fibre avec la durée de vieillissement dans un composite 2D-SiC/C/SiC revêtu d'un seal-coat de SiC et vieilli à 1200°C sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa).

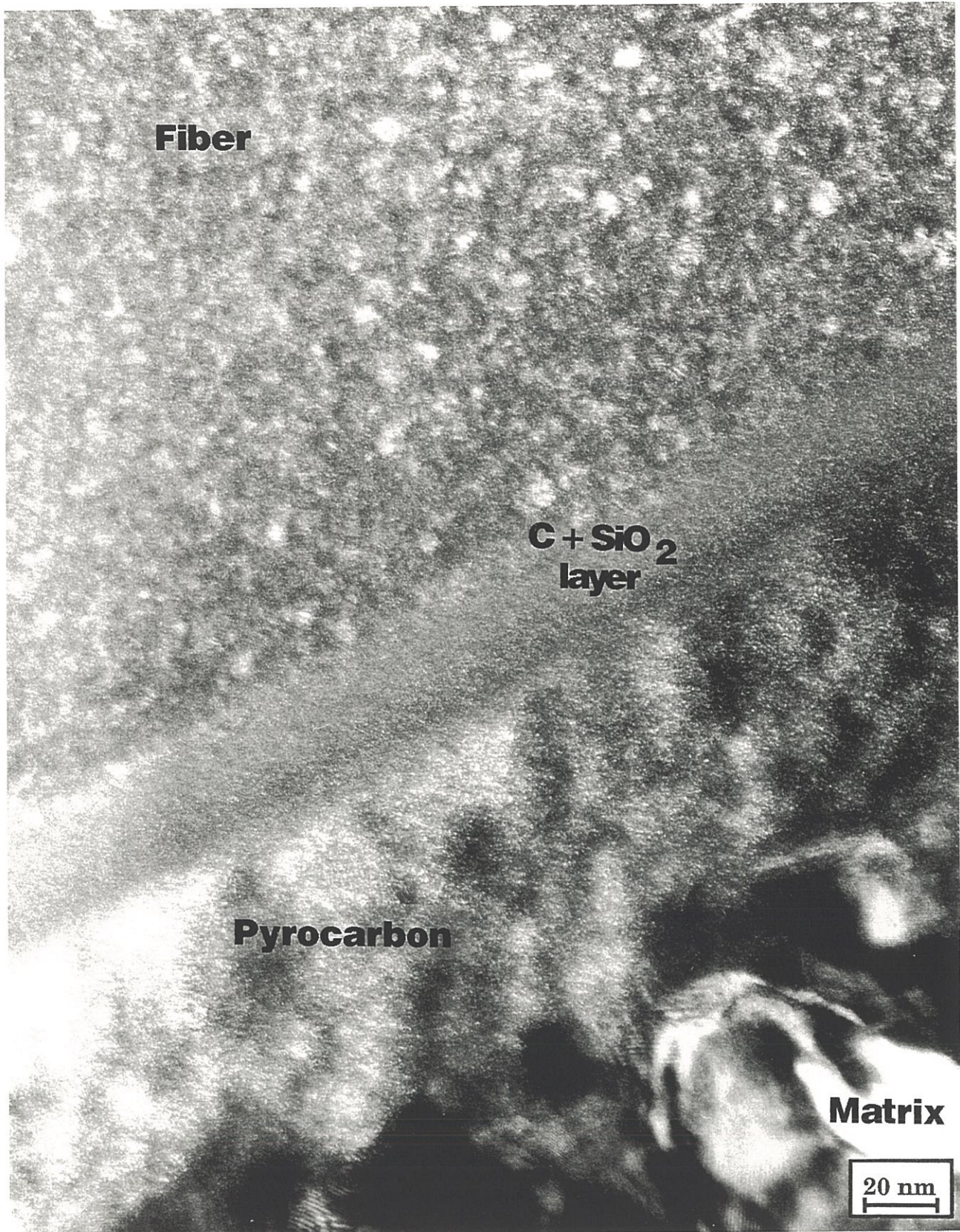


Fig. 17a: Image MET en fond noir (C_{002} et SiC_{111}) de la zone interfaciale fibre/PyC/matrice dans le composite 2D-SiC/C/SiC revêtu d'un seal-coat de SiC et vieilli pendant 78 h à $1200^{\circ}C$ sous vide (pression résiduelle: $6 \cdot 10^{-2}$ Pa).

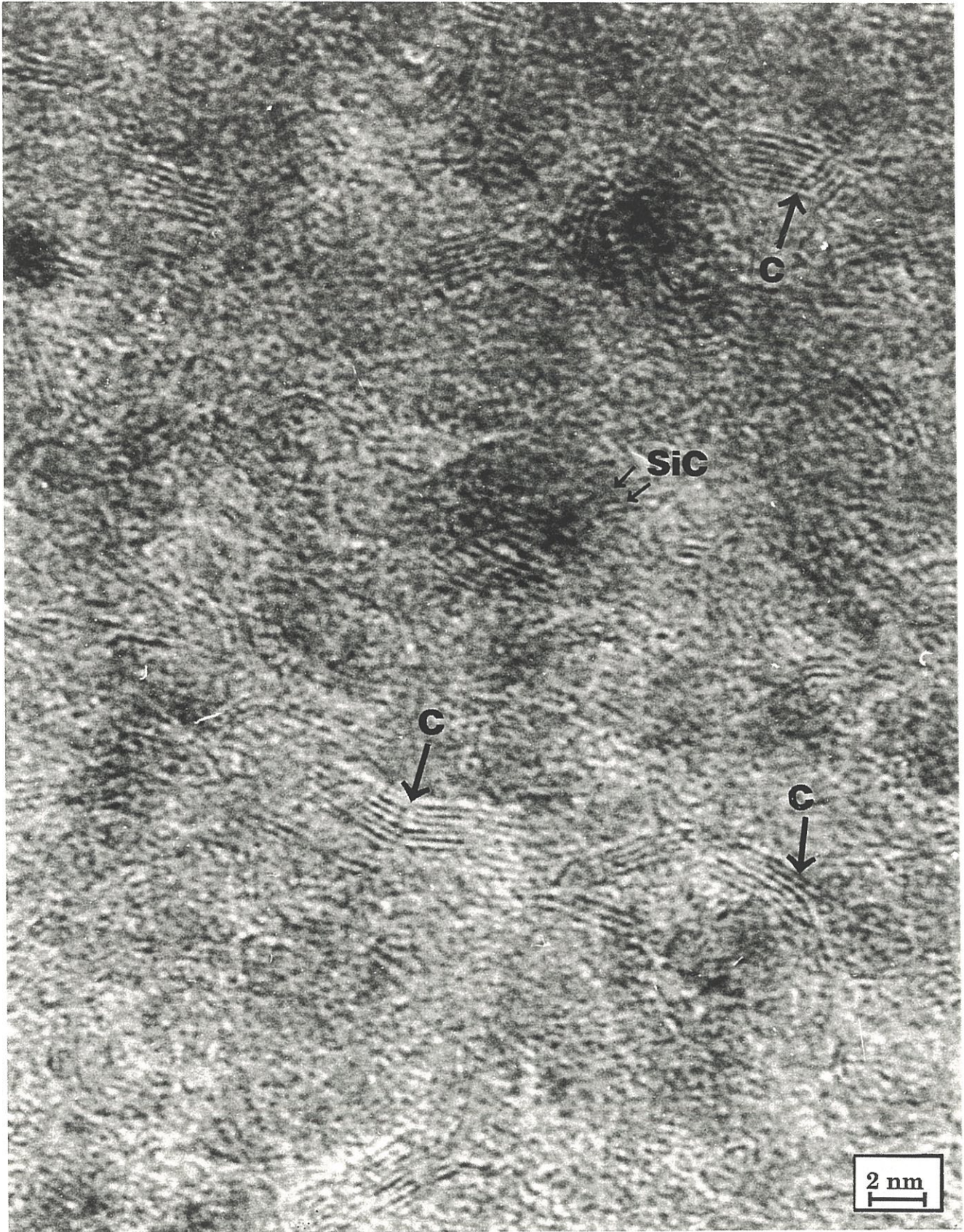


Fig. 17b: Image MET en franges de réseau de la surface de la fibre (0.5 - 1 μm) dans le composite 2D-SiC/C/SiC revêtu d'un seal-coat de SiC et vieilli pendant 78 h à 1200°C sous vide (pression résiduelle: $6 \cdot 10^{-2}$ Pa).

retrouve les mêmes étapes de dégradation de l'interphase et de la fibre que dans le composite non revêtu [Labrugère,1993] à savoir: (i) la consommation du pyrocarbone couplée à une croissance de gros grains de SiC en surface de fibre (fig. 18) sur une épaisseur de 50 à 80 nm, et (ii) la présence en extrême surface de fibre d'une couche amorphe riche en silice pour des durées de traitement plus importantes (fig. 19). De plus, l'évolution de la taille des grains de SiC dans la fibre avec la perte de masse du matériau rejoint celle obtenue dans les mêmes conditions de traitement pour le composite non revêtu (fig. 12).

3.3. Caractérisation mécanique

3.3.1. Essais de traction

Les courbes de traction enregistrées après vieillissement sur des composites 2D-SiC/C/SiC, peuvent être classées en trois familles (fig. 20a,b) :

i) les courbes dont l'allure est proche de celle du matériau de référence (avec toutefois une limite de linéarité plus faible et un allongement à rupture plus important), ii) les courbes du type "à plateau" et iii) les courbes linéaires représentatives d'un comportement fragile.

Le matériau de référence possède un endommagement localisé essentiellement autour des macropores et dans les torons transversaux [Aubard,1992]. Les fissures ne sont observables qu'après une attaque chimique car les blocs de matrice se rejoignent parfaitement lorsque la sollicitation est relâchée.

A 1100°C, le composite revêtu vieilli 24 h sous vide, se rapproche du comportement du matériau de référence (fig. 20b). Toutefois, l'observation en microscopie optique d'une coupe longitudinale de l'éprouvette (plan 1-3) montre

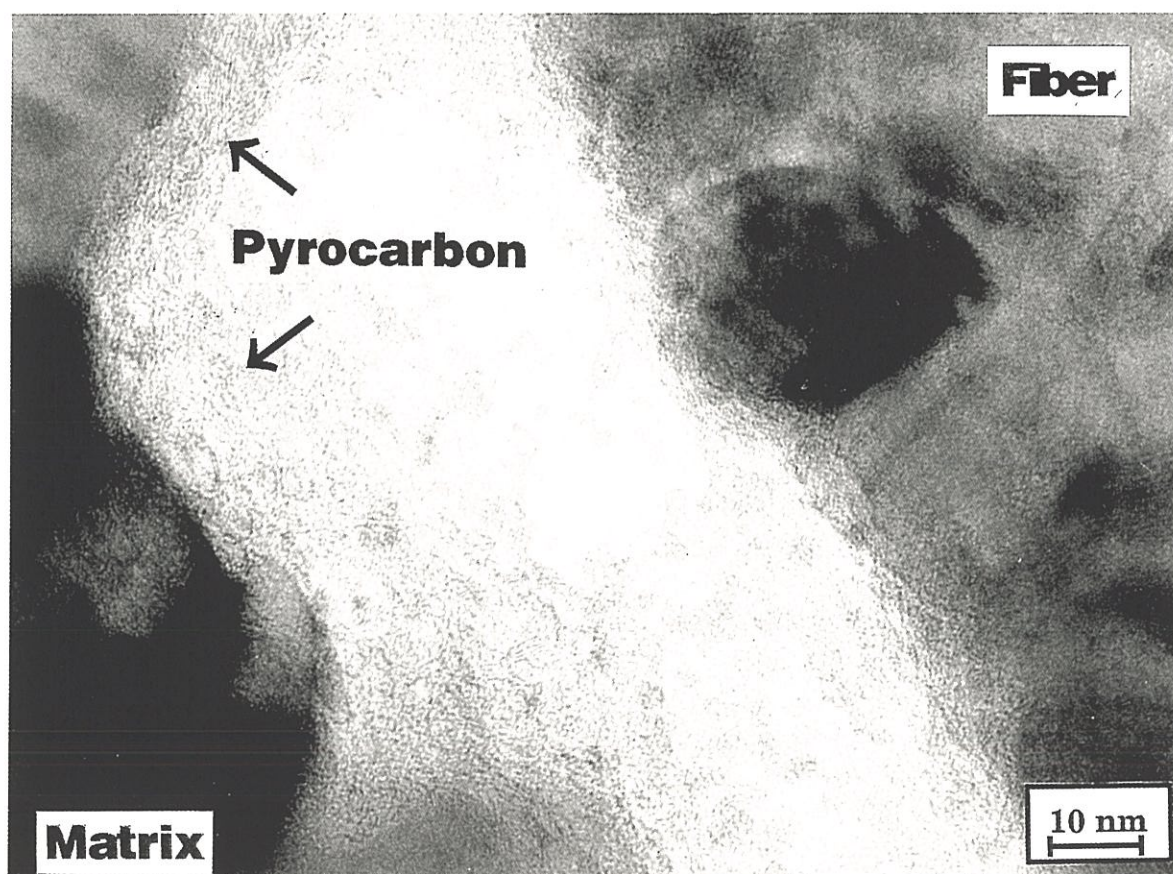
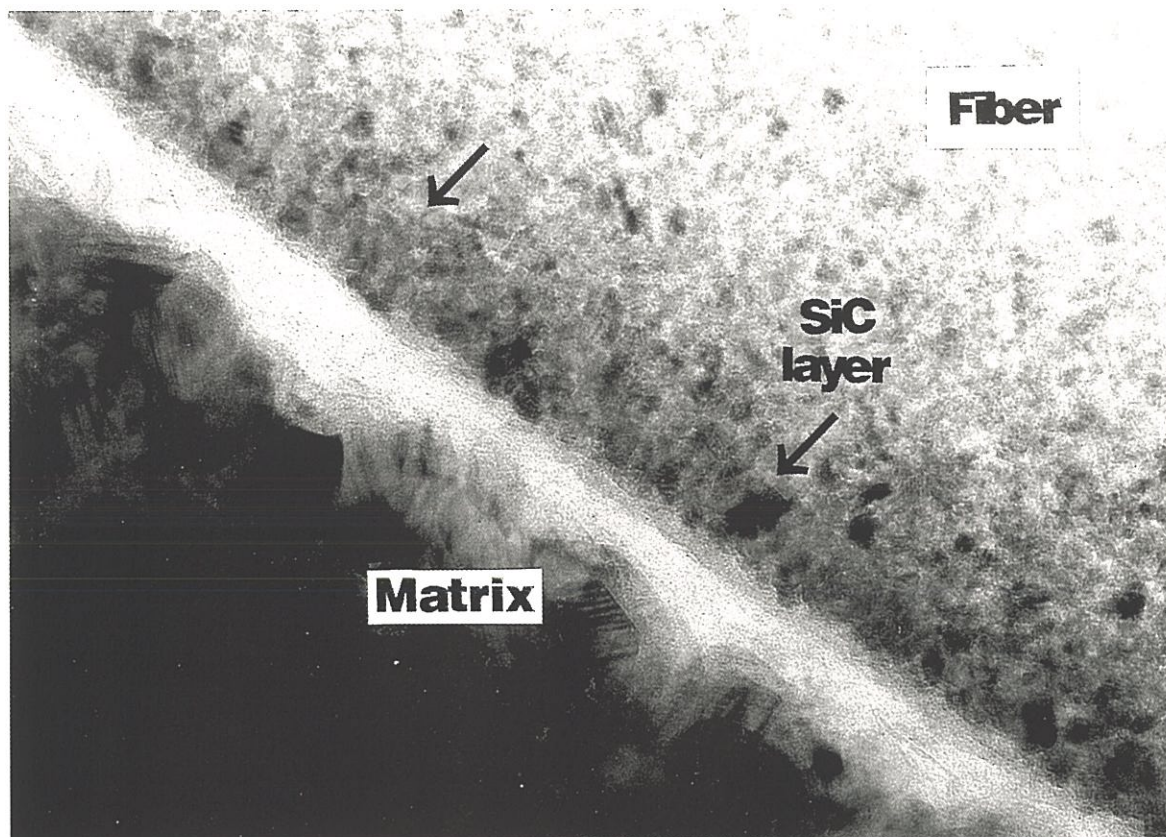


Fig. 18: Image MET en fond clair de la zone interfaciale fibre/PyC/matrice dans le composite 2D-SiC/C/SiC revêtu d'un seal-coat de SiC et vieilli pendant 17 h à 1300°C sous vide (pression résiduelle: $6 \cdot 10^{-2}$ Pa).

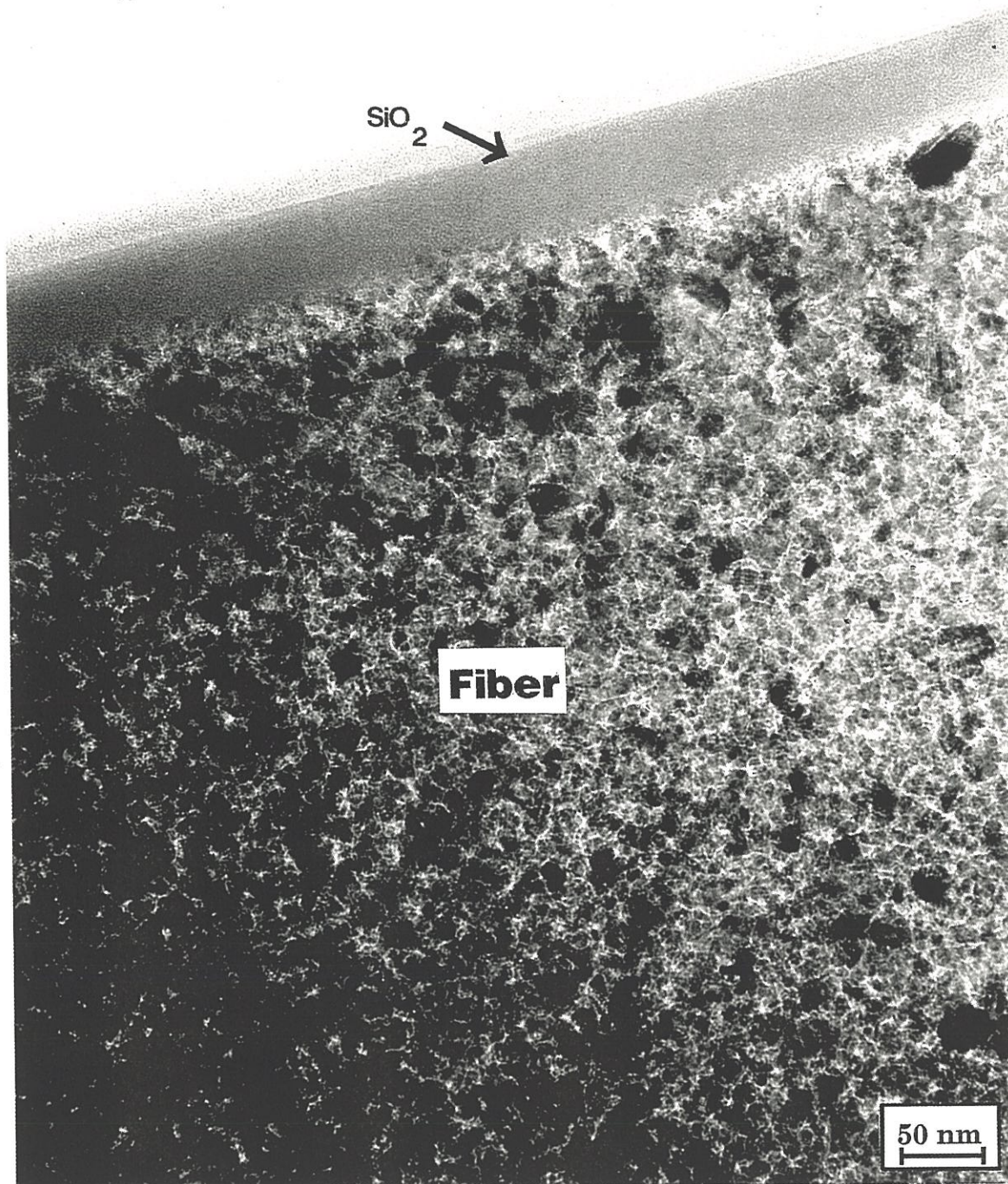


Fig. 19: Image MET en fond clair de la surface de la fibre dans le composite 2D-SiC/C/SiC revêtu d'un seal-coat de SiC et vieilli pendant 28 h à 1300°C sous vide (pression résiduelle: 1.10^{-2} Pa).

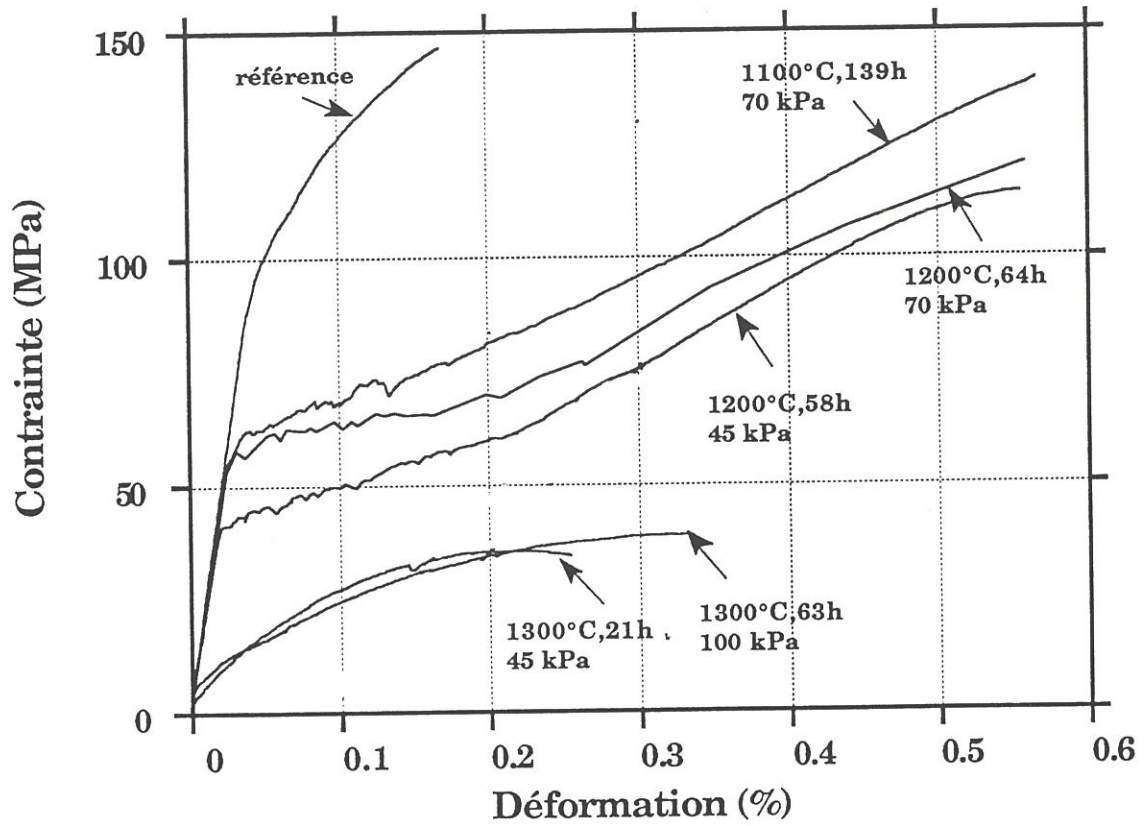


Fig. 20a: Courbes de traction à l'ambiante obtenues sur des éprouvettes de composite 2D-SiC/C/SiC non revêtues et vieilles sous pression partielle de CO (45 à 100 kPa).

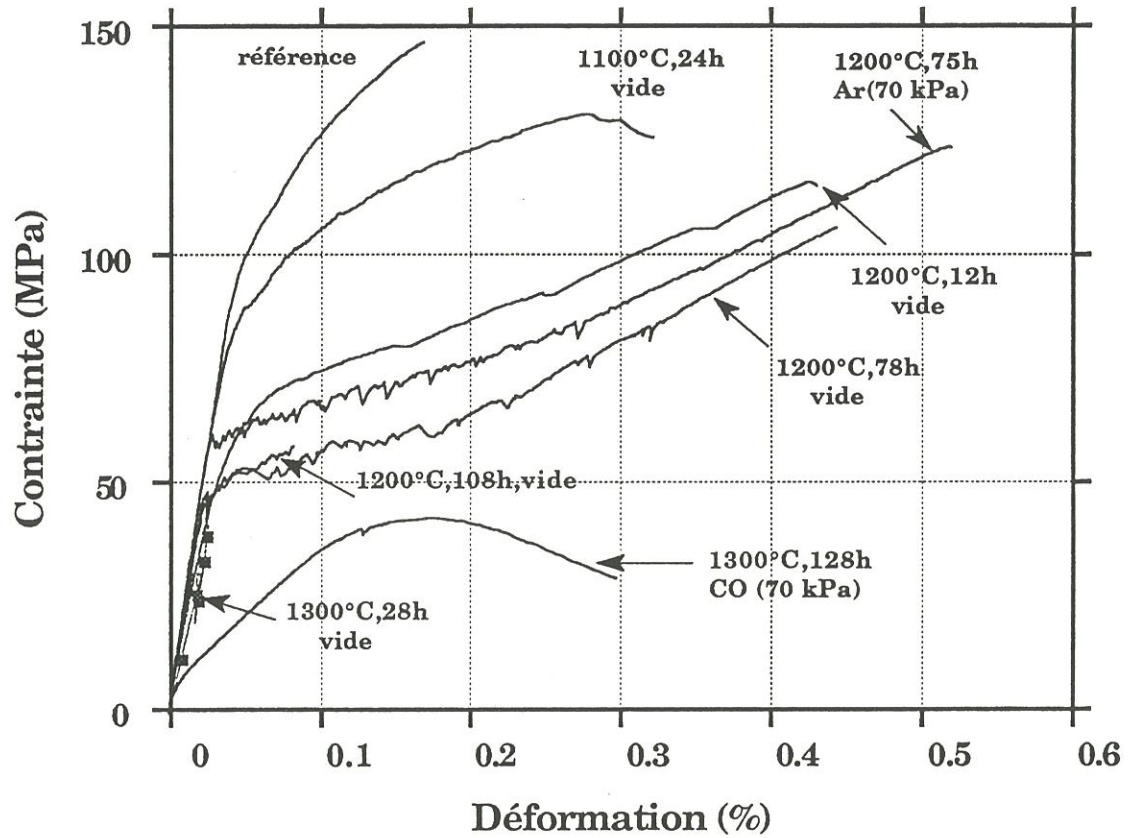


Fig. 20b: Courbes de traction à l'ambiante obtenues sur des éprouvettes de composite 2D-SiC/C/SiC revêtues d'un seal-coat de SiC et vieilles sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa), sous argon ou sous CO (pression partielle: 70 kPa).

la présence de fissures visibles avant attaque chimique. Ceci implique une légère dégradation de l'interphase qui permet une décohésion entre fibre et matrice plus importante. Cela permet aux fibres de se déformer davantage, ce qui implique un allongement à rupture du composite plus important et une ouverture résiduelle des fissures.

Les **courbes dites "à plateau"** sont enregistrées pour des traitements de longue durée à 1100°C sous CO (i.e. 139 h) de même que pour tous les types de vieillissement à 1200°C (fig. 20 a,b), pour lesquels la perte de masse du matériau reste inférieure à 0.8%. La dégradation de l'interphase est visible à travers l'endommagement: les fissures sont peu nombreuses et traversantes (fig. 21). Le pas de fissuration de 1,27 mm correspond à peu près à la distance existante entre deux macropores, par conséquent seule la première famille de fissures habituellement enregistrée dans l'endommagement des composites 2D-SiC/C/SiC a pu se développer [Aubard,1992; Guillaumat,1993]. L'ouverture des fissures témoigne d'une forte dégradation de l'interphase ceci étant très pénalisant pour le module de rigidité du matériau qui chute rapidement. La reprise de la charge est assurée par des fibres encore peu dégradées (taille des grains de SiC de 4 à 5 nm pour les vieillissements à 1200°C) jusqu'à une déformation à rupture voisine de 0.5 % (fig. 20). Dans ce cas précis, il est à noter que l'atmosphère de vieillissement a une influence non négligeable sur la dégradation des fibres avec un allongement à rupture supérieur pour les traitements sous argon et sous CO comparativement aux traitements sous vide (i.e. respectivement 0.5-0.55 % contre 0.44% pour $t = 75$ h). Les composites vieillis à 1200°C et caractérisés par des interphases silice-carbone bien marquées à l'interface fibre/pyrocarbone (fig. 11 et 15) présentent par ailleurs une limite élastique plus basse (50 MPa) (fig. 20a et 20b) par rapport aux matériaux de référence. En effet, lorsque les premières fissures s'amorcent,

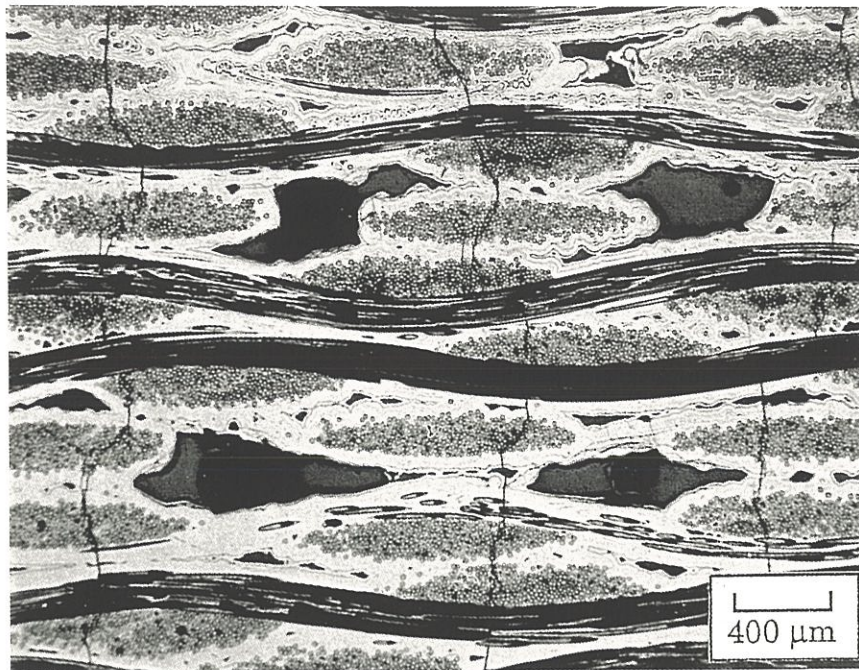


Fig. 21: Micrographie optique de l'état d'endommagement induit par un essai de traction sur une éprouvette de 2D-SiC/C/SiC revêtue d'un seal-coat de SiC et vieillie pendant 78 h à 1200°C sous vide (pression résiduelle: $6 \cdot 10^{-2}$ Pa).

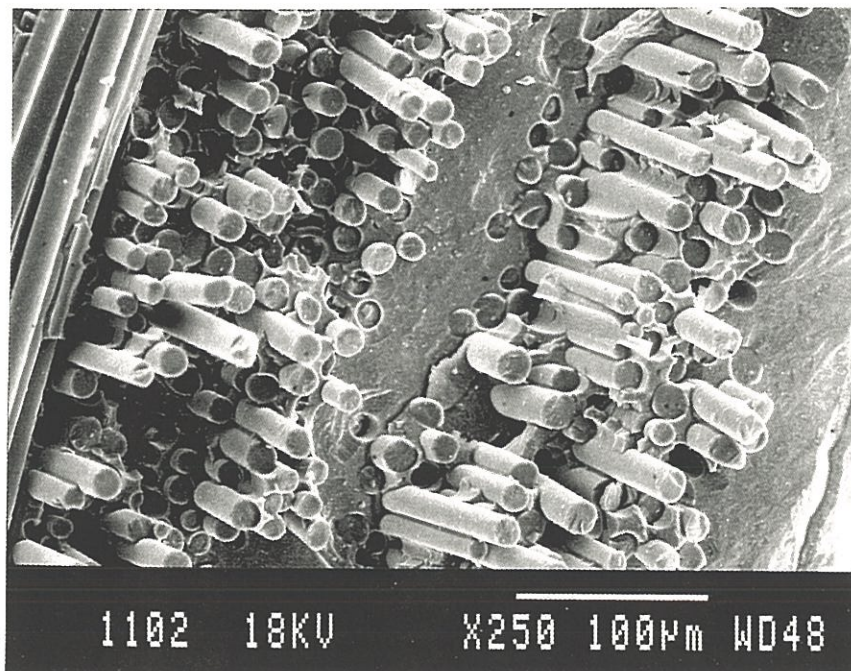


Fig. 22: Micrographie MEB du faciès de rupture de l'éprouvette 2D-SiC/C/SiC revêtue d'un seal-coat de SiC et vieillie pendant 78 h à 1200°C sous vide (pression résiduelle: $6 \cdot 10^{-2}$ Pa). Le déchaussement des fibres reste relativement limité.

elles créent des décohésions importantes qui affectent d'une façon significative le module de rigidité du composite. L'examen du faciès de rupture des éprouvettes de traction ne montre pas de déchaussement excessif des fibres (fig. 22), contrairement à ce qui est attendu pour ce type de courbe dite "à plateau" caractéristique d'un composite à interphase faible. La croissance cristalline des fibres qui s'ajoute à la détérioration de l'interphase lors des traitements à 1200°C, semble homogénéiser la répartition des défauts dans la fibre. La surcontrainte qui se développe au droit de la fissure matricielle induit alors la rupture de la fibre près du plan de cette fissure puisque celle-ci possède maintenant des caractéristiques mécaniques à rupture plus homogènes.

A 1300°C, deux types de courbes sont enregistrés suivant l'état de dégradation de l'interphase FM et de la fibre. Sous vide, le matériau présente un caractère fragile (fig. 20b). Les fibres sont fortement dégradées (taille des grains de SiC: 40 nm) et ne peuvent supporter la surcharge occasionnée par la première fissure. Il se peut même qu'aucune fissure ne se soit développée. Le module du matériau (#150 GPa) atteste l'écroulement des caractéristiques mécaniques des fibres. Quel que soit le vieillissement sous CO à 1300°C (i.e. avec une forte perte de masse lorsque le matériau est brut de découpe, ou sans perte de masse lorsque le matériau est revêtu SiC), les courbes de traction ne présentent quasiment pas de partie linéaire (fig. 20). L'endommagement du composite est instantané et est repéré en microscopie optique par quelques fissures localisées au niveau des macropores de la matrice. Le transfert de la charge est ensuite progressif jusqu'à rupture des fibres à 0.2-0.3% de déformation. L'allure de ces courbes peut être expliquée par le fait que (i) l'interphase est très dégradée (contact pyrocarbone/fibre cristallisée en grains de SiC de 8-10 nm) (fig. 8,9,10) et ne permet plus de transfert de charge et que (ii) il se produit essentiellement une **propagation de la décohésion**

fibre/pyrocarbone jusqu'à rupture des fibres à niveau de cristallisation intermédiaire.

3.3.2. Tests de push-out

Des tests de push-out ont été réalisés sur des composites revêtus de SiC caractérisés par une courbe de traction à plateau (i.e. 1200°C, 50 h sous vide) ou bien ne présentant pas de zone élastique (i.e. 1300°C, 128 h sous atmosphère de CO). La figure 23 donne les courbes types numérisées pour chacun des matériaux. Les valeurs moyennes de la force F_d de début de décohésion et de la force maximale F_c avant glissement de la fibre dans sa gaine de matrice sont répertoriées au tableau 5. On observe une sévère chute des niveaux de F_d et de F_c (quasiment identiques au demeurant) pour les deux matériaux analysés (i.e. F_d : 0.08 N contre 0.17 N pour le composite de référence). Les composites vieillissés à 1200°C présentent cependant une dispersion plus grande dans l'allure de leurs courbes, intermédiaires entre la référence et le composite vieilli à 1300°C sous CO. Ces résultats mettent en évidence un affaiblissement de la liaison fibre/matrice, déjà noté en traction par une chute de la limite élastique (i.e. σ_{elast} inférieur à 50 MPa) (Tableau 5).

4. Discussion

Les résultats précédents permettent de dégager deux cas de figure pour lesquels la dégradation thermique du composite 2D-SiC/C/SiC se trouve limitée:

(i) un vieillissement sous pression partielle de CO,

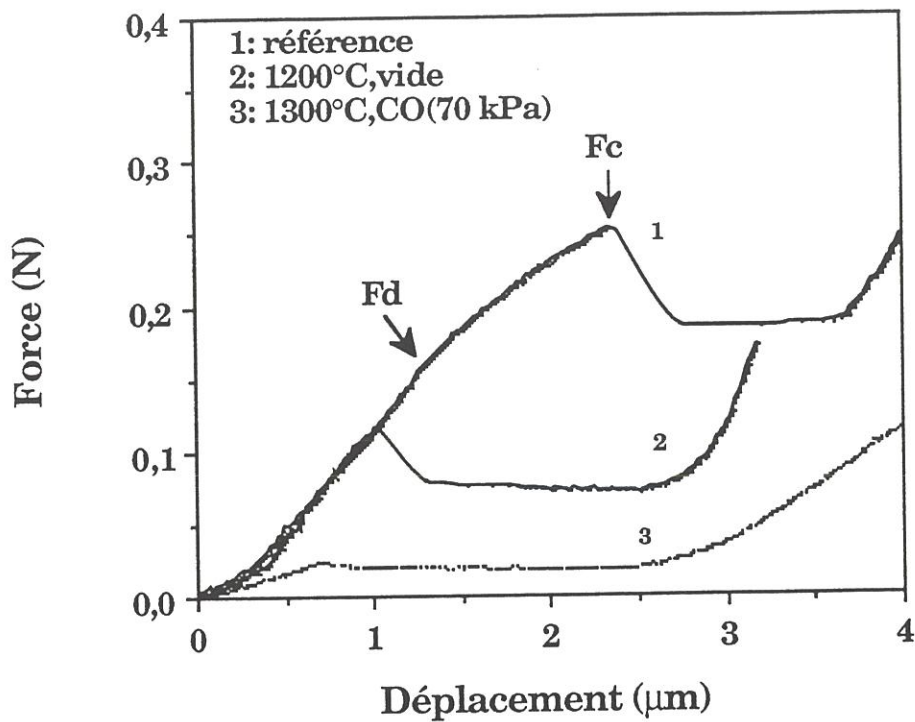


Fig. 23: Courbes types de push-out obtenues sur des lames de composites 2D-SiC/C/SiC revêtus d'un seal-coat de SiC et vieillis sous vide ($6 \cdot 10^{-2}$ Pa) ou sous CO (70 kPa). Epaisseur $\approx 250 \mu\text{m}$. [Fd: force de décohésion; Fc: force critique].

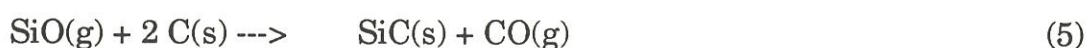
Echantillon	F décohésion (N)	F critique (N)	Traction σ elast (MPa)
référence	0.17 ± 0.02	0.29 ± 0.04	85
1200°C, 50h, vide	0.08 ± 0.03	0.10 ± 0.03	45
1300°C, 128h, CO(70 kPa)	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.02	25

Tableau 5 : Résultats d'indentation (push-out) sur composites 2D-SiC/C/SiC. Fd ou Fc sont des valeurs moyennes (15 à 20 essais). $\varnothing_f \approx 15 \mu\text{m}$.

(ii) un confinement du matériau sous un revêtement de SiC, en partie étanche aux échanges gazeux entre l'éprouvette et l'atmosphère de traitement.

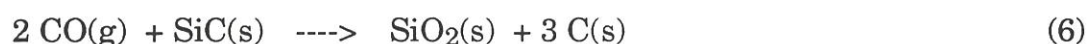
Les phénomènes d'atténuation de la perte de masse du composite sont nettement plus marqués à 1200°C qu'à 1300°C, s'expliquant par un blocage plus aisé des émissions gazeuses aux températures inférieures à 1300°C (fig. 2 et 3).

Ainsi, pour des **températures inférieures ou égales à 1200°C**, le matériau brut de découpe vieilli sous CO ($45 < P_{CO} < 70$ kPa) ou bien revêtu de SiC et vieilli sous vide ne dépassent pas 1% de perte de masse après 3 jours de traitement (respectivement -0.8 % et -0.15%). L'émission gazeuse (majoritairement de CO) issue de la dégradation des fibres du composite non revêtu à cette température sous vide (i.e. $CO/SiO > 4$) [Labrugère,1993], n'a donc pas lieu. Cela se traduit par une limitation de la dégradation de l'oxycarbure de silicium dans la fibre suivant:



L'effet de la contre-pression de CO imposée dans le matériau par l'atmosphère de vieillissement ou bien par le confinement de l'éprouvette (revêtement de SiC) bloque au moins en partie les réactions (4) et (5). La limitation de la réaction (5) est confirmée (i) par une croissance limitée des grains de SiC dans la fibre à 4-5 nm et (ii) par une absence de consommation du pyrocarbone interfacial qui était transformé en gros grains de SiC dans le cas du composite non revêtu [Labrugère,1993].

Que le composite soit vieilli sous CO, ou sous vide lorsqu'il est revêtu de SiC, la surface des fibres s'enrichit en oxygène dans des proportions telles que l'on obtient à l'interface fibre/PyC un mélange silice-carbone d'épaisseur croissante avec la durée du traitement. Cette observation est nettement mise en évidence dans le composite revêtu de SiC et vieilli sous vide, par une croissance linéaire de cette couche interfaciale en fonction du temps (fig. 16 et 17a). Les mécanismes intervenant dans la formation de cette couche et le confinement des gaz CO et SiO à l'interface fibre/pyrocarbone amènent à proposer des réactions dans lesquelles n'apparaissent pas de gaz produits:



L'absence de grains de SiC au sein de la couche interfaciale formée permet d'exclure la réaction (8). D'autre part, la thermodynamique favorisant la réaction (7) par rapport à la réaction (6), et le fait que la matrice SiC ne donne par microsonde X aucun signe d'évolution chimique sous atmosphère confinée de CO, conduisent à retenir la réaction (7) comme la plus probable.

De plus, l'analyse en microsonde X de la composition chimique à coeur de fibre, au sein de chacun des composites vieillis à 1200°C, donne des valeurs (en % atomique) de Si, C et O ne s'expliquant que par un départ de carbone (Tableaux 6a, 6b). Une "migration" de carbone vers la surface de la fibre est dès lors envisagée. Le fait que l'analyse en PEELS donne un rapport C/Si plus élevé jusqu'à 200 nm en profondeur de fibre (Tableau 3) et que les profils SEA

Echantillon	départ de matière	Pourcentages atomiques			Σ at.
		Si	C	O	
référence	0	35	48	17	100
Vieillessement	-9 C(s)	35	39	17	91
Composition calculée en %; fibre vieillie à 1200°C 20h sous CO(70 kPa)		38.5	42.9	18.7	100
Composition expérimentale en %; fibre vieillie à 1200°C 20h sous CO(70 kPa)		38.5	43	18.5	100
référence	0	35	48	17	100
Vieillessement	-8 SiO(g) -4 CO(g)	27	44	5	76
Composition calculée en %; fibre vieillie à 1300°C 63 h sous CO(100kPa)		35.5	57.9	6.6	100
Composition expérimentale en %; fibre vieillie à 1300°C 63 h sous CO(100kPa)		35	58	7	100
référence	0	35	48	17	100
Vieillessement	-10 SiO(g) -2 CO(g)	25	46	5	76
Composition calculée en %; fibre vieillie à 1300°C 21 h sous CO(45kPa)		32.9	60.5	6.6	100
Composition expérimentale en %; fibre vieillie à 1300°C 21 h sous CO(45kPa)		33	60	7	100

Tableau 6a: Schéma d'évolution des gaz dans un composite 2D-SiC/C/SiC non revêtu et vieilli sous CO (pression partielle: 45-100 kPa).

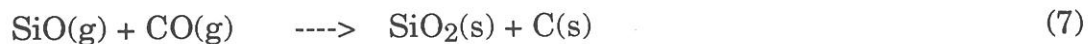
Echantillon	départ de matière	Pourcentages atomiques			Σ at.
		Si	C	O	
référence	0	35	48	17	100
Vieillessement	-5 C(s)	35	43	17	95
Composition calculée en %; fibre vieillie à 1200°C 78 h sous vide		36.8	45.3	17.9	100
Composition expérimentale en %; fibre vieillie à 1200°C 78 h sous vide		37	45	18	100
référence	0	35	48	17	100
Vieillessement	-7 CO(g) -4 SiO(g)	31	41	6	78
Composition calculée en %; fibre vieillie à 1300°C 17 h sous vide		39.7	52.6	7.7	100
Composition expérimentale en %; fibre vieillie à 1300°C 17 h sous vide		39	53	8	100
référence	0	35	48	17	100
Vieillessement	-6 C(s) -3 CO(g)	35	39	14	88
Composition calculée en %; fibre vieillie à 1300°C 128 h sous CO(70kPa)		39.8	44.3	15.9	100
Composition expérimentale en %; fibre vieillie à 1300°C 128 h sous CO(70kPa)		40	44	16	100

Tableau 6b: Schéma d'évolution des gaz dans un composite 2D-SiC/C/SiC revêtu d'un seal-coat de SiC et vieilli sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa) ou sous CO (pression partielle: 70 kPa).

présentent également une élévation de C/Si sur au moins 500 nm en surface de fibre par rapport à la référence (1.55 contre 1.26), dans le composite vieilli sous CO (conduisant à une disparition de 9 moles de carbone pour 100 atomes Si, C et O de fibre (Tableau 6a)), ont tendance à valider l'hypothèse formulée ci-dessus.

Lorsque le **composite 2D-SiC/C/SiC** est vieilli à 1300°C, les pertes de masse sont atténuées par (i) l'application d'une contre-pression de CO sur l'éprouvette brute de découpe (atténuation d'autant plus importante que la pression extérieure de CO augmente de 45 à 100 kPa), ainsi que (ii) dans le cas des matériaux revêtus de SiC (atténuation peu importante sous vide dynamique et devenant complète sous pression statique de CO (70 kPa)).

Le vieillissement à 1300°C sous vide de composites non revêtus a mis en évidence un fort dégazage de CO par rapport à SiO (i.e. $CO/SiO > 4$) [Labrugère,1993]. Lorsque le **matériau est confiné (seal-coat de SiC)**, le schéma d'évolution des gaz reste le même ($CO > SiO$) avec cependant une diminution du rapport CO/SiO (i.e. voisin de 2) (Tableau 6b). Le revêtement de SiC limite l'évacuation du monoxyde de carbone mais ne contribue pas à l'obtention de pressions partielles de CO suffisantes pour bloquer les réactions (4) et (5). Ainsi, on retrouve le même type d'évolution de la fibre et de la zone interfaciale que dans le cas du composite non revêtu avec (i) la consommation du pyrocarbone couplée à une croissance de gros grains de SiC en surface de fibre (fig. 18), et (ii) la présence en extrême surface de fibre d'une couche amorphe (contenant de la silice) pour des durées de traitement plus importantes (fig. 19). Cette couche est nettement plus marquée (i.e. 50-70 nm) dans le cas du matériau confiné faisant à nouveau penser à une réaction locale entre CO et SiO du type (7) à l'interface fibre/matrice:

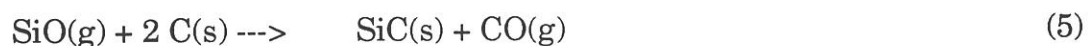


(à laquelle peut éventuellement s'ajouter la réaction de dismutation du SiO(g) en un mélange de SiO₂ et de Si à l'état solide, lors du refroidissement de l'éprouvette).

Lorsque le **composite brut de découpe** est vieilli sous **pression partielle de CO (45 à 100 kPa) à 1300°C**, la tendance est à bloquer les réactions (4) et (5) de décomposition de la fibre comme à 1200°C. Cependant, la dégradation de l'oxycarbure de silicium selon (4)



est thermiquement activée. Elle conduit à des pressions de SiO(g) et de CO(g) plus élevées partiellement contrecarrées à cette température par un environnement de CO de 100 kPa. Considérant la composition des tétraèdres SiO_{2x}C_{1-x} avec x = 0.56 [Bodet,1993; Schreck,1992] la proportion de SiO émise au cours de la réaction (4) par rapport à celle de CO peut être très élevée (i.e.: supérieure à 8). Néanmoins SiO ne réagit pas avec le pyrocarbone interfacial suivant (5)



puisque ce dernier est retrouvé dans son intégralité à l'interface fibre/matrice de tous les échantillons vieillis sous CO. La contre-pression locale de CO est donc suffisante pour bloquer la réaction (5) et éviter ainsi la consommation de l'interphase de pyrocarbone. La même explication peut être avancée pour

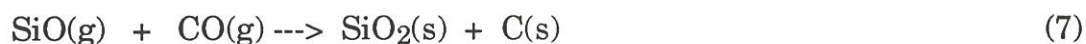
justifier une croissance fortement limitée des grains de SiC dans la fibre (i.e.: taille de 8-10 nm pour des pertes de masse du matériau atteignant 3 à 4 %) par rapport à des traitements équivalents sous vide (fig. 12). Par conséquent, SiO semble relativement peu engagé dans la réduction de la quantité de carbone libre de la fibre. Il peut dès lors être dégazé et expliquer l'évolution de la composition chimique des fibres analysées en microsonde X par un départ massif de SiO par rapport à CO (i.e.: $\text{SiO} > \text{CO}$, $2 < \text{SiO}/\text{CO} < 5$) (Tableau 6a). Les mécanismes de dégradation de la fibre sous atmosphère de CO ou sous vide mettent en jeu des mécanismes différents. Ceci est en accord avec une valeur de l'énergie apparente d'activation plus élevée dans le cas du CO par rapport au vide (respectivement 230 et 195 kJ/mole) (fig. 5).

Un **composite revêtu** vieilli à 1300°C sous atmosphère de CO (70 kPa) ne présente pratiquement pas de variation de masse après 128 h de traitement (i.e.: -0.26 %). Cependant la courbe de traction correspondante est caractéristique d'un matériau fortement endommagé (i.e. même allure que les courbes des matériaux non revêtus vieillissés à 1300°C sous CO) (fig. 20a et 20b). La taille des grains de SiC dans la fibre a de plus augmenté jusqu'à 8-10 nm (fig. 10a). Il faut ainsi envisager des réactions internes à la fibre conduisant à sa croissance en grains de SiC. La réaction (5)



proposée précédemment pour expliquer la croissance cristalline des fibres n'est à priori pas prise en défaut car les analyses en microsonde X donnent un départ de CO et une diminution du carbone libre à coeur de fibre (Tableau 6b). Cependant, la périphérie de la fibre ne semble pas concernée par cette réaction

puisque (i) l'interphase de pyrocarbone est intacte (fig. 10a) et (ii) la couche interfaciale initiale constituée d'un mélange silice-carbone a légèrement augmenté (i.e. 5-10 à 60 nm) (fig. 13). Une contre-pression importante de CO en zone interfaciale doit probablement bloquer la réaction (5) et plutôt favoriser la réaction (7):



La croissance des grains de SiC dans la fibre a pu être modélisée par l'équation d'Avrami Erofeev $\ln(1-X) = -k.t^n$. Dans cette équation n est habituellement utilisé pour déterminer les cinétiques de cristallisation. La valeur de n est théoriquement reliée à la morphologie de la nucléation et à la croissance cristalline. Lorsque n avoisine 1, cette dernière est contrôlée par un mécanisme de diffusion avec une expansion de type 2D [Rollett,1989; Shimoo,1992]. Les valeurs obtenues pour n dans le cas des vieillissements sous CO ou sous vide (i.e. 1300°C) (fig. 6) sont comprises entre 0.5 et 1. Par conséquent, la croissance des cristaux de SiC de la fibre, dans ces cas particuliers, pourrait s'effectuer de manière bidirectionnelle et serait gouvernée par des phénomènes de diffusion.

Les composites SiC/C/SiC bruts de découpe vieillissent sous pression partielle de CO (70 kPa), ou confinés (seal-coat SiC) vieillissent sous vide, présentent le même type de courbe de traction jusqu'à 100 h de vieillissement à 1200°C (fig. 20). Il s'agit dans chaque cas d'une évolution à faible perte de masse mettant en jeu des pressions de CO internes au matériau suffisamment importantes pour bloquer les réactions (4) et (5) de dégradation de la fibre et de l'interphase. Elle conduit à des phénomènes identiques à savoir (i) la croissance d'une

couche mixte silice-carbone en surface de fibre (fig. 11, 15) souvent poreuse (fig. 14) et (ii) une limitation de la croissance cristalline des grains de SiC dans les fibres (4-5 nm) avec migration du carbone libre en surface (Tableaux 6a, 6b).

La couche formée en zone interfaciale affaiblit fortement la liaison fibre/matrice: (i) la valeur de la force de décohésion de la fibre obtenue lors des tests de push-out est particulièrement faible (i.e. $0.08 \text{ N} \pm 0.04$) (Tableau 5), et (ii) le transfert de charge enregistré lors des essais de traction est mauvais avec une limite élastique inférieure à 50 MPa.

Dans chaque cas, la faible dégradation de la fibre aboutit à une pente contrainte-déformation semblable dans la phase qui précède la rupture en traction du composite (fig. 20). Les fibres assurent de plus une reprise de la charge jusqu'à un niveau de contrainte encore satisfaisant (i.e. 100-120 MPa).

Les vieillissements à 1300°C conduisent à un comportement fragile du matériau avec dans tous les cas une liaison interfaciale pratiquement inexistante due soit à (i) une disparition du pyrocarbone (i.e. matériau vieilli sous vide) (fig. 19) soit à (ii) une très faible adhésion entre le pyrocarbone anisotrope en surface et la fibre dégradée par une croissance cristalline des grains SiC (i.e. vieillissements sous CO) (fig. 8, 9, 10a). Des limites élastiques en traction inférieures à 30 MPa (fig. 20) ainsi que des valeurs de F_d très faibles (0.04 N) extraites des courbes de push-out (Tableau 5) confirment l'extrême faiblesse de la liaison interfaciale dans ces matériaux.

Il est de plus à noter que le test de microindentation par push-out suit dans les mêmes proportions la chute de la limite élastique enregistrée en traction pour les composites 2D-SiC/C/SiC vieillis thermiquement (Tableau 5). Cependant il reste exclusivement représentatif d'un état de dégradation locale de la liaison interfaciale fibre/matrice alors que l'essai de traction prend en compte la réponse globale du matériau (Tableau 5, fig. 20b).

5. Conclusion

Un confinement par SiC du composite 2D-SiC/C/SiC ou un vieillissement du matériau sous atmosphère de CO contribuent à limiter la dégradation des fibres en freinant la décomposition des tétraèdres $\text{SiO}_{2x}\text{C}_{1-x}$ par le maintien d'une contre-pression de CO au sein du composite.

Jusqu'à une température de 1200°C, les modifications du matériau ont essentiellement lieu en surface de fibre par la croissance d'une couche mixte silice-carbone affaiblissant le transfert de charge entre la matrice et la fibre, et conduisant à des courbes de traction "à plateau". Une faible augmentation de la taille des grains de SiC dans la fibre (i.e. 4 à 5 nm) assure néanmoins une reprise de la force appliquée jusqu'à un niveau de contrainte supérieur à 100 MPa (rétention de 70% du niveau de référence) jusqu'à une déformation à rupture voisine de 0.6 %.

A partir de 1300°C, l'émission gazeuse issue des fibres au sein du composite vieilli sous pression partielle de CO serait majoritairement SiO car le processus de dégradation des fibres par la réaction $\text{SiO}(\text{g}) + 2 \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ est limité, voire bloqué. L'interphase de pyrocarbone n'est donc pas affectée et la croissance cristalline de SiC dans la fibre est fortement ralentie (taille de 8-10 nm pour une perte de masse de 4 %, sous une pression partielle de CO de 100 kPa). Toutefois, l'interface (fibre cristallisée/pyrocarbone) au sein de ces composites est affaiblie, entraînant une limite élastique en traction inférieure à 20 MPa. Le transfert de charge sur les fibres est presque immédiat et la contrainte à rupture dépend de l'état de cristallisation de la fibre (i.e. de l'ordre de 30 à 40 MPa pour des grains de SiC de 8-10 nm).

Remerciements : *Ce travail a été réalisé dans le cadre du Groupement Scientifique GS-4C "Comportement thermomécanique des composites céramiques-céramiques" soutenu par le CNES, le CNRS, la DRET, le MRE, l'Aérospatiale, la SEP et la SNECMA. Les auteurs remercient B. Humez et F. Labarrière pour leur contribution aux essais mécaniques, M. Lahaye et M. Chambon du CUMEMSE (Université de Bordeaux I) pour leur assistance dans la pratique de la spectroscopie d'électrons Auger et de la microscopie électronique en transmission, Y.Kihn (CEMES-LOE, CNRS, Toulouse) et F. Doux (SEP) pour les analyses en PEELS, et la SEP pour la fourniture des échantillons de composites 2D-SiC/C/SiC. Ils sont redevables à P. OLRY, S. LOISON, et J.M. JOUIN de la SEP pour d'intéressantes discussions.*

REFERENCES

AUBARD X., "Modélisation et identification du comportement mécanique des matériaux composites 2D-SiC-SiC", thèse de doctorat de l'Université de Paris VI, 24 novembre 1992.

BODET R., "Comportement en fluage et évolution microstructurale de fibres issues de précurseurs organosiliciés", thèse n° 986, Univ. Bordeaux I, 1993.

BODET R., LAMON J., "Microstructural stability and creep behavior of Si-C-O (Nicalon) fibers in carbon monoxide", submitted to J. of Amer. Ceram. Soc..

COJEAN D., MONTHIOUX M. et OBERLIN A., "Phénomènes interfaciaux dans des composites SiC/SiC 2D de propriétés mécaniques variées.", Lyon 6-8 nov. 1990, Actes JNC7 (Fantozzi G., Fleischmann P., eds.), pp. 381-390, AMAC Publ., Paris, (1990).

CRANMER D.C., DESHMUKH U.V. , COYLE T.W., "Comparison of methods for determining fiber/matrix interface frictional stresses in ceramic matrix composites", Thermal and mechanical behavior of metal matrix and ceramic matrix composites, ASTM STP 1080, (J.M. Kennedy, H.H. Moeller, W.S. Johnson, eds.), pp. 124-135, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990.

FRETY N., BOUSSUGE M., "Relationship between high temperature development of fibre-matrix interfaces and the mechanical behaviour of SiC/SiC composites", Composites Sci. Technol., 37 (1990) 177-189.

GUILLAUMAT L., "Microfissuration des CMC: relation avec la microstructure et le comportement mécanique", thèse n° 1056, Univ. Bordeaux I, 1993.

JOUIN J.M., COTTERET J., CHRISTIN F., "SiC/SiC interphase : case history", Proc. 2nd European colloquium "Designing Ceramic Interfaces", CEE-JRC, Petten (NL), 11-13 nov. 1991.

LABRUGERE C., GUETTE A., NASLAIN R., "Mechanical and microstructural change in 2D-SiC(exPCS)/C/SiC(CVI) composites after thermal ageing. Part 1 : non reactive atmosphere (vacuum, argon).", thèse n° 998, Univ. Bordeaux I, 1993.

LAFFON C., FLANK A.M., LAGARDE P., LARIDJANI M., HAGEGE R., OLRY P., COTTERET J., DIXMIER J., MIQUEL J.L., HOMMEL H., LEGRAND A.P., "Study of Nicalon-based ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods", J. Mater. Sci., 24[4] (1989) 1513-1522.

LAMIDIEU P., GAULT C., "Endommagement et microstructure de composites céramique-céramique sollicités thermiquement", Rev. Phys. Appl., 23 (1988) 201-211.

MOZDZIERZ N., BACKHAUS-RICOULT M., "Effect of oxygen activity on the microstructure of 2D-SiC/C/SiC composites at high temperature", Actes JNC8, (O. Allix, J.P. Favre and P. Ladevèze, eds.), nov 1992, Palaiseau (AMAC, Paris 1992), pp. 225-239.

NASLAIN R., LANGLAIS F., "CVD-processing of ceramic-ceramic composite materials", dans "Tailoring multiphase and composite ceramics", (R.E. TRESSLER, G.L. MESSING, C.G. PANTANO and R.E. NEWNHAM, eds.), Mater. Sci. Res., 20 (1986) 145-164, Plenum Press, New York.

NASLAIN R., "Fiber-matrix interphases and interfaces in ceramic matrix composites processed by CVI", J. Composite Interfaces, 1[3] (1993) 253-286.

PORTE L., SARTRE A., "Evidence for a silicon oxycarbide phase in the Nicalon silicon carbide fibre", *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 271-27.

RAWLINS M.H., NOLAN T.A., STINTON D.P., LOWDEN R.A., "Interfacial characterizations of fiber-reinforced SiC composites exhibiting brittle and toughened fracture behavior", *Mat. Res. Soc.*, 78 (1987) 223-230.

ROCABOIS P., "Multiple Knudsen cell mass spectrometric investigation of the evaporation of silicon oxycarbide glass", International Conference on Metallurgical Coating and Thin Films (ICMCTF 93), San Diego, 19-24 april 1993, accepted in *Surface and Coatings Technology*.

ROCABOIS P., CHATILLON C., BERNARD C., "Mass spectrometry experimental investigation and thermodynamic calculation of the Si-C-O system and Six-Cy-Oz fibre stability", HT-CMC 93, (R. Naslain, J. Lamon and D. Doumeingts, eds.), Woodhead Cambridge Publ., Bordeaux, septembre 1993, pp. 93-100.

ROLLETT A.D., SROLOVITZ D.J., DOHERTY R.D., ANDERSON M.P., "Computer simulation of recrystallization in non-uniformly deformed metals", *Acta Metall.*, 37[2] (1989) 627-639.

SCHRECK Ph., GUTERL-VIX C., EHRBURGER P., LAHAYE J., "Reactivity and molecular structure of silicon carbide fibres derived from polycarbosilanes. Part 1: thermal behaviour and reactivity", *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 4237-4242.

SCHRECK Ph., GUTERL-VIX C., EHRBURGER P., LAHAYE J., "Reactivity and molecular structure of silicon carbide fibres derived from polycarbosilanes. Part 2 : XPS analysis", *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 4243-4246.

SHIMOO T., CHEN H., OKAMURA K., "Pyrolysis of Si-C-O fibers (Nicalon) at temperature from 1473K to 1673K", *J. Ceram. Soc. of Japan*, 100[1] (1992) 48-53.

AVANT-PROPOS AU CHAPITRE 4

Un aspect de la dégradation thermique de la fibre SiC ex-PCS(*) en milieu confiné a été mis en évidence à travers la première partie de l'étude qui portait sur les composites 2D-SiC/C/SiC. Les résultats ont fait apparaître que la matrice SiC est neutre vis à vis de la fibre lors de vieillissements entre 1100° et 1500°C sous atmosphère non réactive (i.e. vide, argon), de même que sous pression partielle de CO jusqu'à 100 kPa.

Cependant, les conclusions peuvent ne pas être les mêmes si la fibre est incluse dans une matrice de type oxyde. Une façon d'aborder le problème est d'analyser l'évolution thermique de la fibre SiC(*) au sein d'un composite à matrice vitrocéramique, comme le SiC/MAS-L(**). Des études préliminaires menées sur ce matériau ont montré que la zone interfaciale fibre/matrice était le lieu de réactions chimiques dès le stade de l'élaboration du composite. Aussi, des vieillissements thermiques effectués en atmosphère contrôlée dans une gamme de température (i.e. $900^{\circ}\text{C} < T < 1200^{\circ}\text{C}$) compatible avec le matériau et intéressante du point de vue de son utilisation à haute température, devraient-ils conduire à une modification de la fibre, de la zone interfaciale fibre/matrice, ainsi que de la matrice du composite SiC/MAS-L. C'est ce que nous allons étudier dans la suite du mémoire.

(*) NLM 202 de Nippon Carbon

(**) fourni par AEROSPATIALE

- CHAPITRE 4 -

LES COMPOSITES SiC/VITROCERAMIQUE

1. Les composites SiC/vitrocéramique MAS-L	97
2. Synthèse bibliographique concernant la caractérisation de la zone interfaciale fibre-matrice dans les composites SiC/vitrocéramique	98
2.1. Composites SiC/vitrocéramique bruts de pressage	99
2.1.1. Observations	99
2.1.2. Explications proposées	101
2.1.3. Conclusion	104
2.2. Composites SiC/vitrocéramique vieillis à HT	104

- CHAPITRE 4 -

LES COMPOSITES SiC/VITROCERAMIQUE

Les composites à matrice verre ou vitrocéramique constitués de fibres céramiques réfractaires (C ou SiC) font l'objet d'investigations depuis les années 70 [1-3]. Ces matériaux ont été depuis lors améliorés [4]. Ils sont malgré tout considérés encore comme des matériaux école, notamment pour approfondir les connaissances sur le comportement mécanique et le rôle tenu par la liaison fibre/matrice, ou l'effet de l'environnement [5-6]. Leur mise en oeuvre est relativement facile (i.e. rapide et avec un faible coût de revient) mais la température de transition vitreuse des verres borosilicatés (600-800°C) a conduit à développer des matrices pouvant être utilisées jusqu'à 1000-1200°C: les **vitrocéramiques**. Il s'agit de matériaux polycristallins silicoalumineux, obtenus par dévitrification contrôlée d'un verre, et riches en lithium(LAS), magnésium(MAS), calcium(CAS) ou barium(BAS) [6-30].

La société Aérospatiale a conduit des recherches sur des composites SiC/vitrocéramique avec un procédé "voie liquide" comme mode de réalisation de la matrice. L'ONERA et le Laboratoire de Science des Matériaux Vitreux de Montpellier(*) ont mis au point des méthodes de synthèse sol-gel de compositions vitrocéramiques dans les systèmes $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ et $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [7]. L'ensemble de ces travaux a abouti à la fabrication d'une famille de composites à matrice verre et vitrocéramique.

(*) URA 1119 du CNRS

1. Les composites SiC/vitrocéramique MAS-L

Outre le procédé verrier classique d'élaboration des composites à matrice verre ou vitrocéramique, la **voie Sol-Gel** est apparue comme une méthode intéressante de fabrication pour les composites SiC/vitrocéramique; elle entre en jeu dans la mise en oeuvre des composites SiC/MAS-L concernant notre étude.

Le principe de cette synthèse est basé sur l'hydrolyse et la polycondensation de précurseurs organométalliques. Les constituants de départ étant sous forme liquide, les puretés obtenues au niveau de la vitrocéramique peuvent être très élevées. La structure du matériau est organisée au niveau moléculaire dès les basses températures, conférant ainsi au produit une homogénéité supérieure à celle obtenue avec d'autres procédés (e.g. verriers). Ce mode de synthèse présente de nombreux avantages (opération de broyage limitée, forte réactivité des poudres) et conduit à une bonne reproductibilité des compositions.

La poudre MAS-L utilisée pour l'élaboration des composites à renfort SiC (ex-PCS) est issue d'un gel traité à 500°C. Ce traitement a pour but d'oxyder les résidus organiques. La poudre est ensuite désagglomérée dans un broyeur à billes [6]. La surface spécifique de la poudre mesurée par BET est de 192 m²/g. Elle présente un caractère amorphe d'après la diffraction des rayons X.

Le composite croisé 0/90° SiC/MAS-L est alors mis en forme par pressage à chaud d'un empilement croisé de plis de fibres préimprégnés (fig. 1). La première partie du cycle de pressage est réalisée sous vide primaire pour faciliter l'élimination de l'eau adsorbée en surface des poudres ainsi que de l'eau de constitution. Au-delà de 1000°C, une atmosphère de gaz neutre est établie afin de limiter la dégradation des fibres qui serait plus importante sous vide [8-9]. La température à laquelle l'opération de pressage est faite peut être

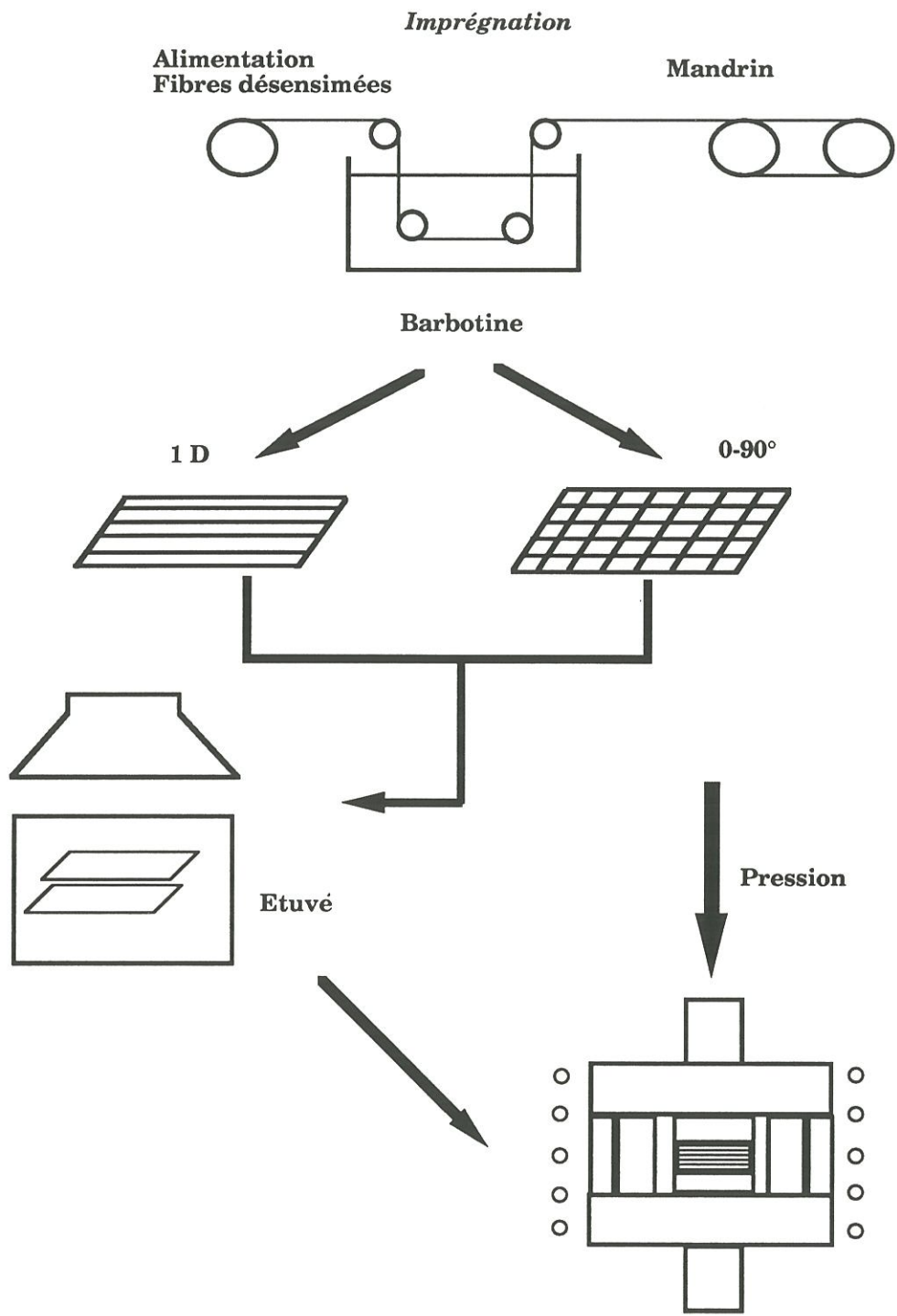


Fig. 1: Schéma de principe de l'élaboration des composites à matrice vitrocéramique.

modulée pour gérer la structure cristalline de la matrice. On obtient ainsi, selon le niveau de température maximum atteint au cours du cycle ($T_1 < T_2$), deux types de cristallisation matricielle. Si le pressage est limité à T_1 , la phase liquide formée coexiste avec des cristaux de spodumène β ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$), cordiérite α ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$) et mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$) puis est résorbée lors du refroidissement. Si par contre, la température de pressage atteint T_2 , les phases cristallines spodumène et cordiérite sont totalement fondues. Au refroidissement, seule une partie de la phase liquide cristallise sous forme de solution solide d'eucryptite β ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$), l'autre partie restant amorphe, le tout associé à des cristaux de mullite. La microstructure de la matrice intervenant dans notre étude sera précisée au chapitre 5.

La zone interfaciale fibre-matrice des composites SiC/MAS-L est caractérisée par la présence d'une couche riche en carbone. La formation de cette interphase, liée à l'évolution de la fibre SiC ex-PCS en température, est un phénomène bien connu, ce dont nous parlerons de façon détaillée au paragraphe suivant.

2. Synthèse bibliographique concernant la caractérisation de la zone interfaciale fibre-matrice dans les composites SiC/vitrocéramique

La région interfaciale des composites à matrice vitrocéramique bruts de pressage ou vieillis thermiquement, a donné lieu à de nombreuses investigations utilisant des techniques de microanalyses couplant le plus souvent la microscopie électronique en transmission (MET) et la spectroscopie d'électrons Auger (SEA) [10-15]. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), ou la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) à grande résolution en

profondeur (quelques nm) et à forte sensibilité (10^{-4} at. % pour l'oxygène) sont également employées [16-17]. Les paragraphes suivants reprennent l'ensemble des observations réalisées sur ces matériaux, avant ou après traitement de vieillissement thermique.

2.1. Composites SiC/vitrocéramique bruts de pressage

2.1.1. Observations

La formation d'une **couche interfaciale de carbone** pendant l'étape de densification est courante pour l'ensemble des composites SiC(Nicalon)/X(AS) [10-13,18-27]. Cette interphase est de type **amorphe** [11-13,18-19,21,24,28-29] ou identifiée comme **graphitique** (graphite cryptocristallin) dans certains composites à matrice LAS ou CAS [25]. Elle confère au matériau une bonne résistance mécanique. L'**absence de carbone mais l'apparition de silice** peut également être observée pour des matrices MAS élaborées à température élevée (1300°C, voie verrière [20] et 1400°C [23]), conduisant à un comportement fragile du matériau. D'autre part, la présence d'une **couche de silice** interposée entre la matrice et la couche réactionnelle de carbone est décelée dans des composites SiC ex-PCS/CAS élaborés et céramisés simultanément entre 1250 et 1450°C en atmosphère réductrice [30].

Ces divers cas de figure s'expliqueraient par une **histoire thermique différente du composite** [18] (température et durée d'élaboration), ainsi que par la **nature chimique de la matrice**. En effet, l'adjonction de dopants tels que l'oxyde de niobium Nb_2O_5 (5% en poids) dans une matrice LAS ou MAS entraîne le doublement de l'épaisseur du carbone interfacial et la formation d'un film de NbC de 20 à 100 nm du côté de la matrice [16,19,31]. Ce dernier agit comme

barrière de diffusion vis à vis des éléments légers (i.e. Li) de la matrice vers la fibre. La nature même du dopant (ZrO_2 , Li_2O , Nb_2O_5 , Cr_2O_3 ou BaO) et son pourcentage en poids (1 à 6 %) influencent l'épaisseur du carbone de réaction [20,21,25]. Une quantité trop importante de dopant (>20%) peut conduire à la formation de silice interfaciale au lieu du carbone habituel [32].

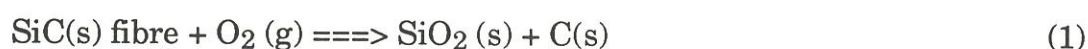
L'étude de **composites vitrocéramiques LAS** ou **MAS** constitués de **fibres SiC non ex-PCS** permet de dégager l'**influence de la nature de la fibre sur les réactions interfaciales** [11,33,34]. Ainsi, des fibres ex-polytitanocarbosilane (PTC) associées à une matrice LAS donnent une très fine couche de carbone et des petits cristaux de TiC bordant la matrice. Ce type de liaison f/m et/ou la teneur plus élevée en oxygène de ces fibres conduisent à une liaison interfaciale forte avec un comportement fragile du matériau. Les fibres ex-polysilazanes (Si-C-N-O) combinées à une matrice LAS développent une couche de carbone liée aux proportions relatives de C et N dans la fibre. Les fibres à faible teneur en azote (MPDZ) donnent un film de carbone, tandis que celles à forte teneur en azote (HPZ) réagissent fortement avec la matrice LAS pour former un oxycarbure de silicium (Si_2N_2O) fortement lié aux deux constituants. Le matériau est alors fragile. La réalisation de composites tenaces avec ce type de fibre n'est possible qu'avec un dépôt préalable de carbone (0.1 à 0.5 μm) sur les fibres, qui assure le rôle de barrière de diffusion.

La plupart des études relèvent par ailleurs la **diffusion dans les fibres de cations en provenance de la matrice**. L'aluminium est très souvent identifié dans la fibre [11-13, 23, 30, 33] jusqu'à une profondeur de 40 à 150 nm suivant la nature de la matrice LAS. Le magnésium diffuse dans la fibre en faible quantité. La détermination de la diffusion du lithium se heurte à un problème de détection limite car il s'agit d'un élément léger.

La diffusion de carbone de la fibre vers la matrice est observée dans le cas des matrices LAS ou MAS à proximité de l'interface pour les SiC/LAS I [12,21], et jusqu'à une profondeur de 650 nm pour les SiC/LAS-III (i.e. SiC/LAS I avec quelques pourcentages de Nb₂O₅). D'autre part, l'interphase carbonée de ces matériaux est susceptible d'incorporer du silicium ou de l'oxygène en faible quantité lorsque l'étape de cristallisation est réalisée en-dessous de 1200°C sous air ou sous argon [30,35].

2.1.2. Explications proposées

Le **mécanisme de formation** de la **couche interfaciale de carbone** dans les systèmes Si-C-O/matrice silicatée a été abondamment discuté. La mise en contact de fibres ex-PCS, thermodynamiquement instables à haute température, avec un milieu riche en SiO₂, Al₂O₃, MgO et Li₂O lors de l'élaboration du matériau, provoque une réaction d'oxydation à l'état solide de la fibre de carbure de silicium, proposée par Cooper et Chyung [25] :



Parmi les réactions décrivant le comportement à l'oxydation du SiC, et aboutissant au dépôt d'une phase de carbone condensée, cette équation est la plus probable thermodynamiquement jusqu'à $\approx 1500^\circ\text{C}$.

Trois sources d'oxygène sont envisagées [36] : (i) la fibre ex-PCS, (ii) l'oxygène dissous dans le verre précurseur de la matrice pendant la fusion sous air et (iii) l'oxygène résiduel à la surface du composite ou bien occlus dans la préforme. Il semble que l'excès d'oxygène dans la fibre Nicalon joue un rôle essentiel dans ce mécanisme réactionnel puisque peu ou pas de carbone

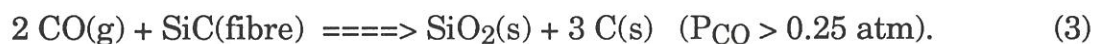
n'apparaît à l'interface de composites constitués de fibres SiC pur, ou à faible teneur en oxygène.

Cooper et Chyung attribuent ainsi la formation du carbone au gradient d'activité de la silice entre la fibre ($a_{\text{SiO}_2} = 1$) et la matrice ($a_{\text{SiO}_2} < 1$), par diffusion d'ions Si^{4+} provenant de la fibre, et d'oxygène ionique ou moléculaire provenant de la matrice. Cependant, il est nécessaire d'expliquer la stabilité de cette interphase de carbone en milieu très oxydant.

A l'interface matrice/carbone, la silice est en équilibre avec le carbone témoignant d'une pression partielle de CO suffisante (supérieure à 0.25 atm à 1450°C, réaction 2). De plus, l'absence de SiC en zone interfaciale amène Benson et coll. à proposer les mécanismes complémentaires suivants [36] :



puis diffusion de CO à travers la couche de C et développement de l'interphase de carbone selon la réaction (3)



La formation du carbone interfacial est donc limitée par la diffusion de $\text{CO}(\text{g})$ à travers la couche de C préexistante, jusqu'à la fibre SiC. Plus $\text{CO}(\text{g})$ diffuse, plus vite croît la couche de carbone. Si la source du $\text{CO}(\text{g})$ oxydant le SiC était le produit de la réaction de C avec la silice de la matrice, la pression partielle de $\text{CO}(\text{g})$ serait identique à chaque interface, et l'interphase de carbone n'évoluerait pas.

La morphologie de la région interfaciale bien parallèle à la surface de la fibre suggère que le carbone commence à croître à partir de la surface de la fibre au cours de l'étape de cristallisation, lors de l'élaboration du composite. L'épaisseur de l'interphase varie avec l'orientation cristalline du SiC de la fibre, imposée lors de l'étape de pressage à chaud du matériau [18]. La diffusion du C serait donc très lente et le **carbone interfacial issu à la fois du produit de la réaction (1) et du carbone libre de la fibre**. Cette dernière remarque est suggérée par la présence d'une interphase de C plus importante lorsque la fibre SiC est riche en carbone [14].

La couche de silice, produit de la réaction (1), localisée entre le carbone réactionnel et la matrice est rarement notée dans les analyses MET de la zone interfaciale de ces composites. Elle est couramment admise comme dissoute dans le verre adjacent à la matrice [35]. Cependant une récente étude de Bonney et Cooper [30] identifie la bicouche silice-carbone entre la matrice et la fibre; l'oxygène oxydant la fibre SiC lors de l'élaboration du matériau (réaction 1) est dans ce cas en partie attribué à la matrice.

La force motrice de la réaction (1) est modifiée par la présence de certains cations dans la matrice. En effet, des oxydes basiques comme les oxydes alcalins ou alcalinoterreux (MgO, BaO) affectent le caractère acidobasique de la matrice en diminuant considérablement l'activité de la silice et en favorisant la réaction (1) de la gauche vers la droite. D'autre part, l'ajout en faibles quantités d'oxydes hétérovalents (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 ou As_2O_3) engendre l'augmentation de la pression partielle de $\text{CO}(\text{g})$ et par conséquent la forte oxydation du SiC de la fibre selon la réaction (3). Ceci est vérifié expérimentalement par les variations d'épaisseurs de carbone en fonction de la composition chimique de la matrice [11-13,25]. La réduction de tels oxydes

donnant CO(g) consomme du carbone et explique l'apparition de précipités de cristaux de NbC ou de sousoxydes d'arsenic du côté de la matrice.

La surface de la fibre présente sous la couche interfaciale de carbone une zone de transition riche en oxygène de type silice [14, 16, 31, 37] sur 20 à 100 nm, suivant que la matrice est dopée ou non. Cette modification superficielle de la fibre est à nouveau basée sur la réaction (1) [14].

2.1.3. Conclusion

L'évolution de la zone interfaciale fibre-matrice dans les composites à fibres SiC (ex-PCS) et matrice vitrocéramique dépend essentiellement de quatre facteurs :

- (i) les conditions d'élaboration (critallisation) du matériau,
- (ii) la composition de la fibre (teneur en O₂ et C) ainsi que l'orientation du SiC de la fibre vis à vis de la matrice lors du processus d'élaboration,
- (iii) la teneur en dopants de la matrice,
- (iv) et diverses considérations thermo-locales en zone interfaciale au cours de la fabrication du composite.

2.2. Composites SiC/vitrocéramique vieillis à HT

Des vieillissements **sous hélium** (4 h à 800°C) de composites SiC/LAS n'apportent pas de modification dans la composition chimique de l'interface. Il en va tout autrement pour les vieillissements **sous air** à des températures comprises entre 650 et 1000°C [15, 27, 38, 39, 40].

Les couches de C et NbC sont remplacées respectivement par de la silice, augmentant avec le temps de traitement, et de Nb₂O₅ (avec 10 à 15 % de Mg) [24, 39, 40]. Il y a oxydation rapide de C originel avec dégagement de CO(g), puis ralentissement de la croissance de SiO₂ dû à une limitation dans l'accès de l'oxygène. Après 100 heures de vieillissement, le magnésium a diffusé vers la silice interfaciale pour former une couche de Mg₂SiO₄ venant s'intercaler entre SiO₂ et Nb₂O₅ [38]. Coyle [41] constate que la succession des couches SiO₂/Nb₂O₅ entre la fibre et la matrice, apparue après 72 heures à 650°C, se transforme en la suite C/C avec pores/NbC après 48 à 168 heures de traitement à 1000°C. A cette température, le silicium est transporté hors de la fibre à travers la couche de carbone qui s'épaissit en emprisonnant CO.

REFERENCES

- 1- R.A.J. Sambel, D.H. Bowen, D.C. Phillips, "Carbon fibre composites with ceramic and glass matrices", *J. Mater. Sci.*, 7 (1972) 663-681.
- 2- S.R. Levitt, "High strength graphite fibre/lithium aluminosilicate composites", *J. Mat. Sci.*, 8 (1973) 793-806.
- 3- D.M. Dawson, R.F. Preston, A. Purser, "Fabrication and materials evaluation of high performance aligned ceramic fiber-reinforced, glass-matrix composite", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 8[7-8] (1987) 815-821.
- 4- K.M. Prewo, "Fatigue and stress rupture of silicon carbide fibre-reinforced glass ceramics", *J. Mat. Sci.*, 22 (1987) 2695-2701.
- 5- P. Pérès, M.H. Ritti, "Caractérisation mécanique de l'interface fibre-matrice dans les composites céramiques par l'essai de micro-indentation instrumentée", *JNC 7*, (G. Fantozzi, P. Fleischmann, ed.), pp. 49-59, AMAC Publ., Lyon, 1990.
- 6- G. Larnac, P. Pérès, J.M. Donzac, "Elaboration et caractérisation du composite à matrice vitrocéramique SiC/MAS-L", *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, (J.L. Chermant et G. Fantozzi, eds.), pp. 27-41, Hermès, vol 3 (hors série), 1993.
- 7- G. Larnac, "Elaboration d'une matrice pour composites céramique-céramique par la voie Sol-Gel", thèse n° 67, Univ. Montpellier 2, 1990.

- 8- M.H. Jaskowiak, J.A. DiCarlo, "Pressure effects on the thermal stability of silicon carbide fibers ", J. Am. Ceram. Soc., 72[2] (1989) 192-197.
- 9- C. Labrugère, A. Guette, R. Naslain, "Mechanical and microstructural change in 2D-SiC(exPCS)/C/SiC(CVI) composites after thermal ageing. Part 1: non reactive atmosphere (vacuum, argon)", à paraître.
- 10- J.J. Brennan, K.M. Prewo, "Silicon carbide fibre reinforced glass-ceramic matrix composites exhibiting high strength and toughness", J.Mat. Sci., 17 (1982) 2371-2383.
- 11- J.J. Brennan, "Interfacial characteristics of glass-ceramic matrix-SiC fiber composites", J. de Physique, 49[10], (1988) 791-809.
- 12- J.J. Brennan, "Interfacial characterization of glass and glass-ceramic matrix / Nicalon SiC fiber composites", Proc. of "Tailoring multiphase and composite ceramics", Penn. St. Univ., July 17-19, 1985, 549-560, Plenum press, (R.E. Tressler, G.L. Messing, C.G. Pantano and R.E. Newnham, eds.), New York, N.Y. (1986).
- 13- J.J. Brennan, "Interfacial chemistry and bonding in fiber reinforced glass and glass-ceramic matrix composites", Mat. Sci. Res., 21(1986) 387-399.
- 14- W.K. Tredway, K.M. Prewo, "Improved performance in monofilament fiber reinforced glass matrix composites through the use of fiber coatings", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 170 (1990) 215-221.

- 15- M.D. Thouless, O. Sbaizero, E. Bischoff, E.Y. Luh, "The influence of heat treatment upon fiber pull-out in a ceramic composite", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 120 (1988) 333-339.
- 16- C. Ponthieu, M. Lancin, J. Thibault-Desseaux and S. Vignesoult, "Microstructure of interfaces in SiC/Glass composites of different tenacity", *colloque de Physique C1, supplément au n°1, tome 51 (1990) 1021-1026.*
- 17- A. Jha and M.D. Moore, "A study of the interface between silicon carbide fibre and lithium aluminosilicate glass ceramic matrix", *Glass techn.*, 33[1] (1992) 30.
- 18- R. Chaim , A.H. Heuer, " The interface between (Nicalon) SiC fibers and a glass-ceramic matrix", *Adv. Ceram. Mater.*, 2[2] (1987) 154-158.
- 19- L. Mazerolles, D. Michel, L. Ulmer, J.L. Pastol, M. Parlier and M.H. Ritti, "Interfaces in SiC fiber-reinforced glass-ceramic composites", *colloque de Physique C1, supplément au n°1, 51(1990) 879-883.*
- 20- R. Chaim, "Mechanical properties and microstructural characterization of SiC fiber-reinforced cordieritic glass ceramics", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 9[7-8] (1988) 695-704.
- 21- M.Y. Chen, J.M. Battiston, "Interface analysis of Si-C-O fibre/ magnesium aluminosilicate matrix composites", *J. Mater. Sci.*, 24[9] (1989) 3213-3220.

- 22- V.S.R. Murthy, L. Jie, "Interfacial microstructure and crystallization in SiC-Glass Ceramic composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 10[7-8] (1989) 938-951.
- 23- B.A. Bender, D. Lewis III, W.S. Coblenz, and R.W. Rice, "Electron microscopy of ceramic fiber ceramic matrix composites. Comparison with processing and behavior", *Ceramic Eng. and Sci. Proc.*, 5[7-8] (1984) 513-529.
- 24- E. Bischoff, M. Ruhle, O. Sbaizero and A.G. Evans, "Microstructural studies of the interfacial zone of a SiC fiber/reinforced lithium-aluminum silicate glass ceramic", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[5] (1989) 741-745.
- 25- R.F. Cooper, K. Chyung, "Structure and chemistry of fibre-matrix interfaces in silicon carbide fibre-reinforced glass-ceramic composites : an electron microscopy study", *J. of Mater. Sci.*, 22 (1987) 3148-3160.
- 26- C. Seraudie, P. Goursat, E. Menessier, "Silicon carbide fibre-reinforced glass-ceramic composites : influence of the interface on the mechanical properties", *Interfacial phenomena in composite materials'91*, (I. Verpoest et F. Jones, ed.), pp. 200-203, Butterworth - Heinemann Ltd., Belgium, 1991.
- 27- J.F. Mandell, D.H. Grande, J.Jacobs, "Tensile behavior of glass/ceramic composite materials at elevated temperatures", *J. of Eng. for Gas Turbines and Power*, 109 (1987) 267-273.
- 28- K.M. Prewo and J.J. Brennan, "High strength carbide fiber reinforced glass matrix composites", *J. Mater. Sci.* ,15 (1980) 463-468.

- 29- K.M. Prewo and J.J. Brennan, "Silicon carbide yarn reinforced glass matrix composites", *J. Mater. Sci.*, 17 (1982) 1201-1206.
- 30- L.A. Bonney, R.F. Cooper, "Reaction-layer interfaces in SiC-fiber-reinforced glass ceramics: a high resolution scanning transmission electron microscopy analysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73[10] (1990) 2916-2921.
- 31- T. Grenier, M. Parlier, B. Passily, "Interfaces analysis in SiC/LAS composites", *Interfacial phenomena in composite materials'91*, (I. Verpoest et F. Jones, ed.), pp. 200-203, Butterworth - Heinemann Ltd., Belgium, 1991.
- 32- M.I. Mendelson, "SiC/Glass composite interphases", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 6[7-8] (1985) 612-621.
- 33- B.L. Laube, J.J. Brennan, " Scanning Auger electron spectroscopy of the fiber/matrix interface of SiC fiber/ silicate glass matrix composites", *J. Vac. Sci. Techn.*, 8[3] (1990) 2096-2100.
- 34- V.S.R. Murty, M.H. Lewis, "Interface structure and matrix crystallization in SiC(Nicalon) Pyrex composites", *J. Mater. Sci. Lett.*, 8 [5] (1989) 571-572.
- 35- R. Chaim, A.H. Heuer, "Carbon interfacial layers formed by oxidation of SiC in SiC/Ba-stuffed cordierite glass-ceramic reaction couples", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[7] (1991)1663-1667.

- 36- Benson P.M., Spear K.E., Pantano C.G., "Interfacial characterization of glass matrix/Nicalon SiC fiber composites: a thermodynamic approach", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 9[7-8] (1988) 663-670.
- 37- B. Meier, D. Spelman, G. Grathwohl, "Microstructure, interfaces and mechanical properties of fibre reinforced glasses", *Developments in the science and technology of composite materials*, (J. Füller, A.R. Bunsell, eds.), ECCM4, pp. 475-480, Elsevier applied Science: London and New York, Stuttgart, 1990.
- 38- E. Bischoff, O. Sbaizero, "The influence of heat treatment on the fibre/matrix interface in a SiC reinforced glass ceramic", *Electron Micros. Soc.*, pp. 742-743, 46th meet., 1988.
- 39- T.P. Weihs, O. Sbaizero, E.Y. Luh, W.D. Nix, "Correlating the mechanical properties of a continuous fiber-reinforced ceramic-matrix composite to the sliding resistance of the fibers", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74[3] (1991) 535-540.
- 40- B. Passilly, O. Sudre, M. Parlier, "Caractérisation mécanique des interfaces dans des composites céramique-céramique", *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, (J.L. Chermant et G. Fantozzi, eds.), pp. 253-265, Hermès, vol 3 (hors série), 1993.
- 41- T.W. Coyle, H.M. Chan, U.V. Deshmukh, "Effects of heat treatments in air on the microstructure and mechanical behavior of the fiber/matrix interface in an LAS glass ceramic matrix - SiC fiber composite", *Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal matrix composites*, (H. Ishida ed.), pp. 489-501, Elsevier Publ., 1988.

AVANT-PROPOS AU CHAPITRE 5

L'évolution à haute température des composites SiC/vitrocéramique reste peu explorée hormis quelques investigations relatives à la tenue à l'oxydation de ces matériaux. Aussi a-t-il été jugé intéressant, dans le cadre de notre étude, de vieillir les composites SiC/MAS-L dans des environnements différents, faisant évoluer le système de façon certaine, à savoir :

- (i) une gamme de température allant de 900 à 1200°C;
- (ii) des vieillissements sous vide (10^{-1} à 10^{-3} Pa), sous argon (70 kPa), ou sous pression partielle de monoxyde de carbone (réactive vis à vis du système étudié).

L'objectif de ce travail est de mettre en évidence **l'évolution de la fibre SiC et de la zone interfaciale fibre-matrice** dans un **environnement céramique de type oxydant** (e.g. vitrocéramique MAS-L) et finalement, de dégager l'influence de la nature de la matrice sur les modifications chimiques et microstructurales de la fibre SiC ex-PCS et de la zone interfaciale. L'ensemble des résultats est exposé dans un projet de publication intitulé: "Evolution mécanique et microstructurale de composites 0-90° SiC/MAS-L vieilliss thermiquement sous vide, argon ou CO."

- CHAPITRE 5 -

EVOLUTION MECANIQUE ET MICROSTRUCTURALE DE COMPOSITES 0-90° SiC(ex-PCS)/MAS-L APRES VIEILLISSEMENT THERMIQUE SOUS VIDE, ARGON OU CO.

1. Introduction	114
2. Procédure expérimentale	115
2.1. Matériaux	115
2.2. Vieillissement thermique	116
2.3. Caractérisation	117
3. Résultats	119
3.1. Composites bruts d'élaboration	119
3.2. Vieillissement sous vide ou argon	120
3.2.1. $T \leq 1000^{\circ}\text{C}$	121
3.2.2. $T = 1100^{\circ}\text{C}$	123
3.3. Vieillissement sous CO	125
4. Discussion	127
4.1. Aspects physico-chimiques	127
4.2. Aspects mécaniques	131
5. Conclusion	133

A paraître en version anglaise dans le J. Mater. Sci.

A paraître en version anglaise dans le J. of Material Science

- CHAPITRE 5 -

EVOLUTION MECANIQUE ET MICROSTRUCTURALE DE COMPOSITES

0-90° SiC(ex-PCS)/MAS-L APRES VIEILLISSEMENT THERMIQUE

SOUS VIDE, ARGON OU CO.

Christine Labrugère, Alain Guette, Roger Naslain

Laboratoire des Composites Thermostructuraux, (UMR-47, CNRS-SEP-UB1),
3 allée de la Boétie, 33600 PESSAC, France

ABSTRACT

In order to point out the effects of an oxide environment on the SiC (ex-PCS) fibers, 0-90° cross-plyed SiC/MAS-L composites have been heat-treated under vacuum, argon or CO in the 900-1200°C range. The mechanical behaviour of the material is assessed by room temperature tensile tests and correlated to the fiber, the matrix and the interfacial zone change. Transmission electron microscopy (TEM), Auger electron spectroscopy (AES) and electron probe microanalysis (EPMA) have been used to characterize the fiber and the fiber/matrix interface. The state of crystallization of the matrix is assessed by X-ray diffraction (XRD). Finally, the fiber/matrix bonding is characterized by push-out tests on thin slices. Up to 1000°C under vacuum, the material is quite stable with a better fiber/matrix bonding leading to an increase in the composite ultimate tensile strength. As soon as the temperature is raised to near 1100°C, the crystallization of the matrix, largely influenced by the atmosphere nature, results in a drop in the mechanical

properties of the composite. The fiber/matrix interfacial zone as well as the fibers are modified by in-situ phenomena such as diffusion of Si, Al or Mg species coming from the matrix, or by reaction with the CO atmosphere.

KEY WORDS : *SiC/MAS-L composites, Si-C-O (Nicalon) fibres, interfaces, ageing, microstructure, tensile behavior, push-out.*

1. Introduction

Les composites à matrice vitrocéramique renforcée par des fibres céramiques continues offrent des perspectives intéressantes pour réaliser des pièces à fonction thermostructurale, dans un domaine de température inférieure à 1000°C. Dans les composites à matrice vitrocéramique et à fibres SiC^(*), la liaison fibre-matrice est souvent faible, en raison de la formation d'une fine couche de carbone interfacial durant l'élaboration [Bischoff et coll.,1988,1989; Brennan,1986,1988; Chaim et Heuer,1987; Cooper et Chyung,1987; Mazerolles et coll.,1990], ce qui confère au matériau un comportement mécanique non fragile. De plus, les fibres peuvent être au moins en partie déliées de la matrice, du fait de la différence entre les coefficients de dilatation de la fibre et de la matrice. Aussi, les valeurs de contrainte de cisaillement interfacial couramment mesurées par microindentation (push-out) sont-elles particulièrement faibles ($\tau < 5$ MPa) [Marshall,1984,1987; Pérès,1988; Passilly,1993; Weihs,1991].

Les études réalisées jusqu'à présent sur l'effet de l'environnement ont concerné des traitements d'oxydation, révélant que même de courtes

(*) Nicalon ou Tyranno

expositions à haute température pouvaient supprimer l'intérêt de tels matériaux par modification de la zone interfaciale fibre/matrice (e.g. consommation du carbone et remplacement par de la silice à partir des bords du matériau) renforçant la liaison fibre/matrice (FM) et entraînant une perte des propriétés mécaniques [Bischoff et coll.,1988,1989; Mandell,1987; Passilly et coll.,1993; Thouless,1988]. Dans les composites SiC/vitrocéramique de type SiC/MAS-L⁽¹⁾, l'influence d'un traitement de vieillissement à haute température (jusqu'à 1100°C, température limite d'utilisation) et dans diverses atmosphères sur les différents constituants du matériau n'a pas été beaucoup explorée.

Le but de cette étude est de connaître l'évolution thermique de la fibre Si-C-O Nicalon dans une matrice de type oxyde constituée d'aluminosilicate de magnésium et de lithium, ainsi que celle de la zone interfaciale fibre/matrice, au sein de composites SiC/MAS-L⁽¹⁾ vieillis entre 900 et 1200°C, sous vide, sous atmosphère d'argon ou de CO.

2. Procédure expérimentale

2.1. Matériaux

Les matériaux de cette étude sont des composites SiC/MAS-L⁽¹⁾ constitués d'un empilement de 12 nappes unidirectionnelles de fibres Si-C-O⁽²⁾ (ex-PCS) préimprégnées, croisées à 90° (0-90°_{2,s}), et pressées à chaud (T ≈ 1300°C) sous azote. La porosité ouverte du composite est très faible et de l'ordre de 1%. La fraction volumique de fibres V_f est d'environ 40 %.

(1) élaborés et développés par AEROSPATIALE

(2) Fibres Nicalon (NLM 202) de Nippon Carbon

La matrice est obtenue à partir d'une poudre de verre. Le verre est synthétisé à partir de précurseurs organométalliques selon la méthode sol-gel [Larnac,1993]. La composition chimique de la matrice est: $0.5 \text{ MgO}-0.5 \text{ Li}_2\text{O}-1 \text{ Al}_2\text{O}_3-4 \text{ SiO}_2$.

Le composite SiC/MAS-L utilisé pour la présente étude est caractérisé par une résistance en traction à température ambiante et une déformation à rupture respectivement égales à 170 MPa et 0.4 %, et par un module d'Young d'environ 95 GPa. Après rupture, la longueur de fibre déchaussée atteint plusieurs millimètres (fig. 1) témoignant d'une faible valeur de la contrainte de cisaillement interfaciale, estimée par ailleurs entre 2 et 5 MPa [Passilly,1993; Weihs,1991].

Les éprouvettes haltères ($10 \times 1 \times 0.3 \text{ cm}^3$) destinées aux traitements de vieillissement puis à une caractérisation mécanique en traction, ont été prélevées dans des plaques brutes (le pli extérieur correspondant à une nappe orientée à 90°).

2.2. Vieillissement thermique

Les traitements de vieillissement ont été réalisés dans un four à chauffage par induction avec un creuset en graphite, permettant d'accéder à des températures de 1200°C en moins de 15 min. Les vieillissements sous vide ont été effectués sous une pression résiduelle de 10^{-1} à 10^{-3} Pa assurée par un groupe de pompage turbomoléculaire. Les vieillissements sous argon ou sous CO ont été conduits en enceinte close (i.e. à volume constant). Les conditions de vieillissement sont données au tableau 1.

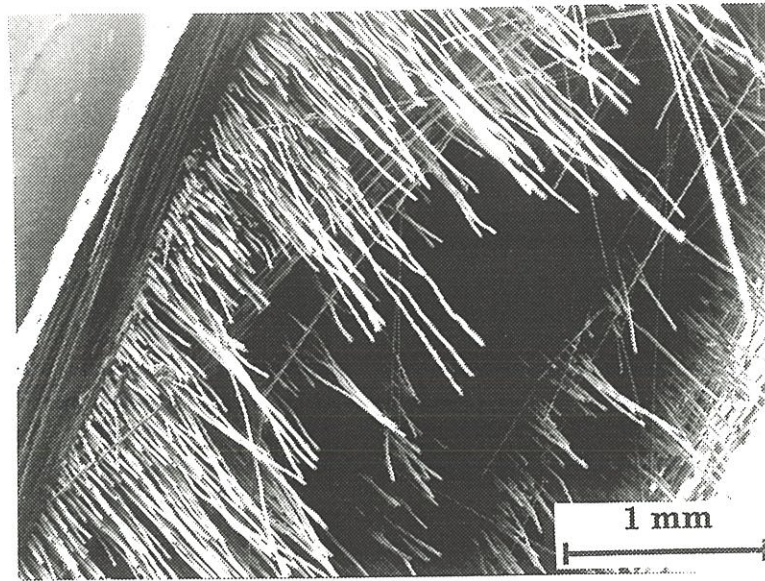


Fig. 1: Faciès de rupture en traction du composite 0-90° SiC/MAS-L de référence. Déchaussement des fibres prononcé.

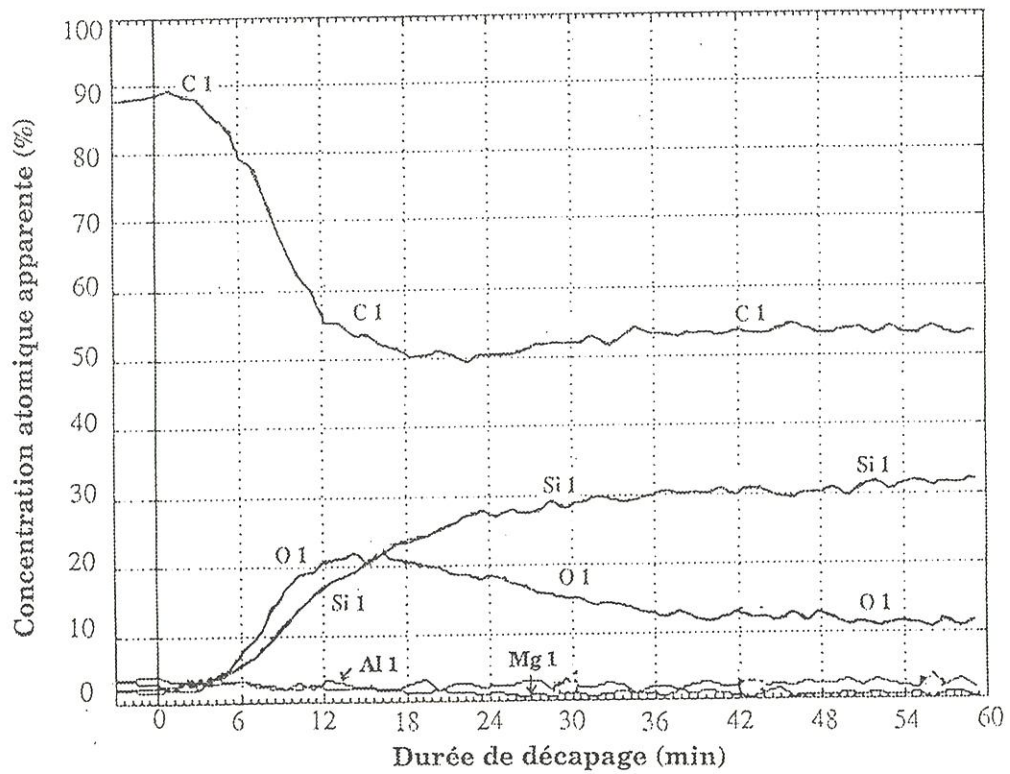


Fig. 2: Analyse par SEA sur une fibre déchaussée du composite 0-90° SiC/MAS-L de référence: profils de concentration en profondeur suivant une direction perpendiculaire à la surface de la fibre avec une vitesse apparente de décapage de 8 nm/min (référence Ta₂O₅).

Atmosphère nature (Pa)	T (°C)	t (h)	$\Delta m/m_0$ (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (GPa)
référence	0	0	0	171	0.42	93
vide 1.10^{-3}	900	98	- 0.2	192	0.63	87
vide 5.10^{-4}	1000	96	- 0.9	197	0.48	75
vide 5.10^{-3}	1100	16	- 3	94	0.48	59
vide 1.10^{-4}	1100	45	- 11.6	32	0.18	35
vide 1.10^{-4}	1100	102	- 18.7	36	0.17	/
vide 2.10^{-2}	1200	1	- 18	faible	/	/
Ar 7.10^4	1100	19	- 2.5	/	/	/
CO 1.10^5	1100	30	+ 0.2	131	0.33	83
CO 1.10^5	1100	96	+0.2/-0.2	72	0.16	86

Tableau 1: Conditions de vieillissement des éprouvettes de composite 0-90° SiC/MAS-L (sous vide, sous argon ou CO), pertes de masse et résultats des essais de traction à l'ambiante.

Les variations relatives de masse des composites, $\Delta m/m_0$, en cours de traitement ont été enregistrées à l'aide d'une microbalance⁽³⁾ sensible au dixième de microgramme, sur des échantillons constitués par les éprouvettes de traction elles-mêmes ($m_0 = 7.5 \text{ g}$).

2.3. Caractérisation

La caractérisation microstructurale par MET⁽⁴⁾ a été réalisée sur des prélèvements d'éprouvette vieillie, situés à environ 15 mm de la surface de rupture, et proches des nappes de fibres à coeur d'échantillon. Les échantillons ont été découpés en barreaux à la scie diamantée à fil, puis amincis suivant une procédure conventionnelle pour ce type de matériaux (amincissement mécanique jusqu'à 80-150 μm puis amincissement à l'aide d'ions Ar^+). L'évolution de la surface de fibre a été suivie par spectrométrie d'électrons Auger (SEA)⁽⁵⁾, couplée à un décapage ionique à l'argon, et conduite sur des fibres déchaussées de la matrice présentes à la surface de rupture des éprouvettes après essai mécanique. Les résultats sont présentés dans ce qui suit sous la forme de profils de concentration apparente tracés à partir de la surface de déchaussement. Les transitions utilisées ont été : Si LVV pour le silicium (notée Si1), C KLL pour le carbone (notée C1), O KLL pour l'oxygène (notée O1), Al LVV pour l'aluminium (notée Al1) et Mg LVV pour le magnésium (notée Mg1). Les concentrations ont été calculées à partir des hauteurs pic à pic sur les spectres enregistrés en mode dérivé $dN(E)/dE$. Les analyses en microsonde X (EPMA)⁽⁶⁾ de la composition chimique à coeur de

(3) Modèle D101 de CAHN

(4) Microscope 2000 FX de JEOL (CUMEMSE, Université de Bordeaux I)

(5) Microanalyseur PHI 590 de PERKIN ELMER (CUMEMSE, Université de Bordeaux I)

(6) CAMEBAX de CAMECA, Paris

fibres ont été réalisées sur face polie de barreau de composite vieilli. Le carbone, l'oxygène, l'aluminium ainsi que le magnésium sont analysés à l'aide de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (i.e. raie K(WDS) pour chacun des éléments cités), alors que le silicium est analysé à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie (Si-K(EDS)). Le lithium n'a pas pu être dosé mais sa présence a été qualitativement détectée par analyses PEELS sur lames minces. La nature de la matrice a été déterminée par diffraction de rayons X, XRD⁽⁷⁾, sur une poudre obtenue par broyage d'un barreau de composite, à laquelle a été ajoutée de la poudre de silicium, servant de référence dans l'étalonnage des raies de diffraction (réflexions principales d_{hkl} à 0.3920, 0.1638, 0.1357, 0.1246 et 0.1108 nm). L'anticathode d'émission est en cuivre (i.e. longueur d'onde 0.15406 nm).

D'autre part, des essais de traction sur éprouvettes vieilles ont été effectués à température ambiante avec une vitesse de déformation constante de 0.05 % par minute⁽⁸⁾. L'évolution de la liaison interfaciale fibre/matrice a été suivie par des tests de push-out sur lames minces de composite d'épaisseur voisine de 300 μm . Le système d'indentation⁽⁹⁾ est composé d'une pointe Vickers et d'un capteur de déplacement capacitif lié au poinçon. La force est mesurée par un capteur d'effort de type inductif (charge maximale: 2 N) placé sous l'échantillon. Les vitesses d'indentation de la fibre sont de l'ordre de 0.12 $\mu\text{m/s}$.

(7) Diffractomètre D5000 de SIEMENS

(8) Modèle 8501 de INSTRON

(9) Licence ONERA

3. Résultats

3.1. Composites bruts d'élaboration

La composition chimique en % at. à coeur de fibre est: Si(37), C(47), O(16), sur la base de microanalyses par spectrométrie de rayons X conduites sur le composite brut d'élaboration. Les grains de SiC de la fibre vus par MET ont une taille moyenne de 3 nm et le carbone libre se présente sous forme de petits empilements turbostratiques de 2-3 couches aromatiques de 1 à 2 nm d'extension, comme dans la fibre avant élaboration. Une très légère diffusion de Al et de Mg dans la fibre est couramment enregistrée [Monthieux,1993]; les valeurs de concentration de ces espèces dans la fibre étudiée sont inférieures ou égales à 0.1 % at..Des analyses de la fibre par PEELS détectent également une faible quantité de lithium en provenance de la matrice.

L'interface fibre/matrice a évolué durant l'élaboration et l'on note la présence de carbone sur environ 20 nm (fig. 2 et 3). Ce carbone est constitué de couches aromatiques courtes empilées en désordre turbostratique avec un fin liseré fortement anisotrope du côté de la matrice (i.e. 3-4 nm), les couches étant cette fois disposées parallèlement à l'interface. Cette zone bien organisée est le lieu de décohésions interfaciales fréquemment observées par MET dans nos préparations, et déjà signalées par d'autres auteurs [Cutard,1993; Monthieux,1993]. La faiblesse des liaisons entre couches aromatiques peut expliquer ce phénomène, de même que l'existence de contraintes résiduelles internes dues à la différence entre les coefficients de dilatation de la fibre ($\alpha_f \approx 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ d'après Villeneuve, 1991) et de la matrice ($\alpha_m = 0.9 \text{ à } 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [Bischoff et coll., 1989]. La surface de la fibre sous-jacente à la couche de carbone est plus riche en oxygène que le coeur de la fibre sur 100 à 150 nm

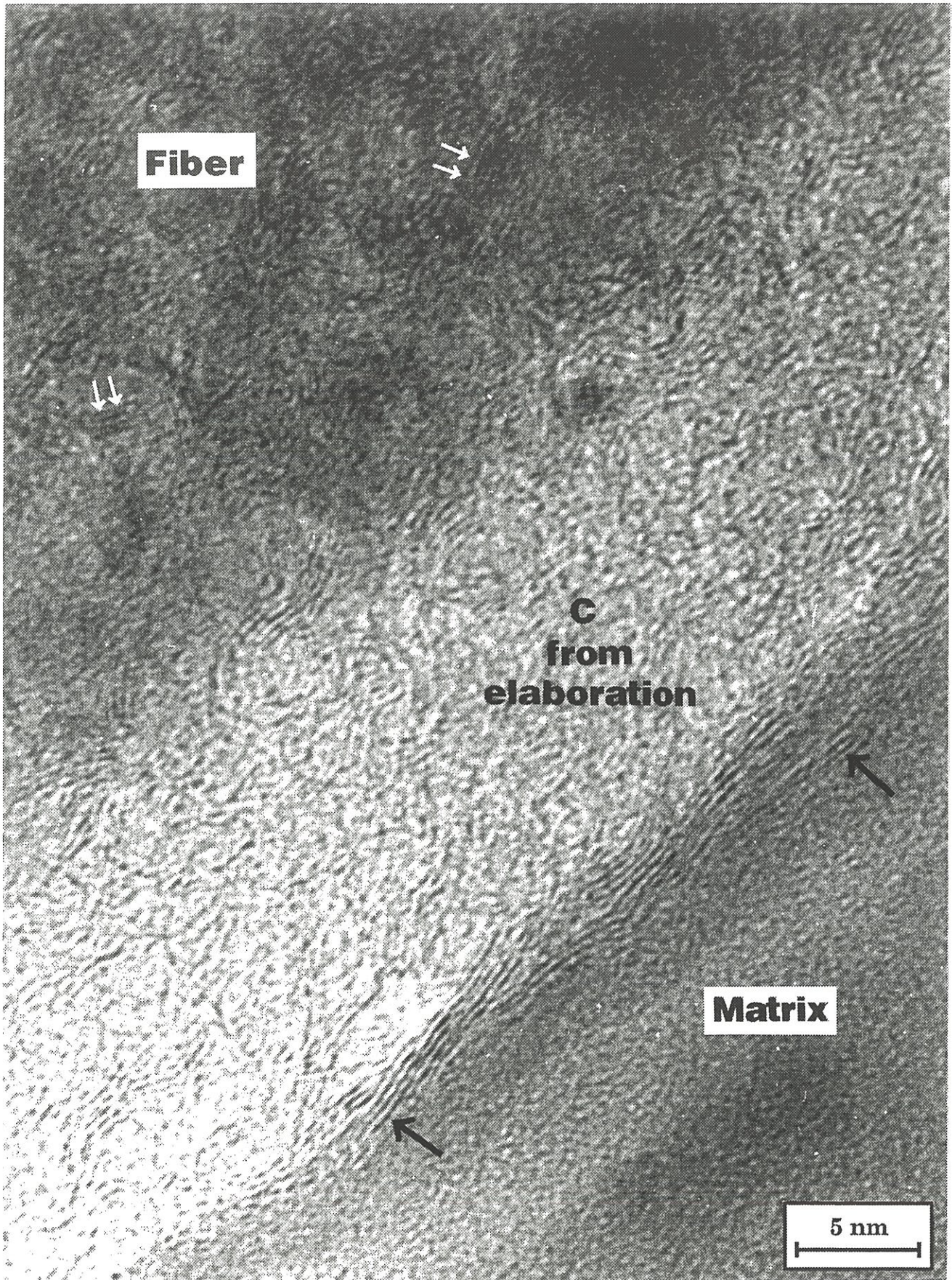


Fig. 3: Image en franges de réseau par MET de la zone interfaciale fibre/matrice dans le composite 0-90° SiC/MAS-L de référence. Les doubles flèches localisent des USB de C dans la fibre.

comme l'ont constaté Grenier et coll. [Grenier et coll.,1991] dans les composites SiC/LAS dopés ou non avec Nb₂O₅ (fig. 2).

L'analyse par diffraction des rayons X montre que la matrice est constituée d'un mélange de phases qui sont pour l'essentiel et par ordre d'importance décroissante: le spodumène β (LiAlSi₂O₆), une phase de structure "high quartz" contenant soit du magnésium et de l'aluminium (MgAl₂Si₄O₁₂), soit du lithium, eucryptite β (LiAlSiO₄), et en faibles quantités de la cordiérite α (2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂) et de la mullite (3Al₂O₃-2SiO₂) (fig. 4). Une phase amorphe ou très mal cristallisée a été localisée en MET près de la surface des fibres, ou au sein de la matrice sous forme de poches; Monthioux détermine sa composition chimique comme étant LiAlSi₂O₆ [Monthioux,1993]. Une phase intergranulaire contenant du carbone libre est également détectée dans la matrice; elle provient des résidus de pyrolyse des liants utilisés dans la préparation des préimprégnés [Monthioux,1993; Kervadec,1993]. Le carbone est distribué de manière inhomogène dans la matrice (entre 1 et 12 % at.).

3.2. Vieillessement sous vide ou argon

Les vieillissements sous vide ou sous pression partielle d'argon (70 kPa) conduisent à une perte de masse du composite d'autant plus rapide que la température dépasse 1100°C (fig. 5). Dans ces conditions, les valeurs de $\Delta m/m_0$ peuvent atteindre 20 %. Ces valeurs très importantes semblent devoir être à relier à l'évolution de la matrice silicatée ou à des réactions entre la fibre et la matrice, plutôt qu'à celle de la fibre, qui est connue pour demeurer stable jusqu'à 1000-1100°C [Clark,1985].

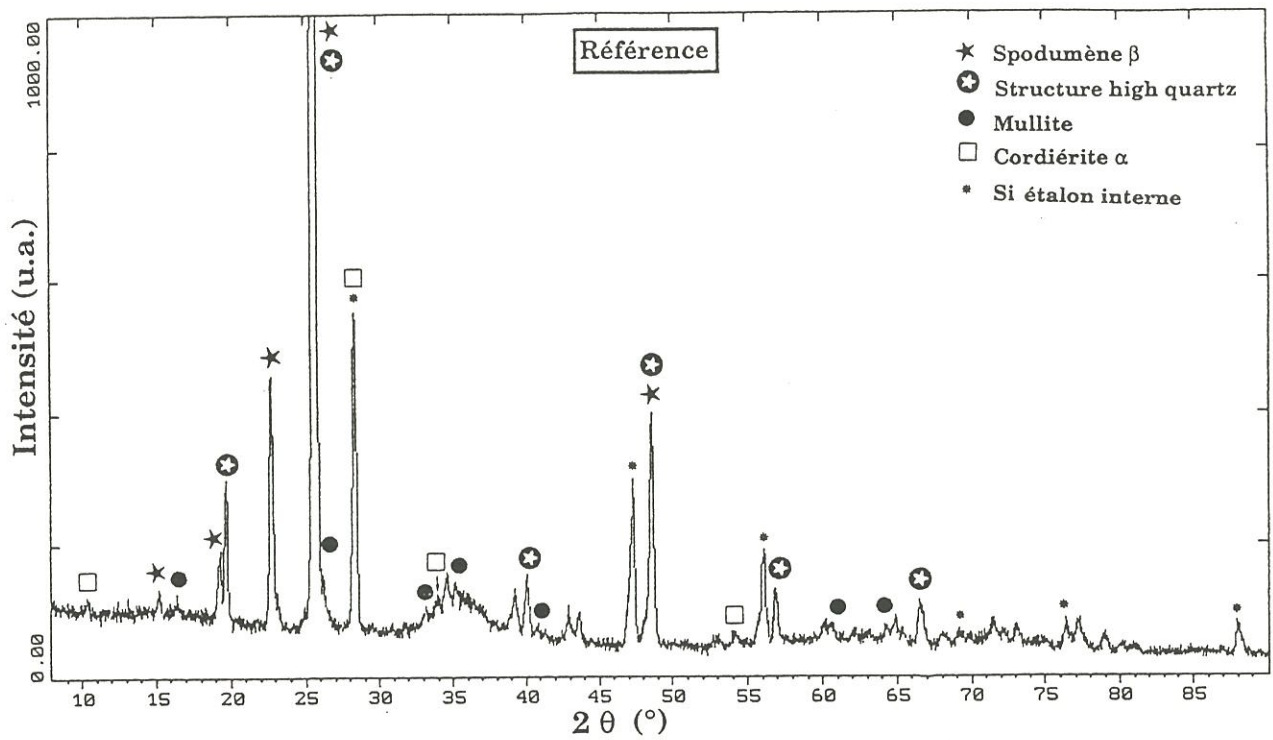


Fig. 4: Diagramme de diffraction X de la matrice dans le composite 0-90° SiC/MAS-L de référence.

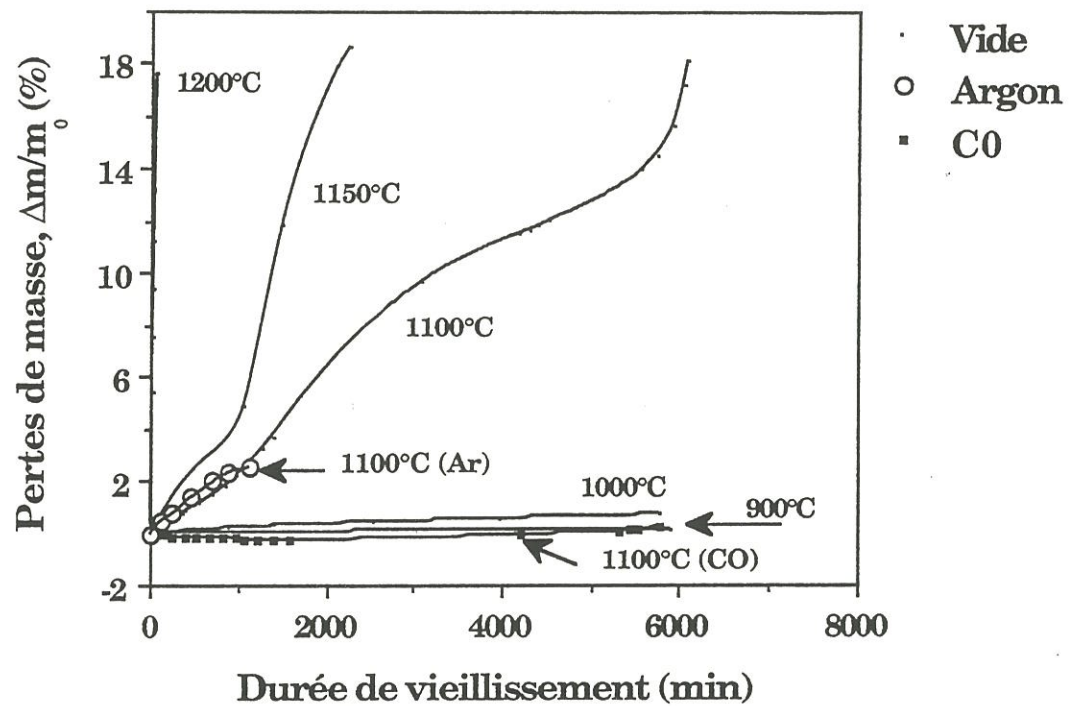


Fig. 5: Courbes de pertes de masse enregistrées pour les composites SiC/MAS-L vieillis entre 900 et 1200°C sous vide (pression résiduelle: 10^{-3} Pa), argon (70 kPa) ou CO (100kPa).

Cependant, cette matrice est très hétérogène et les analyses par EPMA donnent une dispersion importante des résultats, du même ordre que celle observée pour la référence (Tableau 2a). Après vieillissement du matériau, il n'a pas été possible d'attribuer la variation de la composition globale de la matrice à un phénomène chimique particulier. Il est à noter que le lithium n'étant pas dosable par EPMA, il ne figure pas dans les tableaux de résultats correspondants (Tableaux 2a et 2b). Néanmoins, des analyses par PEELS réalisées sur les lames minces de divers échantillons ont permis de détecter la présence ou non de cet élément.

3.2.1. $T \leq 1000^\circ\text{C}$

Les traitements effectués sous **vide** pendant près de 100 h à 900° ou 1000°C ne font quasiment pas évoluer la fibre, qui présente des grains de SiC de 2-3 nm, une composition chimique à coeur pratiquement inchangée (Tableau 2b), et une surface riche en oxygène sur 100 nm.

L'interphase initiale de carbone conserve une épaisseur voisine de 20 nm avec une microstructure identique à celle décrite au paragraphe 3.1..

Cependant, l'analyse par SEA d'une fibre déchaussée après rupture du composite vieilli 100h à 1000°C , met en évidence, d'une part, une décohésion préférentielle fibre/matrice au niveau de la matrice, et, d'autre part, une diffusion marquée du silicium et des éléments légers Al et Mg de la matrice jusqu'à une profondeur de 100 nm dans la fibre (fig. 6). Le taux de magnésium apparaît comme uniforme dans toute la fibre avec une valeur de 0.2 % at. supérieure à celle du témoin(**) (Tableau 2b). L'observation du faciès de rupture de l'éprouvette correspondante montre que la matrice tapisse les

(**) matériau brut d'élaboration

Echantillon	% Atomique				
	Si	C	O	Al	Mg
référence (**)	18-22	1-12	57-63	8-12	2-3
vide, 1000°C, 96h vide, 1100°C, 16h (+) vide, 1100°C, 102h	18-22	1-12	57-63	8-12	2-3
CO, 1100°C, 96h (*)	18-22	1-12	57-63	8-12	2-3

Analyse qualitative par PEELS du Li: (**) présent; (*) aléatoire; (+) absent

Tableau 2a: Analyse de la composition chimique de la matrice par EPMA dans le composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli sous vide à 1100°C (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa) ou sous CO (100 kPa). Erreur (at. %) ≤ 1 %.

Echantillon	% Atomique					C/Si
	Si	C	O	Al	Mg	
référence (**)	37	47	16	/	0.1	1.27
vide, 1000°C, 96h	37	47	16	/	0.2	1.27
vide, 1100°C, 16h (+)	37	47	16	/	0.1	1.27
vide, 1100°C, 102h	38	46	15.5	/	0.5	1.21
CO, 1100°C, 96h (+)	34	42	20	3	1.3	1.24

Analyse qualitative par PEELS du Li: (**) présent; (+) absent

Tableau 2b: Analyse de la composition chimique de la fibre par EPMA dans le composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli sous vide (pression résiduelle: 10^{-1} à 10^{-3} Pa) ou sous CO (100 kPa). Erreur (at. %) ≤ 1 %.

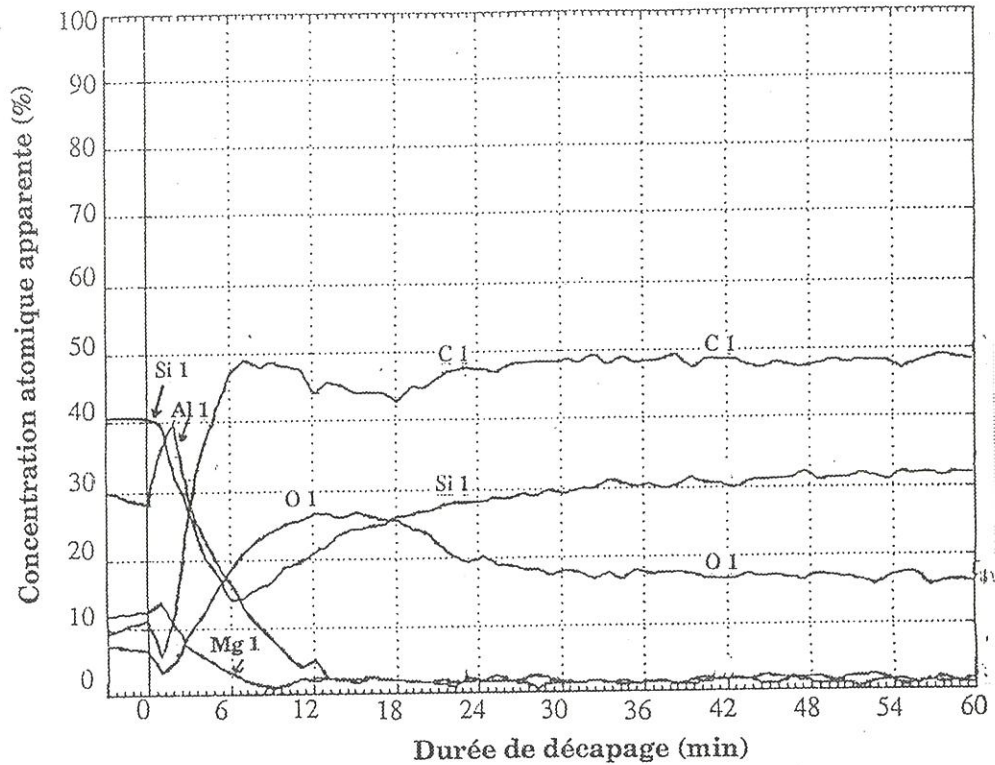


Fig. 6: Analyse par SEA sur une fibre déchaussée du composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli pendant 96 h à 1000°C sous vide (pression résiduelle: 5.10^{-4} Pa): profils de concentration en profondeur suivant une direction perpendiculaire à la surface de la fibre avec une vitesse apparente de décapage de 8 nm/min (référence Ta_2O_5).

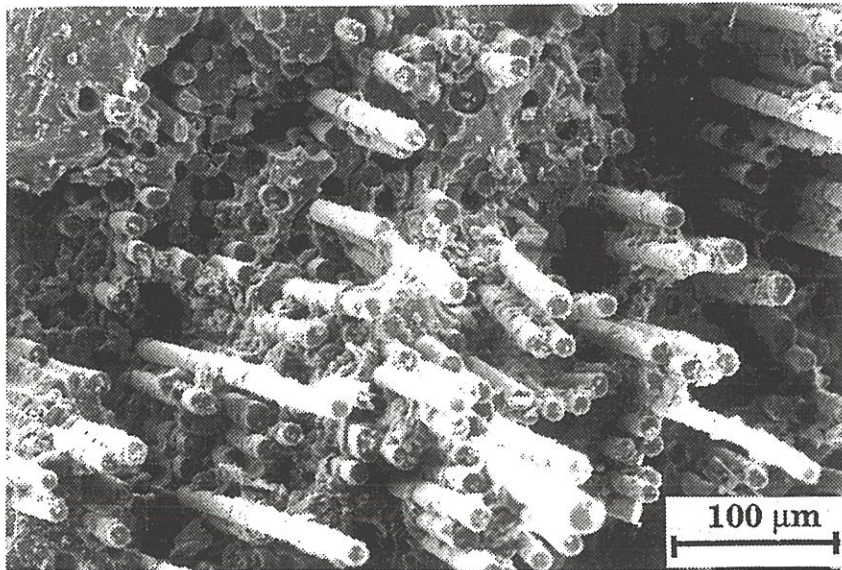


Fig. 7: Micrographie MEB du faciès de rupture de l'éprouvette du composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli pendant 96 h à 1000°C sous vide (pression résiduelle: 5.10^{-4} Pa).

fibres déchaussées (fig. 7), contrairement au cliché de référence(**) (fig. 1), confirmant ainsi l'augmentation de l'intensité de la liaison fibre/matrice, suggérée par la diffusion des éléments de la matrice vers la fibre détectée en SEA (fig. 6).

La matrice se transforme par ailleurs dès 900°C. On note après 98 h de traitement une augmentation de la quantité de phase hexagonale "high quartz" accompagnée de la disparition des phases de mullite et de cordiérite α (fig. 8). Par contre, après 96 h de vieillissement à 1000°C, la phase cordiérite α s'est nettement développée; la phase de spodumène β a diminué et la phase "high quartz" a disparu (fig. 9).

Les courbes de traction relatives aux composites vieillis jusqu'à 1000°C présentent un niveau de contrainte plus élevé que pour la référence (i.e. 190 contre 170 MPa) (fig. 10). L'allongement à rupture est également plus important (i.e. 0.65 % pour un vieillissement à 900°C contre 0.42 %) avec un déchaussement de fibres tout aussi prononcé que dans le témoin. L'observation optique de la matrice du matériau témoin montre que les fissures sont refermées après relâchement de la contrainte en traction. Par contre, l'endommagement par microfissuration de la matrice du composite vieilli à 900°C apparaît nettement plus marqué avec des fissures visibles et un pas de fissuration régulier (i.e. $\delta = 200 \mu\text{m}$). Cette observation traduit une meilleure capacité du composite à transférer la charge sur les fibres. Le module d'Young a chuté de façon plus significative lors du traitement à 1000°C que durant celui à 900°C (i.e. respectivement 75 et 87 GPa), confirmant ainsi une évolution plus importante du matériau à 1000°C, comme le

(**) matériau brut d'élaboration

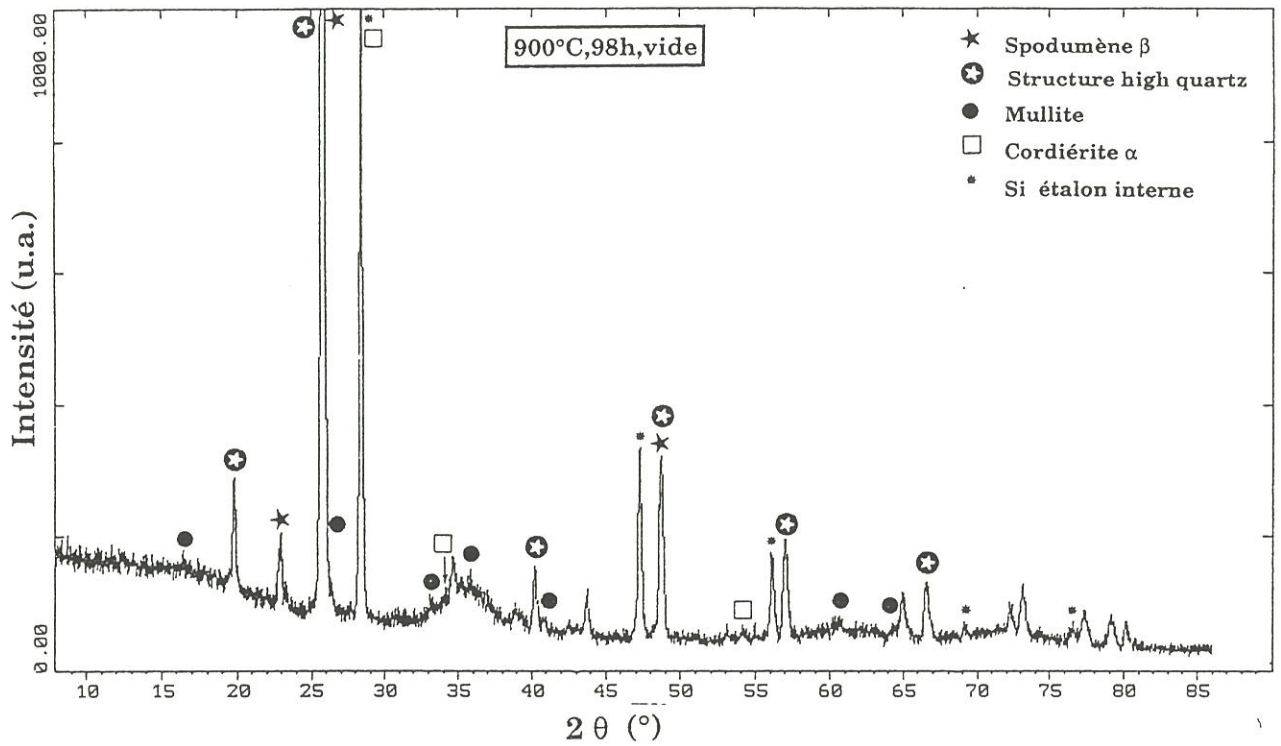


Fig. 8: Diagramme de diffraction X de la matrice dans le composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli pendant 98 h à 900°C sous vide (pression résiduelle: 1.10^{-3} Pa).

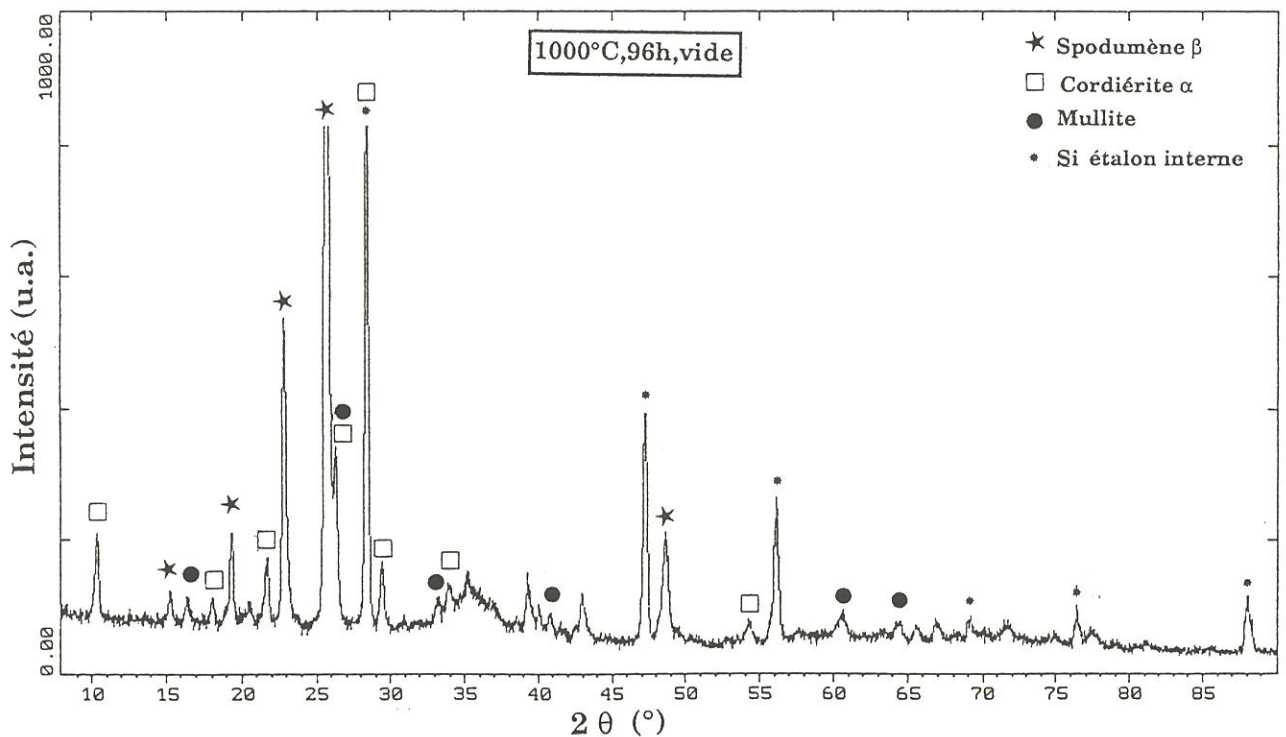


Fig. 9: Diagramme de diffraction X de la matrice dans le composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli pendant 96 h à 1000°C sous vide (pression résiduelle: 5.10^{-4} Pa).

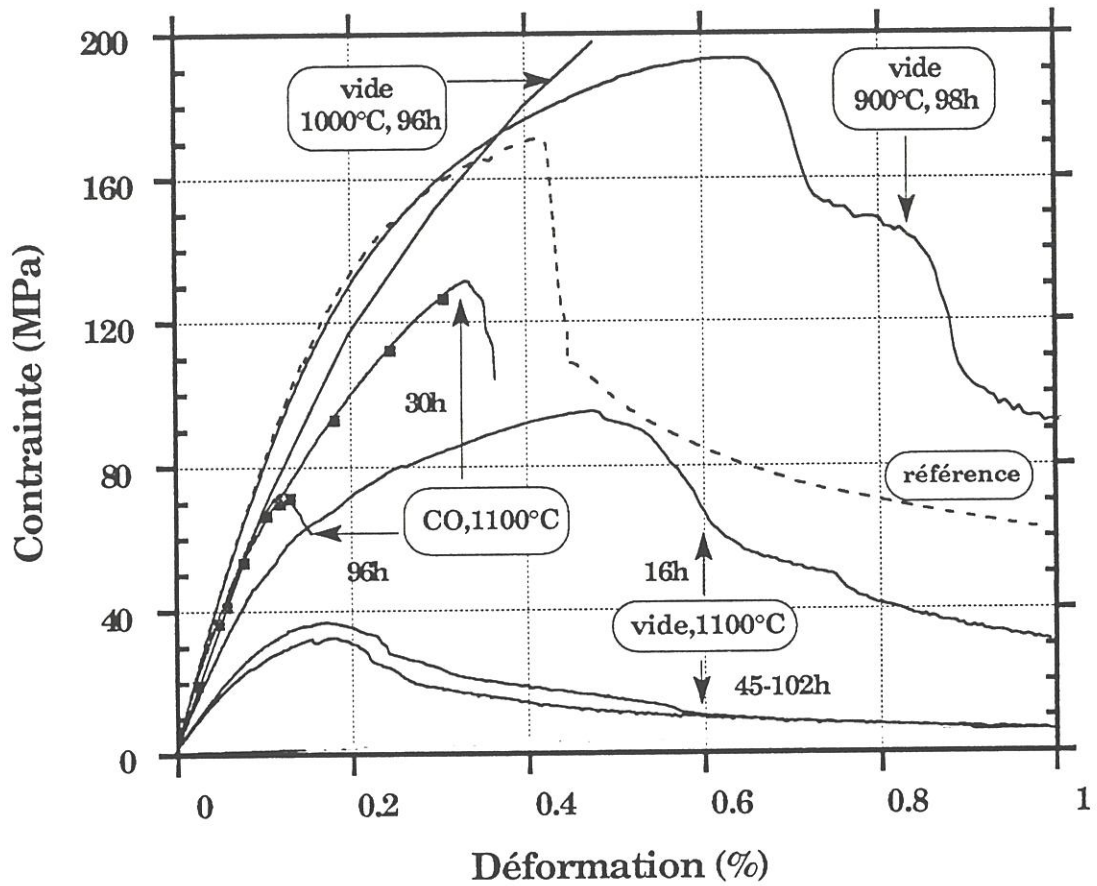


Fig. 10: Courbes de traction à l'ambiante des composites 0-90° SiC/MAS-L vieillis sous vide (pression résiduelle: 10^{-3} Pa) ou sous CO (pression: 100 kPa).

laissaient prévoir les modifications de la nature de la matrice identifiée par XRD (fig. 8 et 9).

3.2.2. $T = 1100^{\circ}\text{C}$

Les traitements à 1100°C sous **vide** ou sous **argon** ont été effectués suivant des durées comprises entre 16 et 100 h (Tableau 1). Les pertes de masse de l'éprouvette vieillie sous vide atteignent 2.5 % après seulement 16 h de vieillissement pour dépasser 10 % après 45 h de traitement (fig. 5). L'observation par MEB de l'éprouvette vieillie pendant 102 h montre que les nappes externes de fibres sont dépourvues de matrice, expliquant les pertes de masse élevées.

Les fibres observées en MET ont légèrement évolué comme en témoigne la croissance des grains de SiC, qui atteignent des tailles de l'ordre de 5-6 nm après 102 h de vieillissement sous vide; leur surface analysée par SEA donne une composition proche de SiC avec peu d'oxygène. La composition chimique à coeur est légèrement modifiée par rapport aux fibres de référence (Tableau 2b, fig. 11): le lithium n'y est pas détecté par PEELS et la diffusion du magnésium s'est poursuivie donnant une concentration de 0.5 % at. dans tout le volume (fig. 11).

L'analyse de la zone interfaciale montre que la couche de carbone qui se forme lors de l'élaboration du composite évolue avec la durée du traitement: (i) par augmentation de son épaisseur au début du vieillissement sous vide ou sous argon (i.e. $e = 60$ nm pour $t < 20$ h) (fig. 12) et (ii) par sa transformation en une bande constituée de gros grains de SiC après 100 h de traitement sous vide (fig. 13). Le cliché MET du matériau vieilli pendant 16 h (fig. 12) révèle, par ailleurs, le lieu préférentiel de la décohésion fibre/matrice, juste sous la bande

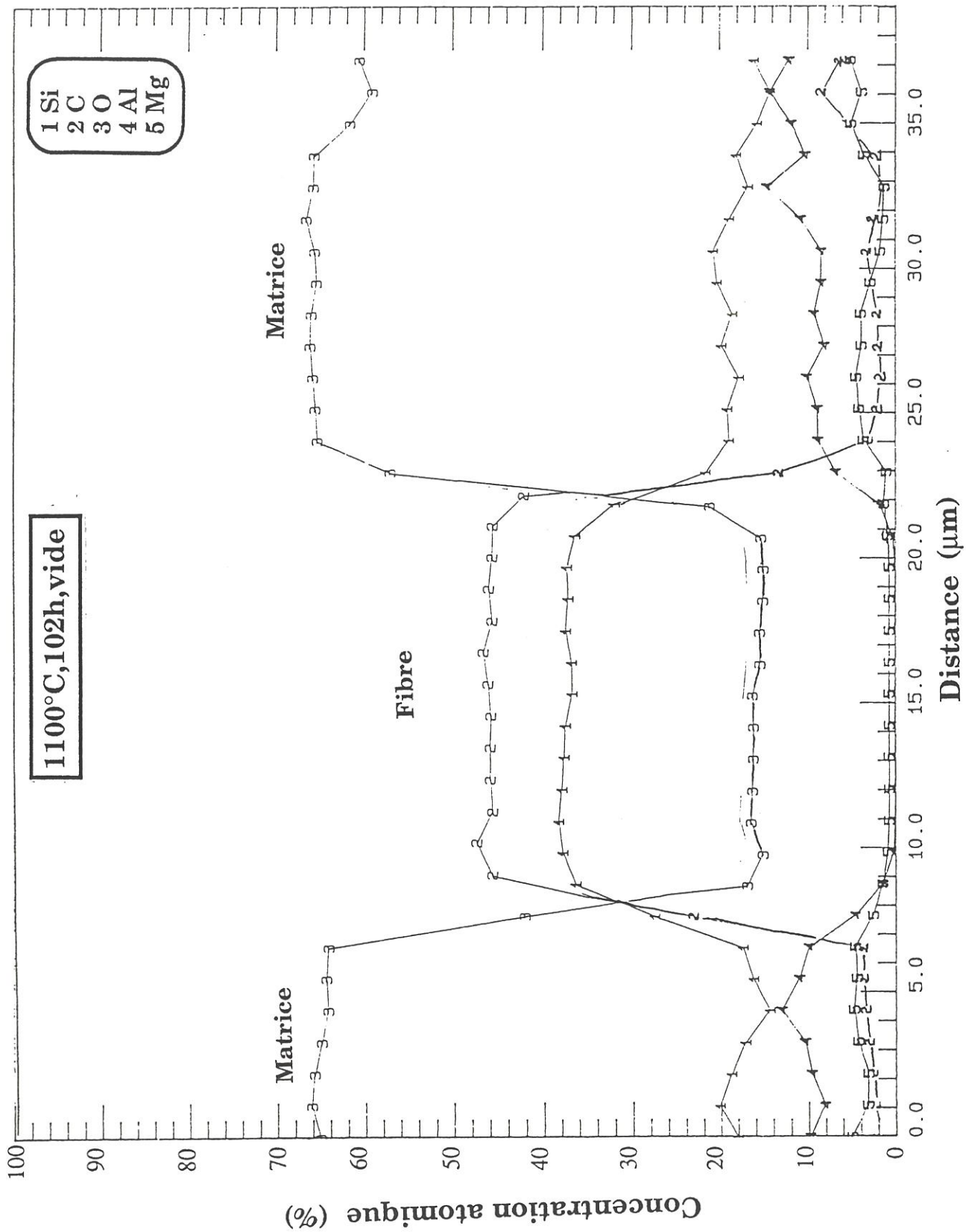


Fig. 11: Profils de concentration atomique obtenus par EPMA sur une fibre et sur la matrice avoisinante dans un composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli pendant 102 h à 1100°C sous vide (pression résiduelle: 10⁻⁴ Pa). [Si-K(EDS); C-K(WDS); O-K(WDS); Al-K(WDS); Mg-K(WDS)].

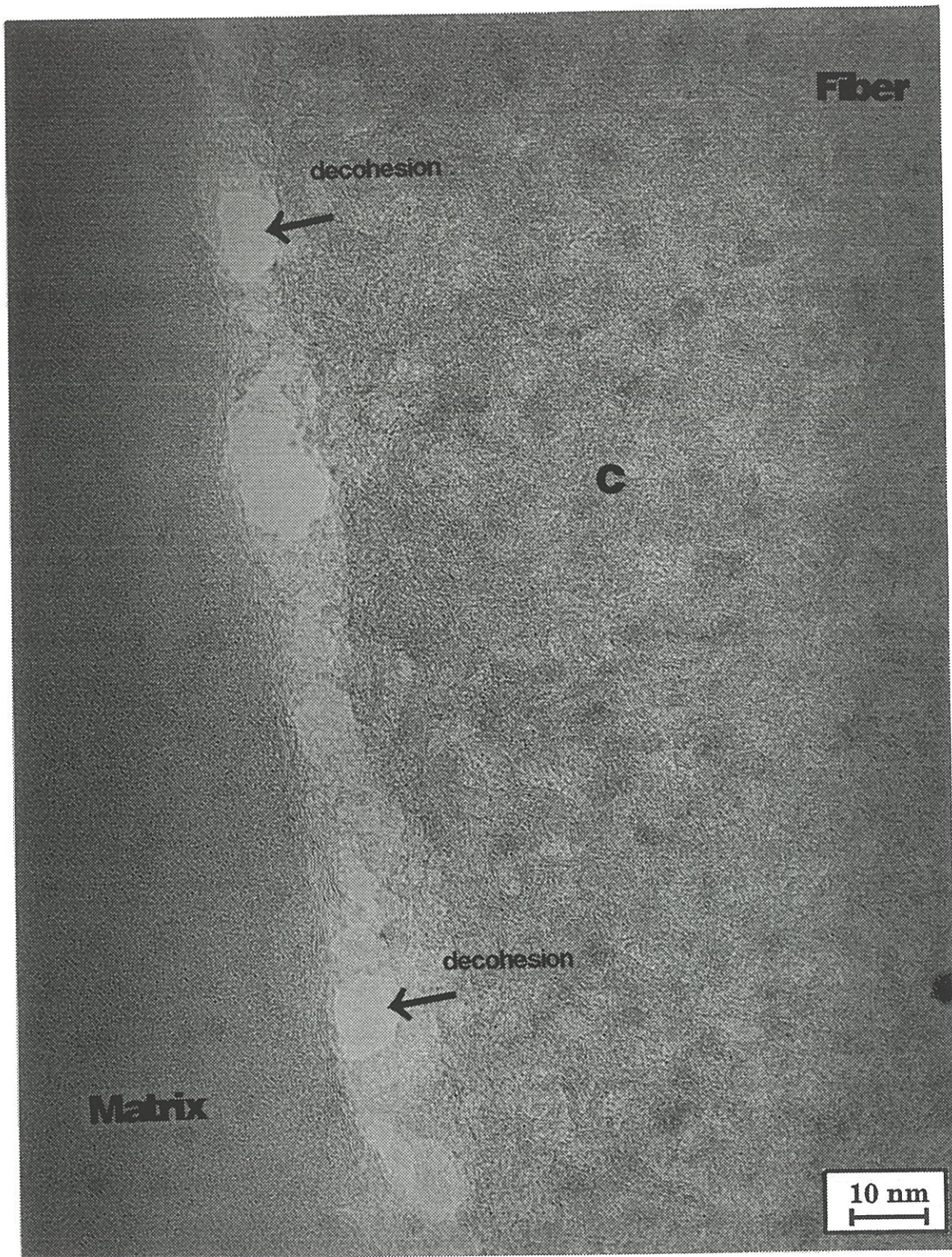


Fig. 12: Image en franges de réseau par MET de la décohésion interfaciale fibre/matrice dans le composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli pendant 16 h à 1100°C sous vide (pression résiduelle: $5 \cdot 10^{-3}$ Pa).

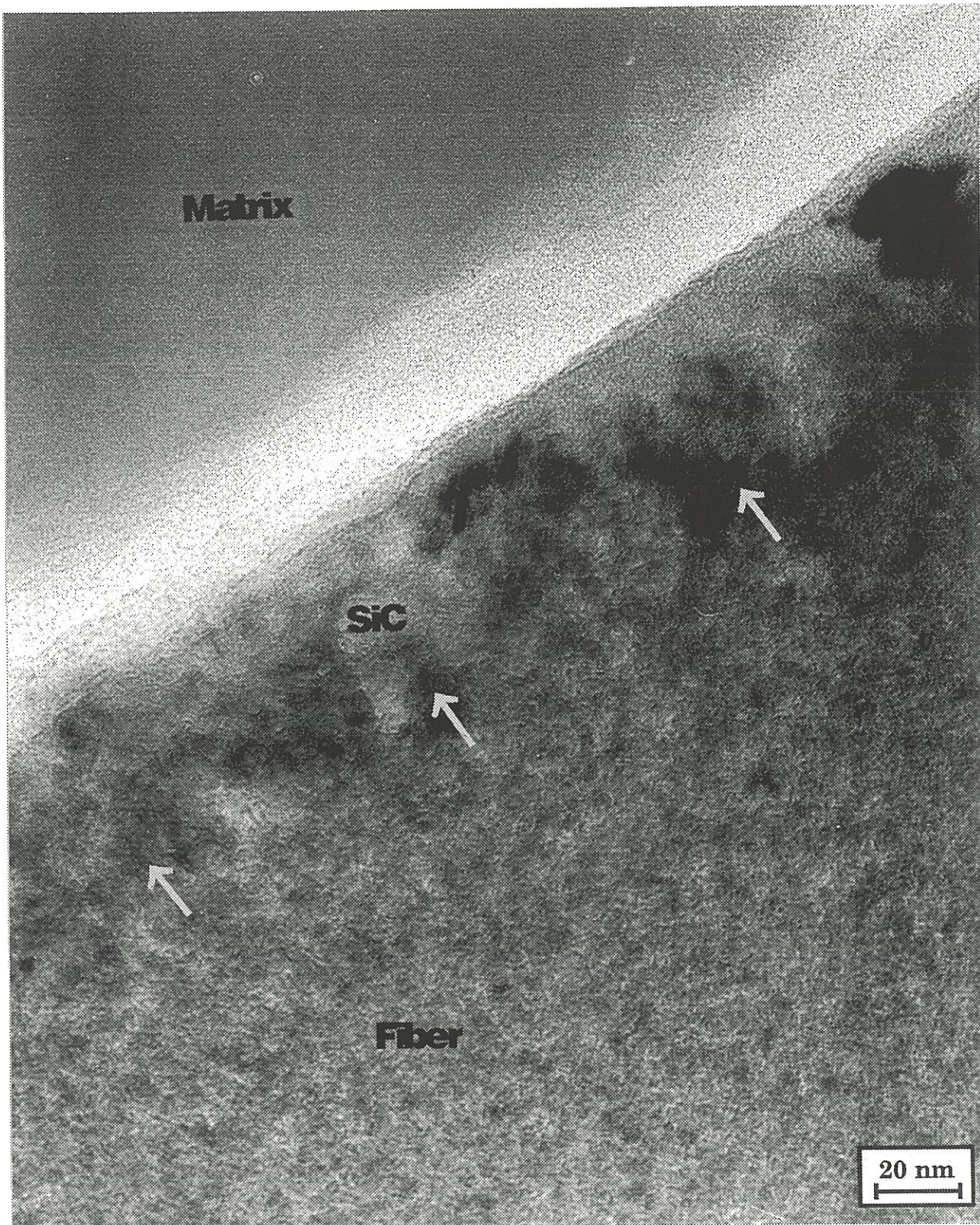


Fig. 13: Image en fond clair par MET de la zone interfaciale fibre/matrice dans le composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli pendant 102 h à 1100°C sous vide (pression résiduelle: 1.10^{-4} Pa).

de 3-4 nm de carbone anisotrope du côté matrice (déjà notée dans le matériau brut d'élaboration (fig. 3)).

La matrice commence à se transformer dès les premières heures de vieillissement à 1100°C sous vide: (i) la diffraction des rayons X montre une cristallisation accrue de cordiérite α et de mullite avec disparition de la phase spodumène β (fig. 14), et (ii) les analyses PEELS n'ont pas permis de détecter le lithium.

Sous argon, le diagramme X du composite vieilli à 1100°C présente une transformation moins prononcée que sous vide puisque: (i) le spodumène β est toujours présent, et (ii) la cordiérite α n'a pas cristallisé de manière marquée (fig. 15).

Les courbes de traction correspondant aux vieillissements sous vide affichent des niveaux de contrainte à rupture peu élevés (i.e. $\sigma_r = 94$ MPa pour $t = 16$ h, $\sigma_r = 35$ MPa lorsque $45 < t$ (h) < 102) (fig. 10). De plus, la limite élastique de ces matériaux est relativement faible (i.e. $\sigma_{\text{élast}} = 45$ MPa pour $t = 16$ h, $\sigma_{\text{élast}} = 20$ MPa lorsque $45 < t$ (h) < 102). D'autre part, l'état de la liaison interfaciale fibre/matrice a été suivi par des essais de push-out (fig. 16).

Le coefficient de frottement dans ce système décohésif peut être considéré comme négligeable ($\mu = 0.01$) [Pérès,1988], et le modèle considérant la contrainte de cisaillement τ à seuil constant peut s'appliquer. Les valeurs de τ ont donc été calculées par la relation simple suivante:

$$\tau = F/(2 \pi r t) \quad (1)$$

F: force appliquée

r: rayon de la fibre

t: épaisseur de la lame

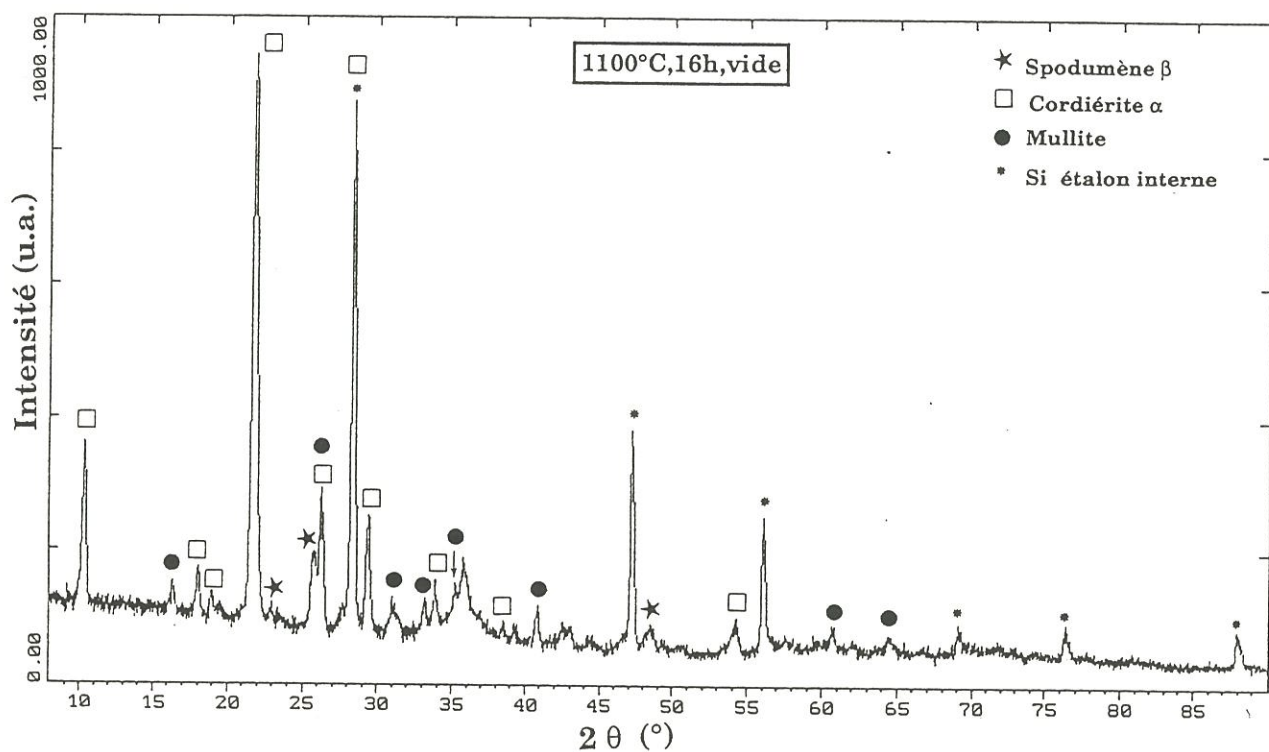


Fig. 14: Diagramme de diffraction X de la matrice dans le composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli pendant 16 h à 1100°C sous vide (pression résiduelle: $5 \cdot 10^{-3}$ Pa).

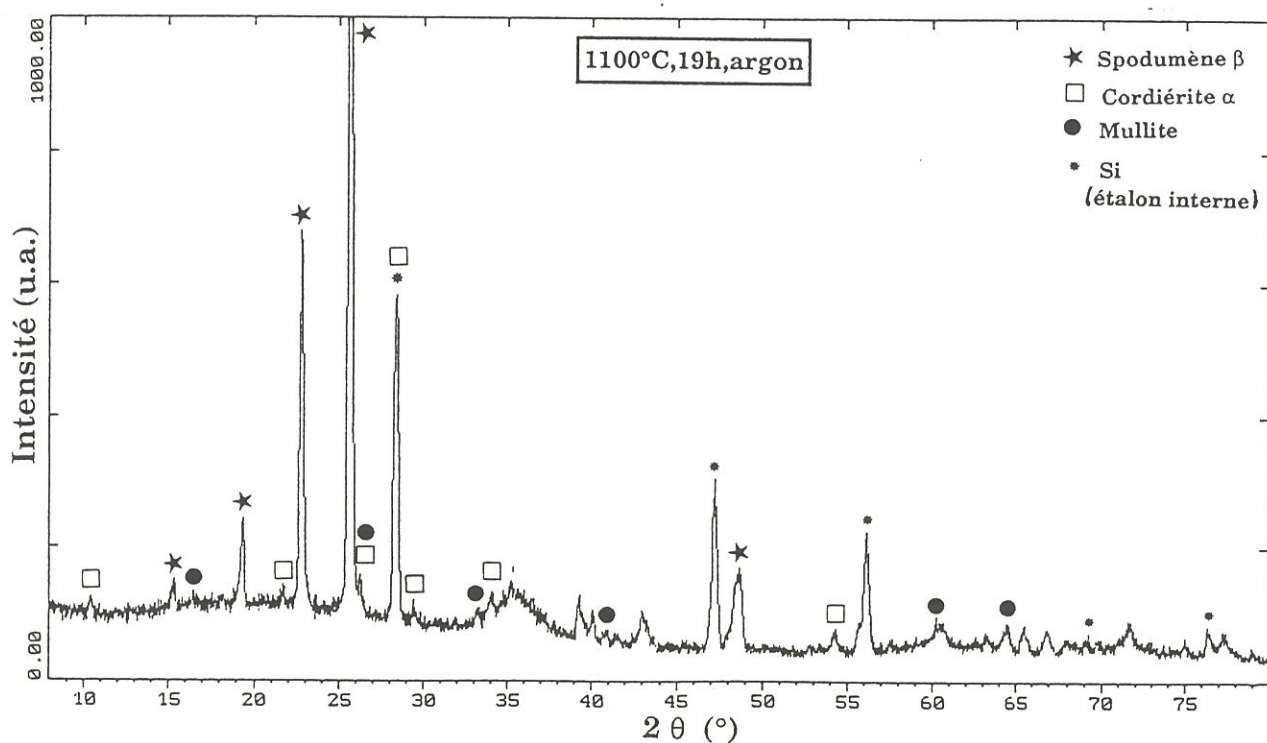


Fig. 15: Diagramme de diffraction X de la matrice dans le composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli pendant 19 h à 1100°C sous argon (pression: 70 kPa).

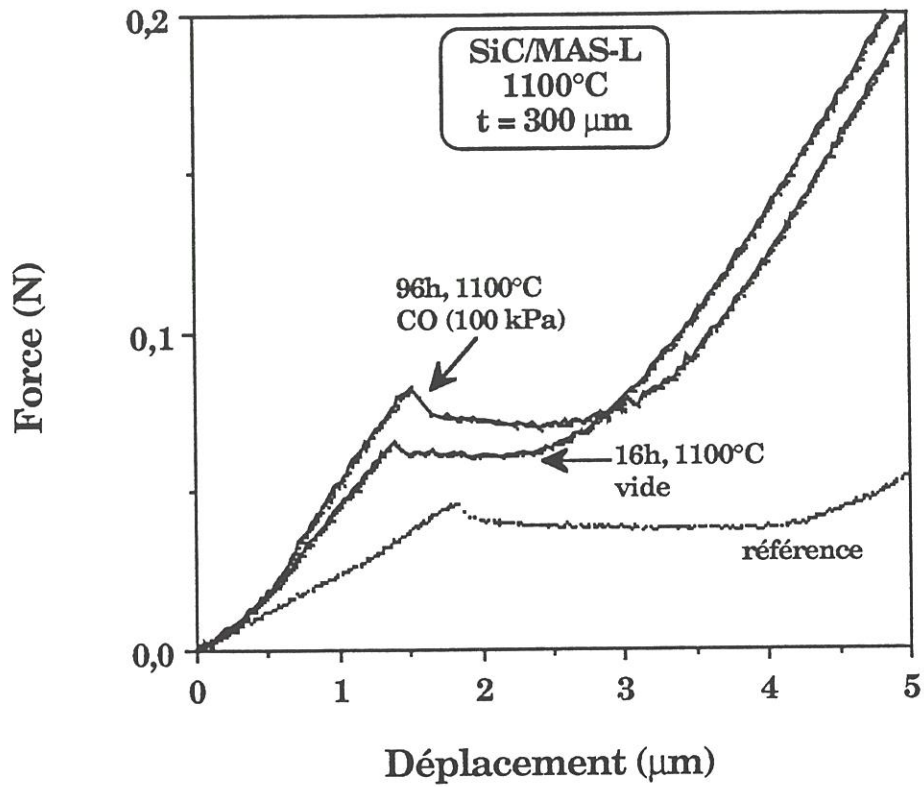


Fig. 16: Courbes de type push-out sur des lames minces de composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli sous vide (pression résiduelle: $5 \cdot 10^{-3}$ Pa) ou sous atmosphère de CO (100 kPa). Epaisseur $t \approx 300 \mu\text{m}$.

Les courbes obtenues pour le matériau témoin ainsi que pour les composites vieillies pendant 96 h à 1000°C et pendant 16 h à 1100°C sous vide, sur des lames de 300 µm d'épaisseur, présentent quasiment le même niveau de force critique (i.e. $F_c \approx 0.05$ N). Le calcul réalisé à partir de 15 à 30 essais sur des fibres de diamètre moyen 15 µm donne alors une valeur moyenne de τ égale à 5 MPa pour le témoin et pour l'échantillon vieilli à 1000°C, et égale 6 MPa pour le matériau vieilli à 1100°C (Tableau 3). La dispersion des valeurs de τ est cependant nettement moins importante dans le cas du matériau vieilli à 1000°C. Ces résultats sont comparables à ceux donnés par Passilly et coll., suite à des tests d'indentation (push-in) sur des composites similaires [Passilly et coll., 1993]. La dégradation de la matrice est telle pour les matériaux vieillis à 1100°C pendant plus de 45 h que la préparation de lames minces a été impossible. En outre, l'état de la zone interfaciale observée en MET laisse présager une valeur de τ très faible (sans doute inférieure à 5 MPa). La portion des courbes de push-out relative au frottement montre par ailleurs un glissement lisse, caractéristique des composites pour lesquels $\alpha_m < \alpha_f$ [Jero et Kerans, 1991].

3.3. Vieillissement sous CO

Les vieillissements sous **atmosphère de CO (100 kPa) à 1100°C** (Tableau 1) ne mènent à aucune variation de masse notable du composite même après des temps longs de traitement (i.e. $\Delta m/m_0 = \pm 0.2$ %) (fig. 5).

Les fibres du matériau traité pendant 30 h possèdent des grains de SiC de taille inchangée par rapport à la référence, tandis que celles du matériau vieilli pendant 96 h enregistrent une légère croissance cristalline avec des grains de SiC de l'ordre de 5 nm. Dans ce dernier cas, la composition

Echantillon	t (μm)	F critique (N)	τ (MPa)
référence	265	0.05 ± 0.02	5 ± 2
1000°C, 96h, vide	235	0.05 ± 5.10 ⁻³	5 ± 0.5
1100°C, 16h, vide	310	0.08 ± 0.03	6 ± 2
1100°C, 96 h, CO(100 kPa)	270	0.08 ± 0.02	7 ± 2

Tableau 3 : Résultats d'indentation (push-out) sur composite 0-90° SiC/MAS-L. La valeur F_c est une moyenne obtenue sur 15 à 30 essais. Le diamètre des fibres testées est proche de 15 μm.

chimique à coeur de fibre s'est enrichie en oxygène (i.e. 20 % at.) ainsi qu'en aluminium (i.e. 3 % at.) et en magnésium (i.e. 1.3% at.). Le rapport C/Si a légèrement diminué par rapport à la référence (i.e. 1.24 contre 1.27) (Tableau 2b) (fig. 17). Les profils SEA donnant la composition chimique de la surface de la fibre confirment également ces résultats (fig. 18). Le lithium n'est pas détecté dans les fibres (Tableau 2b).

La zone interfaciale fibre/matrice est modifiée par la présence d'une couche de carbone anisotrope, d'épaisseur croissante avec la durée du vieillissement (i.e. $e = 15$ nm pour $t = 30$ h, $e = 70$ nm pour $t = 96$ h) (fig. 19, 20). D'autre part, la couche initiale de 20 nm de carbone formée en surface de fibre au cours de l'élaboration du composite, est triplée après 96 h de traitement (fig. 20) alors qu'elle n'a pratiquement pas évolué après 30 h de vieillissement (fig. 19).

La matrice du composite vieilli pendant 30 h ou 96 h, à 1100°C sous CO, possède une structure vitreuse plus marquée que la référence (fig. 21 et 3) ou qu'après un vieillissement sous vide (fig. 14).

Les analyses par EPMA de la composition chimique de la matrice ne permettent pas de déceler de différence fondamentale avec la composition de la référence (Tableau 2a). Les analyses par PEELS révèlent une présence aléatoire de lithium dans la matrice.

Les essais de traction réalisés sur les éprouvettes de composite SiC/MAS-L traitées à 1100°C sous CO pendant près de 100 h, révèlent que le matériau conserve un module d'Young proche de celui du témoin (i.e. $E = 85$ GPa) (Tableau 1, fig. 10). Cependant, la durée du vieillissement est néfaste au niveau (i) de la contrainte à rupture qui décroît de 170 à 130 MPa au bout de 30h, puis tombe à 70 MPa après 96 h, et (ii) de l'allongement à rupture qui passe de 0.3 % à 0.16 % dans le même temps.

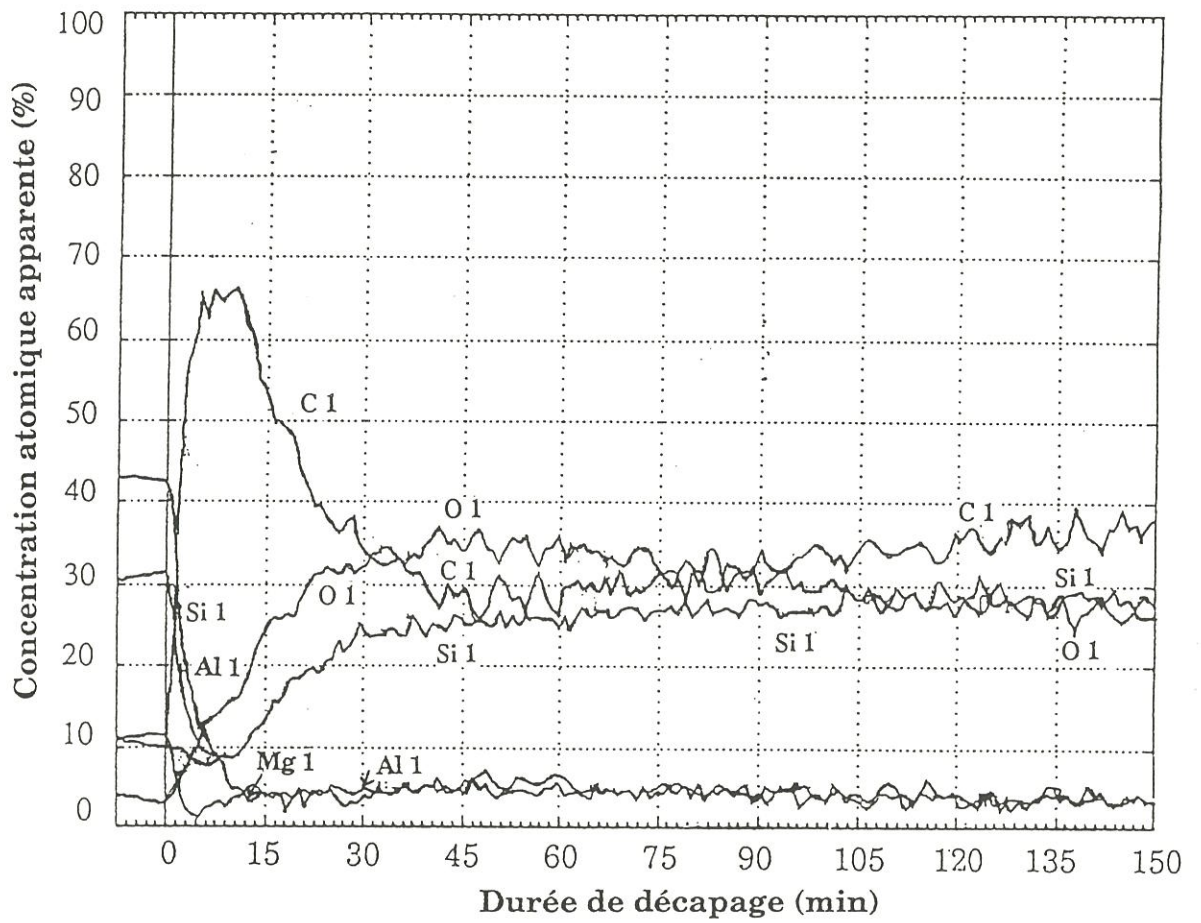


Fig. 18: Analyse par SEA sur une fibre déchaussée du composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli pendant 96 h à 1100°C sous CO (pression partielle: 100 kPa): profils de concentration en profondeur suivant une direction perpendiculaire à la surface de la fibre avec une vitesse apparente de décapage de 8 nm/min (référence Ta₂O₅).

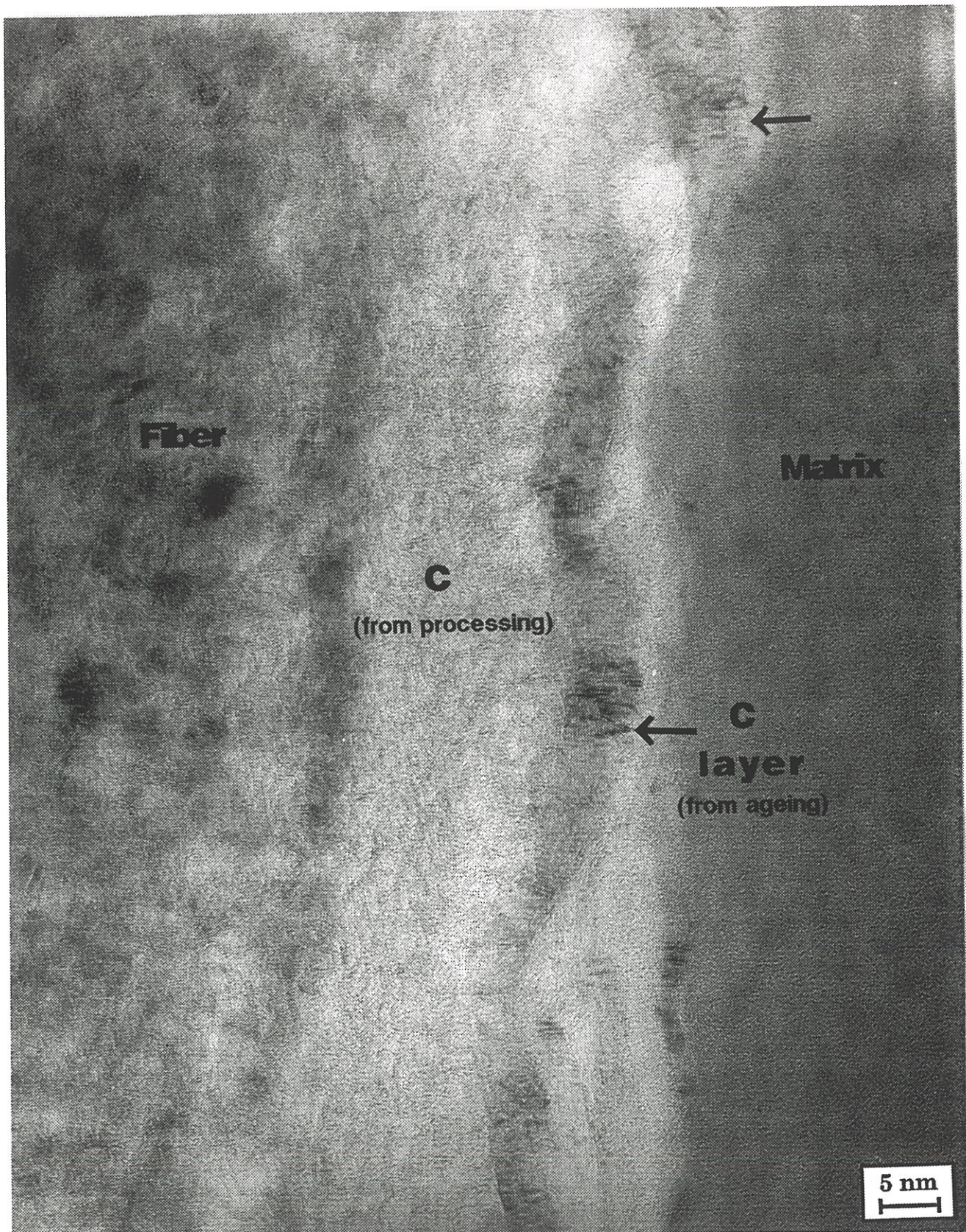
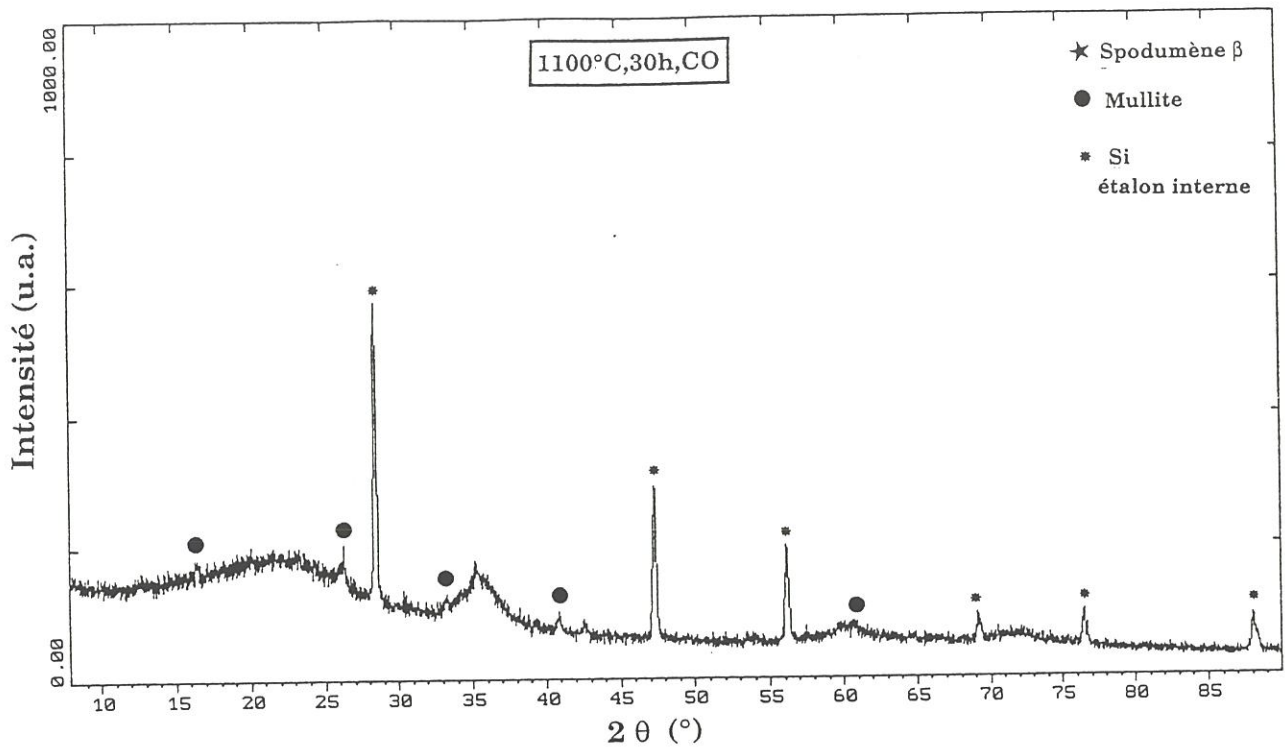


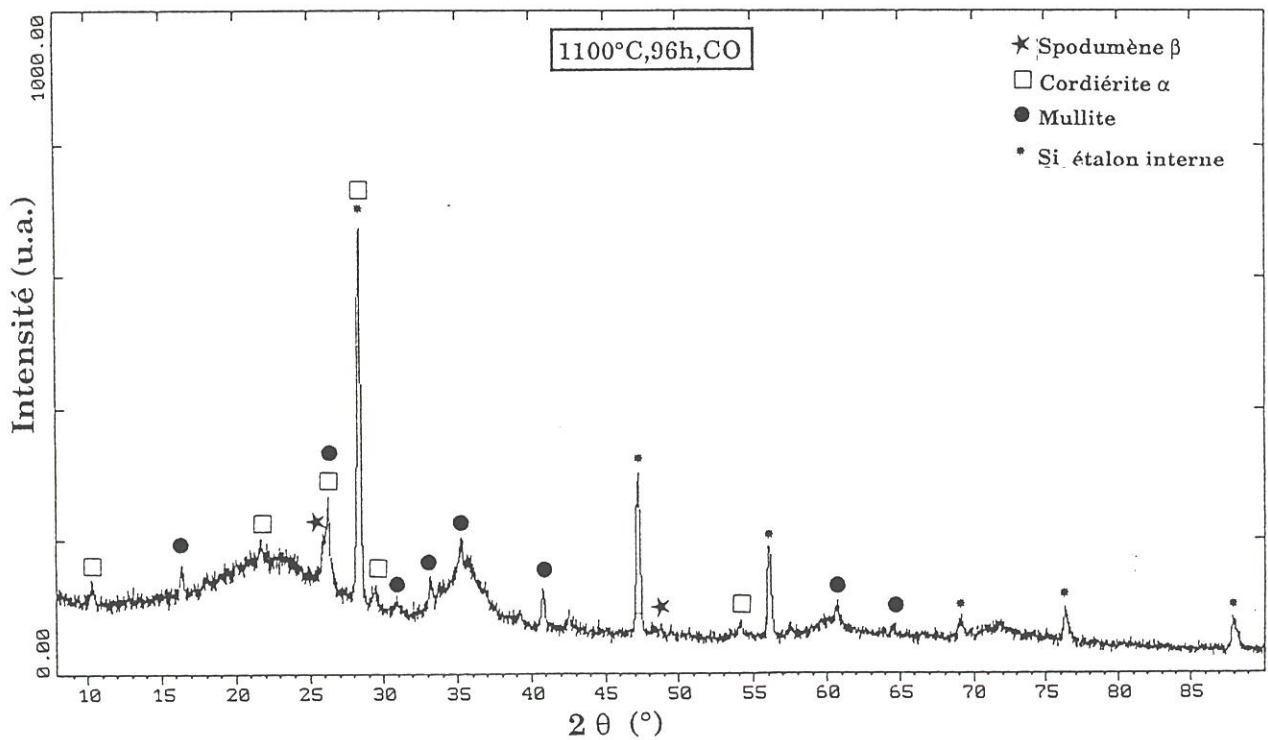
Fig. 19: Image en franges de réseau par MET de la zone interfaciale fibre/matrice dans le composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli pendant 30 h à 1100°C sous CO (pression partielle: 100 kPa).



Fig. 20: Image en franges de réseau par MET de la zone interfaciale fibre/matrice dans le composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli pendant 96 h à 1100°C sous CO (pression partielle: 100 kPa).



(a)



(b)

Fig. 21: Diagramme de diffraction X de la matrice dans le composite 0-90° SiC/MAS-L vieilli à 1100°C sous CO (pression: 100 kPa) pendant (a) 30 h et (b) 96h.

Les courbes de push-out du composite vieilli pendant 96 h à 1100°C présentent un niveau de force critique supérieur à celui du témoin (fig. 16). La valeur moyenne de contrainte de cisaillement interfacial τ calculée à partir de l'équation (1) est ainsi globalement légèrement plus élevée (i.e. $\tau = 7$ MPa) (Tableau 3).

4. Discussion

4.1. Aspects physico-chimiques

Les modifications de la **matrice** sont fortement **dépendantes de la température** (i.e. évolution significative dès 1000°C sous vide) (fig. 4, 9) et **de la nature de l'atmosphère de vieillissement** (fig. 14, 15 et 21). Les évolutions cristallographiques et chimiques de la matrice au sein des composites SiC/MAS-L vieillis doivent entraîner une variation notable du coefficient de dilatation ($\alpha_{\text{matrice}} = 0.9$ à $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à l'état initial, $\alpha_{\text{cordiérite}} = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{mullite}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). La différence entre les coefficients de dilatation de la fibre et de la matrice après vieillissement doit modifier la liaison F/M.

Sous **vide**, la tendance est à la cristallisation de la matrice en cordiérite α et en mullite dès 1000°C (fig. 9 et 14). Sous **argon**, la transformation de la matrice est peu marquée (fig. 15), tandis que sous **atmosphère de CO**, la matrice devient vitreuse (fig. 21). Les modifications peuvent probablement être expliquées de manière générale par la migration des espèces cationiques Li, Al et Mg de la matrice vers la fibre et/ou par une évaporation sélective de certains oxydes.

En effet, sous **vide** après 96 h de vieillissement à 1000°C, la disparition de la phase eucryptite β peut être expliquée soit par une migration du lithium, soit

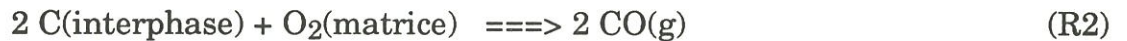
par l'évaporation de Li_2O ; les éléments Al et Mg étant piégés dans la formation respective de cordiérite α et de mullite. Ce phénomène est accéléré thermiquement puisque pour des temps courts à 1100°C ($t = 16$ h) (fig. 14), on observe: (i) comme précédemment la disparition complète de la phase eucryptite β , (ii) une très nette diminution de la quantité de phase spodumène β , (iii) la croissance de cordiérite α et mullite. De plus, le fait que le lithium n'ait pas été détecté dans la matrice par analyse PEELS tendrait à démontrer que l'hypothèse d'une évaporation de Li_2O soit la plus probable. Ceci expliquerait en outre que sous **argon**, à 1100°C pour une durée identique ($t = 19$ h), les phénomènes soient globalement les mêmes que sous vide, mais amortis (fig. 15) par l'effet de la contre-pression qui empêcherait l'évacuation des espèces volatiles (fig. 5).

Le fait que **sous CO**, dès 30 h de vieillissement, la matrice soit devenue amorphe avec disparition de la phase majoritaire LAS (fig. 21), suggère une réaction entre celle-ci et le monoxyde de carbone. Une structure vitreuse autorisant de plus une diffusion plus aisée des cations Al^{3+} , Mg^{2+} expliquerait que l'on retrouve ces éléments en quantité notable dans la fibre (i.e. 3 % at. d'Al, 1.3 % de Mg) (Tableau 2b). L'excès d'oxygène enregistré dans la fibre du composite vieilli pendant 96 h à 1100°C (i.e. 20 % at. d'O) peut être considéré comme lié à la diffusion des cations précités. Il permettrait de rééquilibrer les charges positives apportées par ces cations (i.e. apport de 3 atomes d'Al, de 1 atome de Mg et de 6 atomes d'oxygène pour un départ de 2 atomes de carbone) (Tableau 2b). D'autre part, la légère croissance des grains de SiC dans la fibre (i.e. 5 nm) et la diminution globale de la teneur en carbone de la fibre permet d'éliminer une réaction impliquant le CO et le SiC de la fibre.

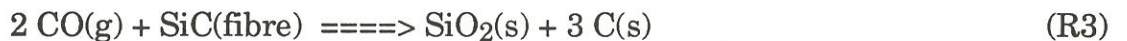
La croissance d'une couche de carbone à l'interface fibre/matrice des composites SiC/vitrocéramique en cours d'élaboration a déjà été largement discutée [Cooper et Chyung,1987 ; Bonney et coll.,1990 ; Benson et coll.,1988]. Le processus avancé est basé au départ sur l'oxydation du carbure de silicium de la fibre par le milieu oxydant que constitue la matrice:



A l'interface matrice/carbone, le carbone résultant de (R1) doit être en équilibre avec la silice, ce qui suppose une pression partielle de CO suffisante pour inhiber la réaction (R2) ($P_{\text{CO}} > 0.25 \text{ atm}$ à 1450°C) :



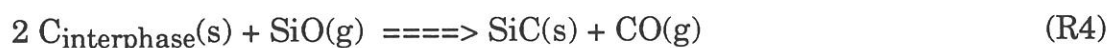
Le développement de l'interphase carbonée serait alors généré par la diffusion de CO à travers la couche de C, venant réagir avec la fibre suivant la réaction (R3) [Benson et coll.,1988]



La séquence des couches interfaciales matrice-fibre enregistrée dans le composite SiC/MAS-L brut d'élaboration donne (i) une couche de carbone mal organisé sur 20 nm puis (ii) une zone riche en oxygène sur 100 à 150 nm en surface de fibre (fig.2 et 3). Ces résultats semblent confirmer l'oxydation de la surface de la fibre par une espèce trouvant son origine dans la matrice (réactions R1, R2 et R3).

Les traitements de vieillissement réalisés à des **températures inférieures à celles de l'élaboration** (i.e. 900 et 1000°C pendant 100 h sous vide) permettent la diffusion des éléments Si, Al et Mg de la matrice vers la fibre (fig. 6) sans pour autant modifier les caractéristiques structurales de la couche de carbone interfaciale initiale de 20 nm. Toutefois, l'aluminium reste concentré en extrême surface (peut-être figé sous forme d'aluminosilicate), alors que le magnésium diffuse dans tout le volume de la fibre où il se trouve en faible concentration, même après 96 h à 1000°C (i.e. 0.2%) (Tableau 2b).

Dès que la température atteint **1100°C sous vide**, la zone entre fibre et matrice évolue en deux étapes: (i) une croissance du carbone interfacial (i.e. $e = 60$ nm pour $t = 16$ h) (fig. 12), puis (ii) pour des temps longs, une transformation de la zone interfaciale carbonée, ainsi que de la surface de la fibre en SiC, associée à une diminution de la teneur en oxygène. Quelle que soit la durée du traitement, par contre, la composition chimique à coeur de fibre n'a pas évolué (Tableau 2b). La première étape peut être expliquée par les mécanismes décrits par les réactions R1, R2 et R3. La deuxième étape peut sans doute être expliquée par l'émission de SiO(g) provenant de la matrice et/ou de l'extrême surface de fibre, réagissant de façon privilégiée au niveau de la surface donc avec le carbone de la zone interfaciale suivant la réaction:



Sous **CO à 1100°C**, la zone interfaciale évolue par apparition d'une couche de C anisotrope du côté de la matrice d'épaisseur croissante avec la durée du traitement (i.e. $e = 15, 70$ nm pour $t = 30$ et 96h), qui est à relier probablement à l'amorphisation de la matrice sous atmosphère de monoxyde de carbone. La diffusion du carbone libre de la fibre (Tableau 2b) expliquerait par ailleurs la

croissance d'une couche formée d'USB de C, organisées en désordre turbostratique en surface de fibre, après 96 h de vieillissement (fig. 20).

4.2. Aspects mécaniques

Des essais de traction à l'ambiante ainsi que quelques tests de push-out ont permis de suivre l'évolution du comportement mécanique des éprouvettes de composite SiC/MAS-L vieilles (fig. 10, 16 et Tableau 3).

Les courbes de traction peuvent être classées en deux catégories: (i) celles qui donnent des valeurs d'allongement et de contrainte à rupture supérieures à celles obtenues pour le témoin, et (ii) celles dont la valeur du module d'Young est largement inférieure à celle du témoin.

Le cas (i) est relatif aux matériaux dans lesquels les fibres sont restées inchangées et la matrice n'a que faiblement évolué, mais dont la zone interfaciale contient des éléments diffusant de la matrice vers la fibre (i.e. Si, Al et Mg à 900°C et 1000°C sous vide) (fig. 6). Cette modification interfaciale est bénéfique au transfert de charge entre les fibres et la matrice puisque le niveau de contrainte à rupture est passé de 170 à environ 195 MPa avec une légère augmentation de l'allongement à rupture (i.e. supérieur à 0.42 %). La liaison interfaciale est uniforme dans la matériau vieilli pendant 96 h à 1000°C ce qui se traduit par une plus faible dispersion des valeurs de τ ($\tau = 5 \pm 0.5$ MPa contre $\tau = 5 \pm 2$ MPa dans la référence) (Tableau 3). Ceci semble confirmer le renforcement de la liaison fibre/matrice par rapport à la référence. En effet, les valeurs les plus basses de τ dans la référence (i.e. 3 MPa) traduisaient sans doute l'absence de liaison fibre-matrice. Cependant, la rupture prématurée de l'éprouvette de traction correspondante (fig. 10) peut être à une transformation marquée de la matrice avec (i) amorce de

crystallisation en cordiérite α et mullite et (ii) disparition de l'eucryptite β (fig. 9). Une baisse du module d'Young atteste par ailleurs que la rigidité globale du composite vieilli est modifiée (i.e. 75 GPa contre 93 GPa).

La conséquence dramatique d'une cristallisation de la matrice en cordiérite α et mullite est nettement mise en évidence par les vieillissements réalisés à 1100°C sous vide. Ils conduisent en effet à des courbes de traction de catégorie (ii) (fig. 10). La chute du module d'Young est d'autant plus importante que la cristallisation est plus avancée (i.e. $E = 59$ GPa après 16 h sous vide et $E = 35$ GPa après 45 h), ce qui pourrait s'expliquer par une préfissuration matricielle due au refroidissement de l'éprouvette (fig. 14). Le couplage fibre/matrice au sein de ces composites est caractérisé par une contrainte de cisaillement interfacial proche de celle du témoin (i.e. $\tau_{\text{moyen}} = 5-7$ MPa) (fig. 16); il ne peut par conséquent pas expliquer la différence observée entre les courbes de traction. Par contre, la très faible tenue mécanique du matériau vieilli sous vide pendant plus de 50 h à 1100°C peut aussi en partie s'expliquer par un affaiblissement de la liaison FM: celle-ci devient pratiquement inexistante par suite de la cristallisation en grains de SiC de la surface de la fibre.

Les traitements sous atmosphère de CO modifient à la fois la zone interfaciale fibre/matrice, la structure de la matrice et la composition chimique des fibres (fig. 19, 20, 21 et Tableau 2b). La matrice se présente sous forme vitreuse contrairement au vieillissement sous vide (fig. 14 et 21), ce qui expliquerait le maintien d'une valeur plus élevée du module d'Young (i.e. $E = 85$ GPa jusqu'à 96 h de traitement sous CO contre $E = 59$ GPa après 16 h sous vide). L'enrichissement des fibres en espèces diffusantes provenant de la matrice entre 30 h et 96 h de traitement, explique ensuite vraisemblablement la rupture prématurée de l'éprouvette à $\varepsilon = 0.16\%$ contre 0.33% (fig. 10, Tableau 2b). La zone interfaciale est caractérisée par la croissance simultanée de

l'interphase initiale de carbone du côté de la fibre et d'une couche de carbone anisotrope du côté matrice. La valeur de contrainte de cisaillement interfacial caractérisant cette liaison FM est légèrement supérieure à celle du témoin, ou à celle des matériaux présentant une diffusion entre la matrice et la fibre (i.e. $\tau = 7 \pm 2$ MPa contre 5 ± 2 MPa) (fig. 16, Tableau 3). Le test de push-out confirme ainsi que la liaison fibre/matrice est renforcée (i) par le carbone interfacial anisotrope résultant de la réaction avec CO (l'adhésion fibre-matrice est rétablie et la diffusion des éléments de la matrice vers la fibre est plus marquée) et (ii) par le possible frettage de la fibre par la matrice suite aux modifications du coefficient de dilatation de la matrice.

5. Conclusion

L'évolution du comportement mécanique des composites SiC (ex-PCS)/MAS-L vieilliss entre 900°C et 1200°C sous atmosphère contrôlée a été corrélée à l'évolution structurale de la fibre, de la zone interfaciale FM et de la matrice. La vitrocéramique MAS-L se transforme dès 900°C sous vide avec une proportion de phase hexagonale "high quartz" eucryptite plus importante que celle du spodumène β , puis cristallise rapidement en cordiérite α et en mullite lorsque la température dépasse 1000°C. Cette cristallisation est néfaste au comportement mécanique du matériau dont le module d'Young s'écroule rapidement à 1100°C ($E = 93, 59$ et 35 GPa respectivement pour le témoin, 16 h et 45 h de traitement). Sous argon, la disparition des phases LAS est beaucoup moins importante que sous vide (i.e. seule l'eucryptite β a disparu) n'entraînant par conséquent pas la recristallisation de la matrice en cordiérite α et mullite. Les modifications peuvent probablement être expliquées de manière générale par la migration des espèces cationiques Al et

Mg de la matrice vers la fibre et par une évaporation sélective de certains oxydes (i.e. Li_2O).

Sous atmosphère de CO, la tendance est à une amorphisation du MAS-L suite à des réactions avec le monoxyde de carbone, conduisant d'autre part à une diffusion marquée des éléments Al et Mg de la matrice dans la fibre. Par contre, et de manière générale sous atmosphère neutre et sous vide, les vieillissements réalisés jusqu'à 1100°C n'apportent pas de modification significative à la composition chimique des fibres SiC (ex-PCS). Dans tous les cas cependant, la zone interfaciale fibre/matrice est le lieu de diffusion des éléments Si, Al et Mg en provenance de la matrice. Cette migration d'espèces tend à renforcer légèrement la liaison entre la fibre et la matrice, initialement peu liées, et contribue à améliorer les propriétés mécaniques du composite ($\sigma_r = 195 \text{ MPa}$ contre 170 MPa et $\epsilon_r = 0.65\%$ contre 0.42%), dans la mesure où la matrice n'est pas détériorée (i.e.: $T \leq 1000^\circ\text{C}$).

Sous CO, les réactions particulières entre l'atmosphère et la matrice conduisent à la formation d'une couche de carbone anisotrope en zone interfaciale fibre/matrice, d'épaisseur croissante avec la durée du traitement. Dans ce cas, l'intensité de la liaison fibre/matrice déterminée par indentation est plus forte que dans les matériaux vieillis ne présentant que des phénomènes de diffusion entre la matrice et la fibre (valeur moyenne de τ égale à 7 MPa contre 5 MPa).

Remerciements : *Ce travail a été réalisé dans le cadre du Groupement Scientifique GS-4C "Comportement thermomécanique des composites céramiques-céramiques" financé par le CNES, le CNRS, la DRET, le MRE, l'Aérospatiale, la SEP et la SNECMA. Il a par ailleurs reçu l'aide du CNRS et*

de la SEP sous la forme d'une bourse versée à C. Labrugère. Les auteurs remercient L. Guillaumat et B. Humez (L.C.T.S.) pour leur contribution aux essais mécaniques, X. Bourrat, Chargé de Recherche au L.C.T.S. pour les analyses en PEELS, M. Lahaye et M. Chambon (CUMEMSE, Université Bordeaux I) pour leurs conseils dans la pratique de la spectroscopie d'électrons Auger et de la microscopie électronique en transmission, G. Larnac et P. Pérès (AEROSPATIALE) pour leur discussion constructive, ainsi que l'AEROSPATIALE pour la fourniture des échantillons de composites SiC/MAS-L.

REFERENCES

BISCHOFF E., SBAIZERO O., "The influence of heat treatment on the fibre/matrix interface in a SiC reinforced glass ceramic", *Electron Microsc. Soc.*, 46th meet., (1988) 742-743.

BENSON P.M., SPEAR K.E., PANTANO C.G., "Interfacial characterization of glass matrix/Nicalon SiC fiber composites: a thermodynamic approach", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 9[7-8] (1988) 663-670.

BISCHOFF E., RUHLE M., SBAIZERO O., EVANS A.G., "Microstructural studies of the interfacial zone of a SiC fiber/reinforced lithium-aluminum silicate glass ceramic", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[5] (1989) 741-745.

BONNEY L.A., COOPER R.F., "Reaction-layer interfaces in SiC-fiber-reinforced glass ceramics: a high resolution scanning transmission electron microscopy analysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73[10] (1990) 2916-2921.

BRENNAN J.J., " Interfacial characterization of glass and glass-ceramic matrix/Nicalon SiC composites", (R.E. Tressler, G.L. Messing, C.G. Pantano and R.E. Newnham, eds.), pp. 549-560, Plenum Press, New York, 1986.

BRENNAN J.J., "Interfacial chemistry and bonding in fiber reinforced glass and glass-ceramic matrix composites", *Mat. Sci. Res.*, 21 (1986) 387-399.

BRENNAN J.J., "Interfacial characteristics of glass-ceramic matrix-SiC fiber composites", "Interfacial characteristics of glass-ceramic matrix-SiC fiber composites", *J. de Physique*, 49[10] (1988) 791-809.

CHAIM R., HEUER A.H., " The interface between (Nicalon) SiC fibers and a glass-ceramic matrix", *Adv. Ceram. Mater.*, 2[2] (1987) 154-158.

CLARK T.J., ARONS R.M., " Thermal degradation of Nicalon SiC fibers", *Ceram. Eng. and Sci. Proc.*, 6[7-8] (1985) 576-588.

COOPER R.F., CHYUNG K., "Structure and chemistry of fibre-matrix interfaces in silicon carbide fibre-reinforced glass-ceramic composites : an electron microscopy study", *J. of Mater. Sci.*, 22 (1987) 3148-3160.

CUTARD T., FARGEOT D., GAULT C., HUGER M., "Caractérisation par ultrasons à haute température de composites céramique-céramique", *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, (J.L. Chermant et G. Fantozzi, eds.), pp. 113-128, Hermès, vol 3 (hors série), 1993.

GRENIER T., PARLIER M., PASSILLY B., "Interfaces analysis in SiC/LAS composites", *Interfacial phenomena in composite materials'91*, (I. Verpoest et F. Jones, ed.), pp. 200-203, Butterworth - Heinemann Ltd., Belgium, 1991.

JERO P.D., KERANS R.J., "Effect of interfacial roughness on the frictional stress measured using pushout tests", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74[11] (1991) 2793-2801.

KERVADEC D., CHERMANT J.L., "Fluage et microstructure du SiC-MLAS 1D", *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, (J.L. Chermant et G. Fantozzi, eds.), pp. 173-189, Hermès, vol 3 (hors série), 1993.

LARNAC G., "Elaboration d'une matrice pour composites céramique-céramique par la voie Sol-Gel", thèse n° 67, Univ. Montpellier 2, 1990.

LARNAC G., PERES P., DONZAC J.M., "Elaboration et caractérisation du composite à matrice vitrocéramique SiC/MAS-L", *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, (J.L. Chermant et G. Fantozzi, eds.), pp. 27-41, Hermès, vol 3 (hors série), 1993.

MANDELL J.F., GRANDE D.H., JACOBS J., "Tensile behavior of glass/ceramic composite materials at elevated temperatures", *J. of Eng. for Gas Turbines and Power*, 109 (1987) 267-273.

MARSHALL D.B., "An indentation method for measuring matrix-fibre frictional stresses in ceramic composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67[12] (1984) 259-260.

MARSHALL D.B., OLIVER W.C., "Measurement of interfacial mechanical properties in fibre-reinforced ceramic composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[8] (1987) 542-548.

MAZEROLLES L., MICHEL D., ULMER L., PASTOL J.L., PARLIER M. and RITTI M.H., "Interfaces in SiC fiber-reinforced glass-ceramic composites", *colloque de Physique C1, supplément au n°1*, 51 (1990) 879-883.

MONTHIOUX M., "Nano et microtextures de composites SiC/LAS-M", *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, (J.L. Chermant et G. Fantozzi, eds.), pp. 69-90, Hermès, vol 3 (hors série), 1993.

PASSILLY B., SUDRE O., PARLIER M., "Caractérisation mécanique des interfaces dans des composites céramique-céramique", *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, (J.L. Chermant et G. Fantozzi, eds.), pp. 253-265, Hermès, vol 3 (hors série), 1993.

PERES P., "Analyse théorique et expérimentale du rôle des paramètres de microstructure sur le comportement des composites à matrice fragile", thèse de doctorat n°88, INSA de Lyon, 1988.

THOULESS M.D., SBAIZERO O., BISCHOFF E., LUH E.Y., "The influence of heat treatment upon fiber pull-out in a ceramic composite", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 120 (1988) 333-339.

VILLENEUVE J.F., "Etude de la dilatation thermique et du comportement thermomécanique en traction et en torsion de quelques fibres céramiques monofilamentaires", thèse n° 661, Univ. Bordeaux I, 1991.

WEIHS T.P., NIX W.D., "Experimental examination of the push-down technique for measuring the sliding resistance of silicon carbide fibers in a ceramic matrix", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[3] (1991) 524-534.

WEIHS T.P., SBAIZERO O., LUH E.Y., NIX W.D., "Correlating the mechanical properties of a continuous fiber-reinforced ceramic-matrix composite to the sliding resistance of the fibers", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74[3] (1991) 535-540.

SYNTHESE ET CONCLUSIONS GENERALES

SYNTHESE ET CONCLUSIONS GENERALES

La présente étude s'inscrivait dans le cadre d'un groupement scientifique national (GS-4C: Comportement Thermomécanique des Composites Céramique-Céramique) qui avait pour but de développer les connaissances fondamentales dans le domaine du comportement thermomécanique de **composites céramique-céramique à fibres SiC (ex-PCS)**⁽¹⁾, dont les lois de comportement à haute température n'étaient pas encore bien établies. Plus précisément, le travail réalisé au sein du Laboratoire des Composites Thermostructuraux (L.C.T.S.) avait pour objectif principal de caractériser sur le plan chimique, microstructural et mécanique deux **composites d'origine industrielle différente**⁽²⁾ après que ces matériaux aient été **vieillis à haute température** sous **atmosphère contrôlée neutre** (i.e. vide, argon) ou **réactive** (CO). Les traitements étaient destinés à comprendre les évolutions de la matrice, de la zone interfaciale et des fibres SiC (ex-PCS)⁽³⁾ au sein de ces deux composites.

Un **four original** de vieillissement à haute température sous atmosphère contrôlée a été **réalisé et implanté** au L.C.T.S.. Le système de chauffage par induction HF permet d'obtenir des montées rapides en température jusqu'à 1600°C; les échantillons étaient constitués par des éprouvettes de traction dont la variation de masse en cours de traitement était suivie à l'aide d'une microbalance. De plus, l'enceinte a été conçue de manière à être non polluante vis à vis des composites (i.e. creuset et support en carbone) et équipée d'un

(1) de type Nicalon de Nippon Carbon

(2) composites 2D-SiC/C/SiC développé par SEP et 0-90° SiC/MAS-L développé par AEROSPATIALE

(3) Nicalon NLM 202 de Nippon Carbon

système de pompage performant (i.e. groupe turbomoléculaire permettant d'assurer un travail sous vide secondaire). Les vieillissements sous argon et sous CO ont été menés en système clos (i.e. pression statique jusqu'à 100 kPa).

L'étude systématique de la fibre et de la zone interfaciale, voire de la matrice, au sein des composites vieillis, a nécessité la mise en oeuvre de moyens de **caractérisation physico-chimique** hautes performances permettant d'analyser de faibles quantités de matière: TEM/EELS, AES, EPMA; lorsque ceci s'est avéré nécessaire, la diffraction de rayons X (XRD) a été utilisée pour caractériser la matrice. La **caractérisation mécanique** dont la finalité était de connaître le comportement global du matériau, ainsi que l'état de la liaison interfaciale fibre/matrice après vieillissement, a fait respectivement appel à des essais de **traction** à température ambiante et à des essais de **microindentation** sur fibres (i.e. **push-out**). Une **corrélation** a été recherchée dans tous les cas entre les **modifications chimiques et microstructurales** et la **réponse mécanique** de l'éprouvette de composite.

Les fibres au sein du **composite 2D-SiC/C/SiC** brut d'élaboration ont un diamètre moyen de 14 μm et une composition chimique à coeur (en % at.) : Si (35), C (48) et O (17). En règle générale, elles sont entourées d'une fine couche amorphe (épaisseur : 5 - 10 nm) identifiée comme étant un mélange de silice et de carbone. Il est vraisemblable que cette couche amorphe provienne d'un début de décomposition de la fibre au moment de son élaboration ou/et de la fabrication du composite.

Les essais de traction réalisés sur le matériau de départ donnent une résistance et une déformation à rupture respectivement égales à 150 MPa et 0.17 % et un module d'Young d'environ 230 GPa. Ces composites

appartiennent à la catégorie des composites à liaison fibre/matrice relativement forte et dans lesquels la rupture prématurée des fibres conduit à des déformations à rupture limitées à 0.16-0.25 % pour le composite.

L'étude a débuté par des vieillissements sous **vide** (pression résiduelle 10^{-3} Pa en règle générale) ou sous **atmosphère neutre** (pression statique d'argon: 70 kPa) dans le domaine de température **1100-1500°C**, pour des durées de traitement variant de quelques heures à une centaine d'heures. Les principaux résultats tirés de cette première étude sont les suivants:

Pour les composites vieillis sous vide:

- les **pertes de masse subies par le composite deviennent importantes à partir de 1200°C**. Le phénomène **dépend de la température** et au-delà de 1300°C, les pertes de masse relatives $\Delta m/m_0$ (rapportées à la masse globale initiale de l'échantillon m_0) deviennent rapidement supérieures à 5 %, avec une valeur à saturation de 11 %; cette valeur correspond à une perte de masse rapportée aux fibres seules ($V_f \approx 40$ %) d'environ 27 % qui est connue pour être leur limite de dégradation sous vide. Dans ces conditions de traitement, la matrice n'évoluant pas, les **variations de masse** observées traduisent l'**évolution de la fibre** et/ou de l'**interphase de pyrocarbone**.

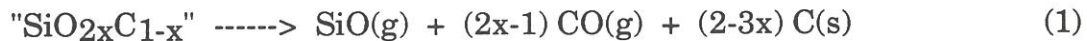
- tant que les **températures de vieillissement restent inférieures à 1200°C**, les **modifications** concernent essentiellement l'**extrême surface des fibres** avec une légère diminution du taux d'oxygène par rapport à la référence. Des **décohésions fibre/pyrocarbone** sont ponctuellement observées entre la bande de carbone anisotrope et la fine couche amorphe (5-10 nm) toujours présente en surface de fibre. Les matériaux conservent pratiquement le **même**

module d'Young que le témoin (200 ± 30 GPa), mais (i) les **valeurs de contrainte en limite élastique et de contrainte à rupture sont assez nettement diminuées** (60 MPa contre 90 MPa, et 120 MPa contre 150 MPa respectivement) alors que (ii) les **déformations à rupture augmentent** (0.17 % pour la référence, 0.33 % après traitement sous vide) avec un déchaussement de fibres plus marqué.

- **au-delà de 1200°C**, la fibre cristallise de manière marquée au sein du composite. La **taille des cristallites de SiC augmente dans tout le volume de la fibre**; cette croissance est très rapide avec le temps et la température. La **taille d'atteinte par les cristallites de SiC dans la fibre est corrélée (i) avec la perte de masse du matériau** ($\Delta m/m_0 < 1\%$: $d < 5$ nm; $1\% < \Delta m/m_0 < 2\%$: $d = 5-10$ nm; $\Delta m/m_0 > 2\%$: $d > 10$ nm) **et (ii) avec la chute de la teneur en oxygène dans l'ensemble de la fibre** (i.e. $\Delta m/m_0 > 2\%$, O (% at.) = 8). Dans les fibres partiellement dégradées ($\Delta m/m_0 = 2\%$), le carbone se réorganise et l'on observe des interconnexions entre les USB présentes à l'origine. Les analyses par spectrométrie de rayons X (EPMA) des concentrations atomiques en Si, C et O à coeur de fibre, ont montré leur diminution dans tout le volume de la fibre, probablement due à un départ sous forme de CO(g) et de SiO(g), puisque ces espèces gazeuses sont habituellement détectées lors des vieillissements thermiques des fibres nues. L'exploitation des résultats a donné un rapport molaire CO(g)/SiO(g) > 4.

Sur cette base, il a été proposé un mécanisme de dégradation de la fibre SiC (ex-PCS) associant:

(i) la décomposition des "joints de grains" SiO_xC_y en espèces solides et gazeuses:



et (ii) la réaction du SiO(g) sur le carbone pour former du SiC (s):



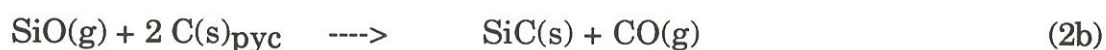
Lorsque les **pertes de masse** sont **élevées** ($\Delta m/m_0 > 5\%$, 94h à 1200°C ou 24h à 1300°C), **SiO(g) peut également être émis** par la fibre en faible quantité puisque (i) le taux calculé de carbone libre dans la fibre a déjà fortement diminué (16% pour le vieillissement à 1200°C pendant 94h contre 38% pour la référence) et (ii) la fibre est devenue suffisamment poreuse pour en permettre l'évacuation.

De plus, la **diminution du volume des phases solides** dans la fibre expliquerait (i) la **décohésion partielle fibre-pyrocarbone** souvent observée dans les matériaux présentant une faible perte de masse ($\Delta m/m_0 < 1\%$), et (ii) l'importante porosité observée dans les composites les plus dégradés ($\Delta m/m_0 > 2\%$).

Les **phénomènes mis en cause dans l'évolution thermique de la fibre sont les mêmes, que cette dernière soit nue ou incluse dans le composite 2D-SiC/C/SiC**, car une **énergie apparente d'activation de 190 kJ/mole** a été **obtenue dans les deux cas pour les vieillissements sous vide** (10^{-1} à 10^{-3} Pa). Cependant, pour une température donnée, un ralentissement de la dégradation de la fibre incluse dans le composite est enregistré, lié à son confinement dans la matrice SiC.

La **surface de la fibre évolue différemment par rapport à son volume** car il s'agit d'un lieu de réaction particulier mettant en contact le système (Si-C-O) avec un milieu carboné (interphase de pyrocarbone). Pour des températures supérieures à 1200°C, lorsque les pertes de masse dépassent 1%, on observe

une **croissance des cristallites de SiC plus importante en surface de fibre** que dans son volume, couplée à (i) une diminution du taux d'oxygène dans cette région de la fibre, et à (ii) une **disparition des plans de pyrocarbone** du côté de la fibre. Les produits de décomposition de la fibre consomment l'interphase de pyrocarbone pour former une couronne de SiC à sa périphérie suivant la réaction:



La consommation de l'interphase de pyrocarbone est complète lorsque $\Delta m/m_0$ est supérieure à 2%. La surface de la fibre est alors constituée de gros grains de SiC sur une épaisseur de 50 à 80 nm. Cette zone continue à évoluer avec la durée du vieillissement par réaction avec les produits de décomposition de la fibre CO(g) et/ou SiO(g) (i.e. accumulation d'oxygène et formation d'une couche amorphe); l'hypothèse d'une réaction du type



est décrite comme la plus probable.

De manière générale, les composites 2D-SiC/C/SiC vieillissent sous vide au-dessus de 1200°C présentent une rapide dégradation de leurs propriétés mécaniques. La liaison fibre-matrice est très affaiblie et l'on obtient des courbes de traction ne dépassant pas 30 MPa en contrainte à rupture. Si les fibres ne sont pas totalement dégradées (taille des cristaux de SiC inférieure à 10 nm), l'allongement à rupture des composites demeure significatif (i.e. 0.25 %), ce qui s'explique par le fait que quelques fibres peuvent encore supporter un effort faible. Si par contre les fibres sont totalement dégradées (grains SiC supérieurs

à 15 nm), la rupture matricielle entraîne la rupture catastrophique du matériau.

- les **tests de push-out** réalisés sur le composite témoin ainsi que sur les composites vieillis à 1100 et 1200°C ont montré un **affaiblissement de la liaison interfaciale fibre/matrice** caractérisé par une diminution de la force de début de décohésion F_d ($F_d = 0.17; 0.12; \text{ et } 0.05 \text{ N}$ respectivement). Ces résultats sont bien **corrélés aux observations microscopiques de l'interface fibre/matrice** ainsi qu'à **la chute de la limite élastique des courbes de traction qui décroît selon les mêmes proportions** (i.e. 85, 55 et 30 MPa).

Pour les composites vieillis sous argon (70 kPa):

- les **résultats physico-chimiques et mécaniques** sont du **même type que sous vide**. Les pertes de masse montrent toutefois une légère tendance à l'amortissement du phénomène de dégradation des fibres. L'énergie apparente d'activation relative à la dégradation du composite est relativement supérieure à celle obtenue sous vide ($E = 280 \text{ kJ/mole}$ contre $E = 190 \text{ kJ/mole}$) dans l'intervalle de température 1100-1300°C. Le **vieillissement en milieu fermé n'autorisant pas facilement l'évacuation des gaz émis par la fibre à l'inverse de ce qui se passe sous vide dynamique**, les équilibres au sein de la fibre semblent modifiés par l'augmentation des pressions partielles locales de SiO et de CO. Cette hypothèse paraît être confirmée (i) par un niveau de perte de masse plus bas à 1100°C sous argon par rapport au vide, et (ii) par une accumulation d'oxygène en surface de fibre plus marquée. La similitude des allures de perte de masse pour les deux types d'atmosphères au fur et à mesure que l'on augmente la température de vieillissement, s'expliquerait

alors par l'ouverture plus rapide des chemins d'évacuation des gaz de la fibre lorsque le traitement a lieu sous vide (i.e. zone interfaciale fibre/matrice avec une interphase de pyrocarbone consommée, pores dans les fibres dégradées).

Sur la base de ces résultats, il apparaissait qu'une possibilité pour ralentir la dégradation des fibres SiC ex-PCS lors des vieillissements à haute température, était entre autres, **d'imposer une contre pression de monoxyde de carbone** (l'idée ayant été exploitée par ailleurs pour les fibres SiC (ex-PCS) nues). Les mécanismes entrant en jeu dans cet effet limitant n'étant pas clairement définis dans le cadre des fibres brutes, il s'agissait en outre d'examiner les processus intervenant entre le CO et les divers constituants du composite (réactions ou limitations purement cinétiques de la dégradation des fibres SiC (ex-PCS)). D'autre part, et toujours dans le souci de trouver une limitation à la dégradation thermique du composite 2D-SiC/C/SiC, **l'effet d'un confinement du matériau par un revêtement de SiC (CVD) sur l'ensemble de ses faces** a été exploré. Les vieillissements ont été réalisés entre 1100 et 1300°C. Cette étude complémentaire sur les composites 2D-SiC/C/SiC a permis d'obtenir les résultats suivants:

- les phénomènes de dégradation du matériau sont amortis aussi bien par un confinement de l'éprouvette sous un revêtement de SiC, que pour un vieillissement en atmosphère de CO. L'atténuation de la perte de masse du composite est nettement plus marquée à 1200°C qu'à 1300°C, s'expliquant par un blocage plus aisé des émissions gazeuses aux températures inférieures à 1300°C.

- pour des **températures inférieures ou égales à 1200°C**, le **matériau brut de découpe vieilli sous CO** ($45 < P_{CO} < 70$ kPa), ou bien **revêtu de SiC et vieilli sous vide**, présente une perte de masse ne dépassant pas 1% après 3 jours de traitement (respectivement -0.8 % et -0.15%). L'émission gazeuse majoritaire en CO(g) issue de la dégradation des fibres du composite non revêtu à cette température sous vide (i.e. $CO(g)/SiO(g) > 4$), n'a plus lieu. Cela se traduit par une **limitation de la dégradation de l'oxycarbure de silicium dans la fibre**. L'effet de la contre pression de CO imposée dans le matériau par l'atmosphère de vieillissement ou bien par le confinement de l'éprouvette (revêtement de SiC) bloque au moins en partie les réactions (1) et (2). La limitation de la réaction (2) est confirmée (i) par une croissance limitée des grains de SiC dans la fibre à 4-5 nm et (ii) par une absence de consommation du pyrocarbone interfacial qui était transformé en gros grains de SiC dans le cas du composite non revêtu. Les modifications essentielles ont lieu en surface de fibre avec la **croissance d'une couche interfaciale amorphe de type silice-carbone**. Cette interphase résulte (i) d'une réaction entre les produits d'émission de la fibre CO(g) et SiO(g), confinés à l'interface fibre/pyrocarbone:



et (ii) de la migration du carbone libre de la fibre vers sa surface.

Les **courbes de traction sont du type "à plateau"** (jusqu'à 100 h de vieillissement à 1200°C) avec un **mauvais transfert de charge expliqué par la formation de la couche silice-carbone en zone interfaciale fibre/pyrocarbone**. L'affaiblissement de la liaison fibre/matrice est caractérisé par (i) une valeur faible de la force de décohésion de la fibre (F_d) obtenue lors des tests de push-out (i.e. $0.08 \text{ N} \pm 0.04$ contre 0.17 N), et (ii) une limite élastique en traction inférieure à 50 MPa. Cependant **les fibres faiblement dégradées assurent une reprise de la charge**

en traction jusqu'à un niveau de contrainte encore satisfaisant (i.e. 100-120 MPa) avec un **allongement à rupture pouvant atteindre 0.5%**.

- lorsque le **matériau confiné par un revêtement SiC est vieilli à 1300°C sous vide**, le **schéma de dégradation des fibres avec production de gaz est le même que pour les composites non revêtus**. Le revêtement contribue cependant à diminuer le rapport $\text{CO(g)}/\text{SiO(g)}$ (i.e. $\text{CO(g)}/\text{SiO(g)} \approx 2$). Les réactions en zone interfaciale fibre/matrice sont semblables à celles qui se produisent dans le matériau non revêtu (i.e. **consommation du pyrocarbone d'interphase**), mais les **couches apparaissant en surface de fibre pour des durées de traitement importantes sont mieux définies** (i.e. silice et carbone, d'après la réaction (3)), probablement du fait du confinement plus important des gaz CO(g) et SiO(g) émis par la fibre.

- lorsque le **composite brut de découpe est vieilli sous pression partielle de CO (45 à 100 kPa) à 1300°C**, la tendance est à bloquer les réactions (1) et (2) de décomposition de la fibre comme à 1200°C. La contre-pression de CO en zone interfaciale fibre/matrice est suffisante pour empêcher la consommation du pyrocarbone suivant la réaction (2), et de manière générale au sein du matériau pour limiter la croissance des grains de SiC dans la fibre (par rapport à un vieillissement sous vide). Cependant **la dégradation des fibres a quand même lieu avec cette fois un départ plus important de SiO(g) que de CO(g)** (i.e.: $2 < \text{SiO(g)}/\text{CO(g)} < 5$). Les **schémas de dégradation de la fibre sous atmosphère de CO ou sous vide mettent en jeu des mécanismes différents** et conduisent à une **énergie apparente d'activation plus élevée dans le cas du CO** (i.e.: 230 kJ/mole sous CO contre 195 kJ/mole sous vide).

Les vieillissements à 1300°C conduisent à un **comportement fragile du matériau** avec dans tous les cas **une liaison interfaciale pratiquement**

inexistante due soit à (i) une disparition du pyrocarbone (i.e. matériau vieilli sous vide) soit à (ii) une très faible adhésion entre le pyrocarbone anisotrope en surface et la fibre dégradée dont le volume a diminué (i.e. vieillissements sous CO). Des limites élastiques en traction inférieures à 30 MPa ainsi que des valeurs de F_d très faibles (0.04 N) extraites des courbes de push-out, confirment l'extrême faiblesse de la liaison interfaciale dans ces matériaux. Il est noté à nouveau que **le test de microindentation par push-out suit dans les mêmes proportions la décroissance de la limite élastique enregistrée en traction** pour les composites 2D-SiC/C/SiC vieilliss thermiquement .

La croissance des grains de SiC dans la fibre a pu être **modélisée par l'équation d'Avrami Erofeev $\ln(1-X) = -k.t^n$** . Dans cette équation n est habituellement utilisé pour déterminer les cinétiques de cristallisation. La valeur de n est théoriquement reliée à la morphologie de la nucléation et à la croissance cristalline. Les valeurs obtenues pour n dans le cas des vieillissements sous CO ou sous vide (i.e. 1300°C) sont comprises entre 0.5 et 1. Par conséquent, **la croissance des cristaux de SiC de la fibre**, dans ces cas particuliers, pourrait s'effectuer de **manière bidirectionnelle** et serait **gouvernée par des phénomènes de diffusion**.

Un aspect de la dégradation thermique de la fibre SiC ex-PCS⁽⁴⁾ en milieu confiné a été mis en évidence à travers cette première étude sur les composites 2D-SiC/C/SiC. Le vieillissement des composites SiC(ex-PCS)/MAS-L sous vide, argon ou CO entre 900 et 1200°C a été ensuite l'occasion d'analyser l'évolution de la fibre en milieu oxyde .

(4) NLM 202 de Nippon Carbon

Les composites SiC/MAS-L étudiés sont constitués d'un empilement de 12 nappes unidirectionnelles de fibres Si-C-O⁽⁴⁾ (ex-PCS) préimprégnées, croisées à 90°, et pressées à chaud ($T = 1300^{\circ}\text{C}$) sous azote. La fraction volumique de fibres V_f est d'environ 40 %. La composition chimique en % at. à coeur de fibre est de 37 pour Si, 47 pour C et 16 pour O. Une très légère diffusion de Al, Mg et Li est détectée dans la fibre; elle n'a pas été affectée sur le plan microstructural. **L'interface fibre/matrice a par contre évolué durant l'élaboration avec la présence de carbone sur environ 20 nm constitué de couches aromatiques courtes empilées en désordre turbostratique et d'un fin liseré fortement anisotrope du côté de la matrice (i.e. 3-4 nm), les couches étant cette fois disposées parallèlement à l'interface.** Cette zone bien organisée est le lieu de décohésions interfaciales fibre/matrice. La matrice est obtenue à partir d'une barbotine de poudre de verre de composition (0.5 MgO-0.5 Li₂O-1 Al₂O₃-4 SiO₂) issue d'un polymère organominéral préparé par voie sol-gel. Elle est constituée d'un mélange de phases qui sont pour l'essentiel et par ordre d'importance décroissante: le **spodumène β** (LiAlSi₂O₆), une **phase de structure high quartz** probablement de l'**eucryptite β** (LiAlSiO₄), et en faibles quantités de la **cordiérite α** (2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂) et de la **mullite** (3Al₂O₃-2SiO₂). Une phase intergranulaire contenant **du carbone libre** est également détectée dans la matrice; elle provient des composés organométalliques utilisés dans le procédé sol-gel d'élaboration du matériau.

Le composite est caractérisé par une **résistance en traction à température ambiante et une déformation à rupture respectivement égales à 170 MPa et 0.4 %**, et par un **module d'Young d'environ 95 GPa**. Après rupture, la longueur de fibre déchaussée atteint plusieurs millimètres témoignant d'une faible valeur de la **contrainte de cisaillement interfaciale**.

(4) Nicalon NLM 202 de Nippon Carbon

Les principales évolutions notées au cours du vieillissement de ces composites sous vide, sous argon ou sous CO sont les suivantes:

- les modifications de la **matrice** sont fortement **dépendantes de la température** (i.e. évolution significative dès 1000°C sous vide) et **de la nature de l'atmosphère de vieillissement**. Les modifications peuvent être expliquées de manière générale par la **migration des espèces cationiques Li, Al et Mg de la matrice vers la fibre et/ou par une évaporation sélective de certains oxydes** (i.e. Li_2O). Les évolutions cristallographiques et chimiques de la matrice au sein des composites SiC/MAS-L vieillis peuvent entraîner d'une part, la variation de son coefficient de dilatation qui contribue à modifier la liaison F/M, et d'autre part, la formation d'un réseau de microfissures qui en diminue la rigidité.

Sous **vide**, la tendance est à la **cristallisation de la matrice en cordiérite α et en mullite dès 1000°C**. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la quantité de lithium dans la matrice, montrée par les analyses en PEELS, et confirmée par la disparition de la phase eucryptite β .

Sous **argon**, la transformation de la matrice est peu marquée. Les phénomènes semblent être globalement les mêmes que sous vide, mais amortis, ce qui est certainement dû à la contre-pression qui limite l'évaporation des espèces présentes dans la matrice.

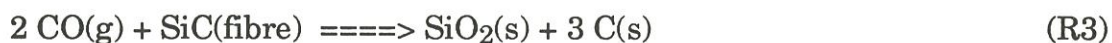
Sous **atmosphère de CO**, la **matrice devient vitreuse** avec disparition de la phase majoritaire LAS, ce qui suggère une réaction entre celle-ci et le monoxyde de carbone. La structure vitreuse autorise de plus une diffusion plus aisée des cations Al et Mg qui se retrouvent en concentration plus importante dans la fibre. Dans cette dernière, l'excès d'oxygène enregistré

lors des analyses par EPMA serait alors dû au rééquilibrage des charges positives apportées par les cations.

- la séquence des couches interfaciales matrice-fibre observée dans le composite SiC/MAS-L brut d'élaboration (couche de carbone mal organisé sur 20 nm puis zone riche en oxygène sur 100 à 150 nm en surface de fibre) semble confirmer l'oxydation de la surface de la fibre par une espèce trouvant son origine dans la matrice, sur la base des réactions proposées dans la littérature:



et



Les traitements de vieillissement réalisés à des **températures inférieures à celles de l'élaboration** (i.e. 900 et 1000°C pendant 100 h sous vide) permettent la diffusion des éléments Si, Al et Mg de la matrice vers la fibre sans modifier les caractéristiques structurales de la couche de carbone interfaciale initiale de 20 nm. L'aluminium reste concentré en extrême surface (peut-être figé sous forme d'aluminosilicate), alors que le magnésium diffuse dans tout le volume de la fibre où il se trouve en faible concentration (i.e. 0.2% at.), même après 96 h à 1000°C.

Dès que la température atteint 1100°C **sous vide**, la zone entre fibre et matrice évolue en deux étapes: (i) une **croissance de l'épaisseur du carbone interfacial**, puis (ii) pour des temps longs, une **transformation de la zone interfaciale carbonée, ainsi que de la surface de la fibre en SiC**, associée à une diminution

de l'oxygène. Quelle que soit la durée du traitement, **la composition chimique à coeur de fibre n'a pas évolué**. La première étape peut être expliquée par les mécanismes décrits par les réactions R1, R2 et R3. La deuxième étape peut être expliquée par l'émission de SiO(g) provenant de la matrice et/ou de l'extrême surface de fibre, réagissant de façon privilégiée au niveau de la surface donc avec le carbone de la zone interfaciale suivant la réaction:



Sous CO à 1100°C, la zone interfaciale évolue par la **croissance d'une couche de C anisotrope du côté matrice dont l'épaisseur augmente avec la durée du traitement** (i.e. $e = 15$ et 70 nm pour $t = 30$ et 96 h respectivement), et qui résulte **probablement de la réaction d'amorphisation de la matrice par le monoxyde de carbone**. La **diffusion du carbone libre de la fibre expliquerait par ailleurs la croissance d'une couche formée d'USB de C, organisées en désordre turbostratique en surface de fibre**, après 96 h de vieillissement.

- les matériaux dans lesquels les **fibres sont restées inchangées** et la **matrice n'a que faiblement évolué**, mais dont la **zone interfaciale contient des éléments diffusant de la matrice vers la fibre** (i.e. Si, Al et Mg à 900°C et 1000°C sous vide) présentent des courbes de traction avec des valeurs d'allongement et de contrainte à rupture supérieures à celles obtenues pour le témoin (i.e. ϵ_r supérieure 0.42 % et $\sigma_r = 195$ contre 170 MPa). La **modification interfaciale est bénéfique au transfert de charge entre les fibres et la matrice**. La liaison interfaciale devient uniforme dans le matériau vieilli pendant 96 h à 1000°C, ce qui se traduit par une **faible dispersion des valeurs de τ** ($\tau = 5 \pm 0.5$ MPa contre $\tau = 5 \pm 2$ MPa dans la référence). La rupture prématurée en

traction observée pour ce matériau peut être attribuée à la **transformation de la matrice** (amorce de cristallisation en cordiérite α et mullite, disparition de l'eucryptite β). La **rigidité globale du composite vieilli est modifiée** (i.e. baisse du module d'Young 75 GPa contre 93 GPa).

Une **cristallisation marquée de la matrice en cordiérite α et en mullite a une conséquence dramatique sur le comportement mécanique des matériaux** (i.e. 1100°C sous vide). Les courbes de traction montrent que le **module d'Young est largement inférieur à celui du matériau brut d'élaboration** (i.e. $E = 59$ GPa après 16 h à 1100°C sous vide et $E = 35$ GPa après 45 h contre 93 GPa). La **dégradation de la liaison fibre/matrice** après 50 h de vieillissement à 1100°C sous vide (i.e. cristallisation en grains de SiC de la surface de la fibre et du carbone interfacial d'origine) explique également la très faible tenue mécanique du matériau.

Les **traitements sous atmosphère de CO à 1100°C modifient à la fois la zone interfaciale fibre/matrice, la structure de la matrice et la composition chimique des fibres**. La matrice se présente sous forme vitreuse contrairement au vieillissement sous vide, ce qui expliquerait le maintien d'une **valeur plus élevée du module d'Young** (i.e. $E = 85$ GPa jusqu'à 96 h de traitement sous CO contre $E = 59$ GPa après 16 h sous vide). L'**enrichissement des fibres en espèces diffusantes provenant de la matrice** entre 30 h et 96 h de traitement est vraisemblablement à l'origine de la **rupture prématurée de l'éprouvette à $\epsilon = 0.16\%$ contre 0.33%** . La **modification de la zone interfaciale** (i.e. croissance simultanée de l'interphase initiale de carbone mal organisé du côté de la fibre et d'une couche de carbone anisotrope du côté matrice) conduit à une **valeur de contrainte de cisaillement interfacial légèrement supérieure à celle du témoin**, ou à celle des matériaux présentant une diffusion entre la matrice et la fibre (i.e. $\tau = 7 \pm 2$ MPa contre 5 ± 2 MPa). Les modifications du

coefficient de dilatation de la matrice peuvent également contribuer à l'augmentation du couplage fibre/matrice.

Le vieillissement des composites 2D-SiC/C/SiC et 0-90° SiC/MAS-L en atmosphère contrôlée a permis de mettre en évidence (i) **l'évolution de la fibre SiC ex-PCS⁽⁴⁾ et de la zone interfaciale fibre/matrice** dans le premier cas, (ii) **l'évolution de la zone interfaciale fibre/matrice** et surtout **celle de la matrice** dans le second cas. Il n'a pas été possible d'établir une comparaison rigoureuse entre l'évolution de la fibre SiC ex-PCS incluse dans une matrice SiC et celle de la fibre SiC ex-PCS incluse dans une matrice vitrocéramique puisque les domaines de température explorés (i.e. 900-1100°C pour les composites SiC/MAS-L et 1100-1500°C pour les composites SiC/C/SiC) étaient quasiment disjoints. Cependant, chacune des études a permis de dégager **l'influence respective de l'évolution des différents constituants du composite sur la modification de ses propriétés mécaniques en traction.**

A haute température, sous vide, la fibre SiC ex-PCS⁽⁴⁾ au sein d'un composite 2D-SiC/C/SiC **évolue de la même manière que lorsqu'elle est isolée** (i.e. émission de gaz CO et SiO), mais avec un **retard à la dégradation dû à son confinement par la matrice.** De manière générale, tout élément contribuant à **limiter l'échappement des gaz de la fibre** provoque un **ralentissement de la dégradation thermique** de la phase d'oxycarbure de silicium $\text{SiO}_{2-x}\text{C}_{1-x}$ contenue dans la fibre. Lorsque les **produits d'émission de la fibre** sont confinés à l'interface fibre/matrice, ils réagissent avec l'interphase de pyrocarbone existante (i.e. consommation de cette interphase), ou entre-eux pour **former des couches interfaciales de type silice-carbone** (mélange mixte dans la plupart des cas étudiés). Ces évolutions de la zone interfaciale **affaiblissent la liaison**

⁽⁴⁾ NLM 202 de Nippon Carbon

fibre/matrice, ce qui se traduit par une **diminution de la limite élastique en traction** des composites, ainsi que par une baisse des niveaux de force caractérisant le début de la décohésion fibre/matrice par push-out. **L'état de cristallisation des fibres conditionne ensuite les valeurs de contrainte et d'allongement à rupture**: (i) si les grains de SiC de la fibre sont inférieurs à 5 nm, la reprise de la charge peut s'effectuer par les fibres et conduire à des allongements à rupture importants (i.e. courbes à plateau), (ii) si la cristallisation de la fibre est importante (i.e. grains de SiC supérieurs à 15 nm), la rupture du matériau est de type fragile.

Tous les vieillissements thermiques effectués au cours de ce travail ont été néfastes aux composites 2D-SiC/C/SiC car ils ont conduit à la dégradation plus ou moins rapide de la fibre SiC ex-PCS : ce type de renfort fibreux dans un composite destiné à des applications à hautes températures constitue donc une limitation importante.

La fibre SiC ex-PCS au sein d'un composite SiC/MAS-L **n'évolue pratiquement pas jusqu'à 100 h de vieillissement à 1100°C sous vide**. A cette température, les évolutions de la matrice sont telles, par contre, que le composite ne présente plus d'intérêt sur le plan mécanique.

Dans des domaines de vieillissement thermique ne détériorant pas le composite (i.e. jusqu'à 1000°C), la diffusion des espèces Al, Mg et Si de la matrice vers la fibre contribue à l'amélioration du comportement mécanique du composite en établissant une liaison fibre/matrice plus marquée qu'après l'élaboration du matériau. La diffusion de magnésium et d'aluminium dans la fibre avec la durée du traitement peut cependant affecter les propriétés mécaniques de la fibre et influencer la réponse globale en traction du matériau.

Les modifications à coeur de fibre observées sous CO sont probablement les conséquences d'une réaction particulière de la matrice avec le monoxyde de carbone.

Les **tests de push-out de fibres** sur lames semi-épaisses (200 à 300 μm), novateurs en termes de détermination expérimentale des paramètres caractérisant la liaison fibre/matrice, ont été appliqués à tous les composites SiC/C/SiC ou SiC/MAS-L présentant une courbe de traction d'allure particulière (i.e. courbe à plateau, rupture fragile). Il s'avère que ces essais sont très sensibles aux variations de la liaison fibre/matrice permettant (i) de **suivre l'affaiblissement de la liaison fibre/matrice dans les composites 2D-SiC/C/SiC vieillis**, déjà noté en traction par une baisse de la limite élastique (le niveau de force F_d , correspondant au début de la décohésion de la fibre dans sa gaine de matrice, diminuant dans les mêmes proportions que les valeurs de limite élastique du composite en traction), (ii) de détecter l'**amélioration de la liaison fibre/matrice dans les composites 0-90° SiC/MAS-L vieillis à 1000°C sous vide** (moindre dispersion des valeurs de F_d , qui correspond aussi dans ces systèmes à la valeur de force maximale de décrochement de la fibre) et à **1100°C sous CO** (légère augmentation de la valeur moyenne F_d) suite à la croissance d'une couche interfaciale de carbone anisotrope d'environ 100 nm.

ANNEXE 1

CONCEPTION D'UN FOUR POUR VIEILLISSEMENTS
A HAUTES TEMPERATURES

-ANNEXE 1-**REALISATION D'UN FOUR POUR VIEILLISSEMENTS A HAUTES
TEMPERATURES**

Le vieillissement des composites SiC/SiC ou SiC/MLAS à des températures supérieures à 1000°C sous atmosphère contrôlée a nécessité **la conception, le montage et la mise au point d'un four original de traitement thermique** répondant à des exigences particulières pour la présente étude à savoir:

- (i) l'accès à des températures de l'ordre de 1700°C,
- (ii) le vieillissement d'éprouvettes de traction de longueur 100 mm,
- (iii) le suivi des variations de masse de l'échantillon en cours de traitement,
- (iv) la possibilité de travailler sous vide poussé (de type secondaire) ou sous atmosphères diverses (Ar, CO, N₂) avec une régulation de la pression,
- (v) l'utilisation dans l'enceinte de composants non polluants pour les échantillons à vieillir.

La figure 1 donne le schéma de principe du four qui a été implanté au laboratoire. Le système de chauffage est de type inductif, alimenté par un générateur de 25 kW⁽¹⁾. Le couplage est effectué sur un creuset en graphite recouvert d'un feutre de graphite assurant une zone isotherme d'environ 6 cm. Des températures élevées (supérieures à 1600°C) peuvent être atteintes en

(1) de marque CELES

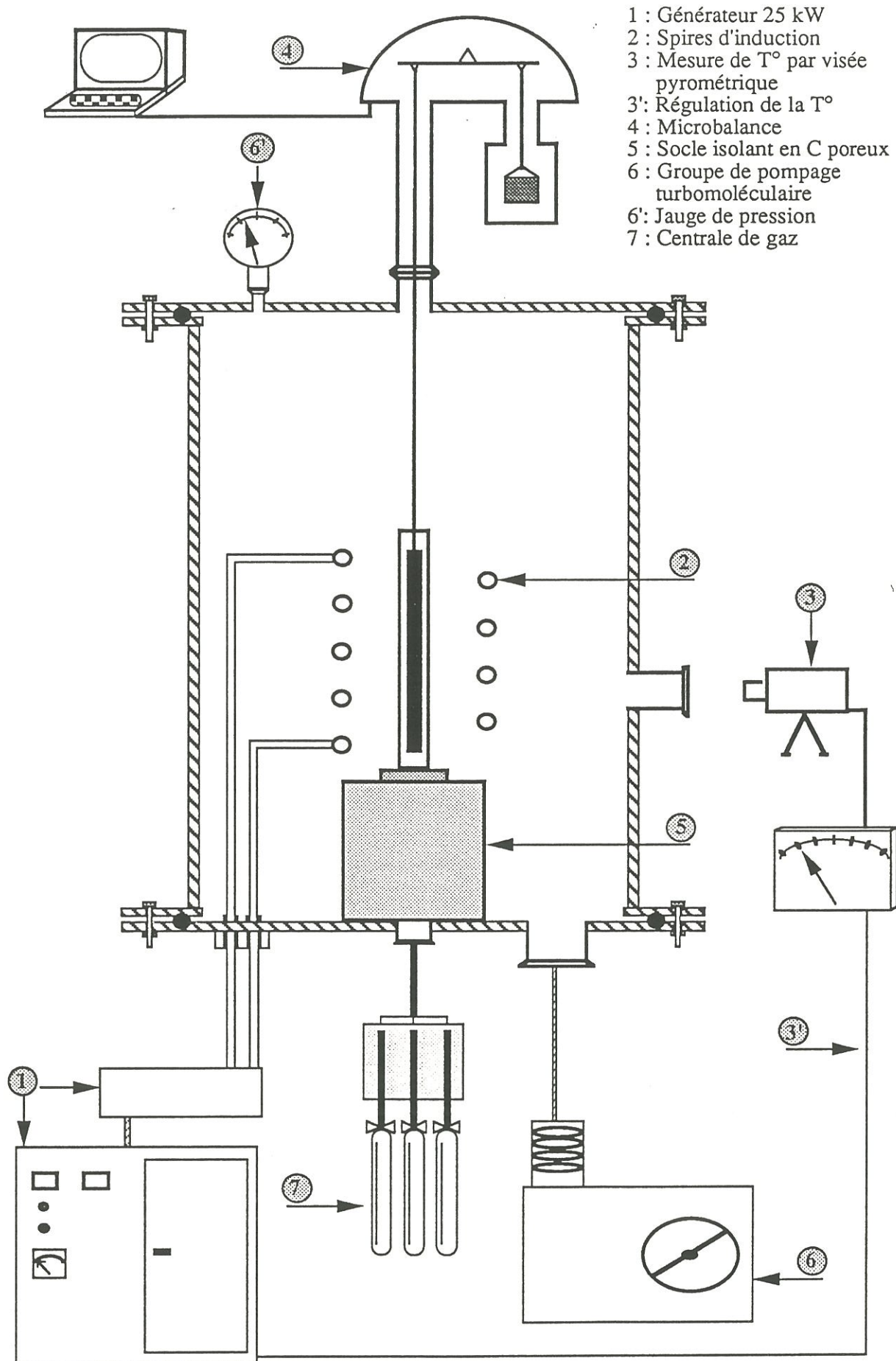


Fig. 1 : Schéma de principe du four pour vieillissements à hautes températures.

quelques minutes, le refroidissement de l'échantillon pouvant s'effectuer très rapidement, figeant ainsi le système dans son état transformé. La température est mesurée par visée pyrométrique bicolore sur une trouée en partie basse du creuset en graphite en prenant comme référence l'émission d'un corps noir. Ce système de mesure est basé sur un rapport de longueur d'onde qui permet de s'affranchir des erreurs dues à d'éventuels écrans de fumée lors du dégazage de l'échantillon en chauffe. De plus, la température est régulée par asservissement au générateur de puissance.

Le suivi des variations de masse est assuré par une microbalance⁽²⁾ de portée 100 g enregistrant sur micro-ordinateur des variations de masse Δm de 0 à 1 g avec une précision de 1 μg et des Δm de 1 à 10 g avec une précision de 10 μg . L'échantillon à vieillir est suspendu à l'un des bras de la balance jusqu'au niveau de la zone de chauffage, au sein du creuset en graphite (supporté et isolé de la paroi inférieure de l'enceinte par un socle en carbone poreux).

Le pompage de l'enceinte par un groupe turbomoléculaire⁽³⁾ permet d'accéder à des vides correspondant à des pressions résiduelles de l'ordre de 10^{-3} Pa, mesurées par des jauges Penning et Pirani. Le travail sous atmosphère gazeuse (Ar, CO, N₂) peut se faire en statique (enceinte close) ou en dynamique avec régulation de l'arrivée du ou des gaz par des débitmètres massiques et contrôle du pompage par une vanne papillon.

(2) modèle D101 de la société CAHN

(3) Groupe PT 360 de la société LEYBOLD

Ainsi, le montage réalisé permet de vieillir sans pollution extérieure des éprouvettes de traction (SiC/SiC et SiC/MLAS) dans la gamme de température souhaitée, sous atmosphère contrôlée. Le système n'est pas figé: il peut être complété par adaptation d'une sonde à spectrométrie de masse ou d'une sonde à oxygène, et être configuré différemment au niveau de la zone de chauffe pour d'autres études à hautes températures.

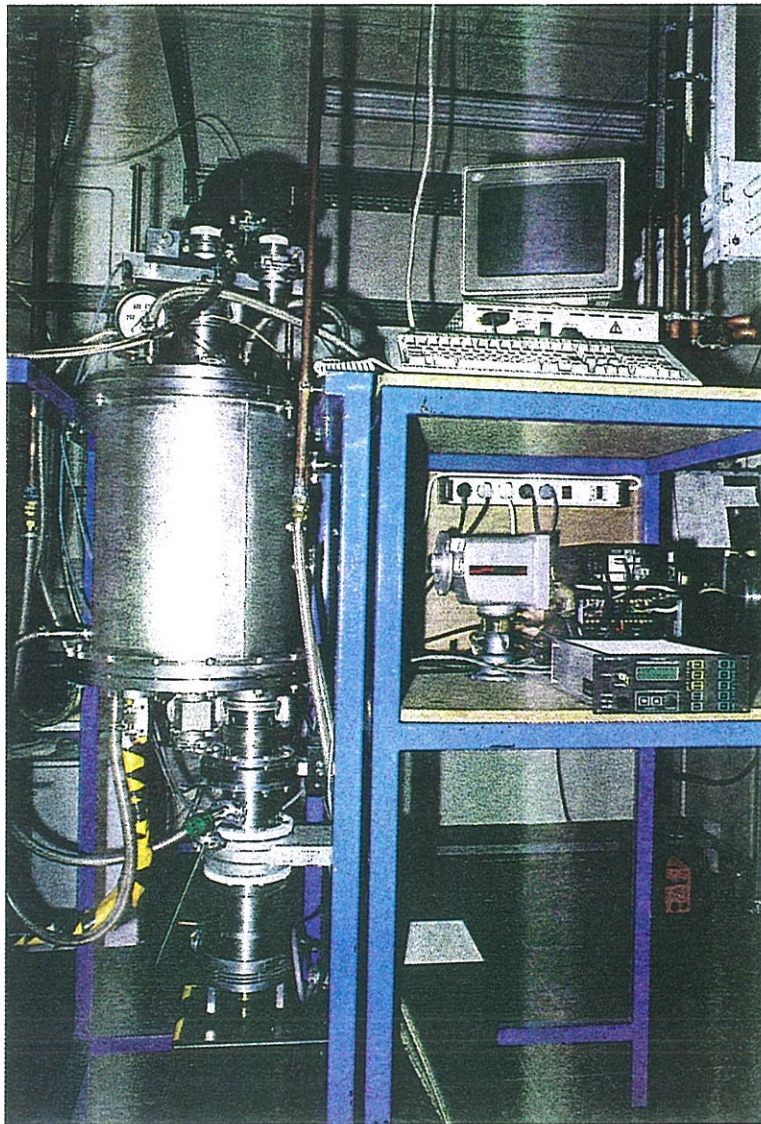


Fig. 1' : Réalisation du four pour vieillissements à hautes températures.

ANNEXE 2

LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

1. INTRODUCTION	162
2. PREPARATION DES LAMES MINCES	163
2.1. Application aux composites	163
2.2. Artefacts de préparation et d'observation	165
3. PRINCIPE DES IMAGES EN MET	166
3.1. Mode diffraction	167
3.2. Imagerie conventionnelle	167
3.2.1. Image en Fond Clair	168
3.2.2. Image en Franges de Réseau	168
3.2.3. Image en Fond Noir	168
4. APPLICATION A LA PRESENTE ETUDE	169

- ANNEXE 2 -

LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

1. INTRODUCTION

La microscopie électronique en transmission (MET) rend compte de l'interaction électron-matière dans l'objet et permet de **visualiser la matière dans son volume** simultanément dans l'espace réel (**information structurale directe par projection de l'échantillon**) et dans l'espace de diffraction, espace de Fourier (**information obtenue par diffraction des électrons** sur des volumes de 10^7 \AA^3). Les progrès réalisés au cours des 20 dernières années ont porté sur la nature des sources d'électrons, leur énergie (100 à 400 keV) et surtout sur la correction des défauts instrumentaux [1-5]. Les meilleurs appareils atteignent aujourd'hui des **résolutions spatiales de 0.1 à 0.2 nm**. Ils peuvent devenir de véritables **systèmes complets en associant des techniques de microanalyses complémentaires** :

- le couplage au MET d'un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie, **EDX**, permet d'effectuer des analyses élémentaires à une échelle de l'ordre de 10 nm. C'est une technique surtout utile pour les éléments lourds.

- la mesure de la perte d'énergie du faisceau d'électrons, **EELS**, rend possible l'analyse locale des éléments légers à une échelle qui peut descendre jusqu'à 2 nm.

Le MET est ainsi un outil de choix pour caractériser de nombreux types de perturbations locales (à une échelle allant du μm au nm) dans l'arrangement

crystallin (interfaces, micromacles, joints de grains, surstructures, désordre, précipités, dislocations, etc...). Lorsque l'on sait combien ces singularités conditionnent les propriétés mécaniques, électriques, optiques, et de croissance cristalline d'un matériau, l'importance de la méthode est d'évidence.

2. PREPARATION DES LAMES MINCES

Le problème majeur de la transmission reste celui de l'amincissement des échantillons qui ne se prêtent pas toujours volontiers à de telles préparations. En effet, il est indispensable que cet échantillon soit mince (et naturellement stable sous vide et sous l'effet de l'irradiation du faisceau électronique). Cela signifie en pratique que l'épaisseur de la lame étudiée doit être inférieure à quelques dizaines de nanomètres pour obtenir des images de franges de réseau. Suivant les cas (poudres, fibres, microcomposites ou composites), il faut choisir la méthode de préparation la plus adéquate: broyage, clivage, ultramicrotomie, préamincissement mécanique, amincissement électrolytique, amincissement ionique (Tableau 1). Nous exposerons ici la technique utilisée pour l'amincissement des matériaux composites.

2.1. Application aux composites

La préparation des composites pour la microscopie électronique en transmission nécessite la mise en oeuvre d'une procédure longue et délicate, spécifique à chaque échantillon, ne garantissant pas obligatoirement l'obtention d'une zone assez mince pour l'observation.

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Clivage-Broyage	Rapide-facile	Uniquement pour quelques matériaux. Peut introduire des dommages.
Polissage mécanique	Assez simple	Uniquement pour les matériaux très durs. Lent et fastidieux.
Electropolissage	Rapide et contrôlable	Uniquement pour les conducteurs.
Attaque chimique	Rapide	Pas facile à contrôler.
Ultramicrotomie	Surfaces fines assez larges	Beaucoup de déformations; pas pour les matériaux très durs; lent, nécessite une bonne technique et pratique.
Amincissement ionique	Bon pour les matériaux biphasés et chimiquement résistants. Surfaces fines étendues. Reproductible...	Lent. Dommage possible par les ions.

Tableau 1: Techniques usuelles de préparation d'échantillons destinés à l'observation en MET.

Les différentes étapes de la préparation inspirées par la bibliographie [6-24] sont les suivantes :

- (i) découpe du barreau de composite avec une scie à fil diamanté,
- (ii) enrobage des tranches dans une résine,
- (iii) trépanage d'un disque de 3 mm de diamètre,
- (iv) prépolissage mécanique (jusqu'à 200-250 μm d'épaisseur),
- (v) réalisation d'une cuvette jusqu'à 80 μm d'épaisseur,
- (vi) amincissement ionique.

Les composites 2D-SiC/SiC à interphase de pyrocarbone et les composites SiC/MAS-L ont demandé chacun la mise au point d'une procédure d'amincissement un peu spéciale, le but recherché étant de regarder l'interface fibre-matrice au niveau de sections de fibres transversales par rapport au plan de la lame mince (fig. 1).

Après les étapes (i) à (v) conduisant à une lame à faces parallèles de 100 à 200 μm , l'échantillon est soumis à un décapage ionique pour atteindre des épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres. Ce bombardement ionique est basé sur un transfert d'énergie entre atomes incidents et atomes de surface qui se trouvent alors expulsés. Sa vitesse, de l'ordre de 4 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour la plupart des matériaux, est influencée par trois facteurs:

- (i) le nombre d'ions et d'atomes neutres arrivant par seconde sur une unité de surface,
- (ii) l'énergie cinétique des particules incidentes: des particules de haute énergie pénètrent en profondeur dans le matériau; elles s'y implantent et causent des défauts interstitiels, des lacunes,
- (iii) l'angle d'incidence du faisceau de décapage par rapport à la surface de l'échantillon. A incidence normale, les particules pénètrent très profondément

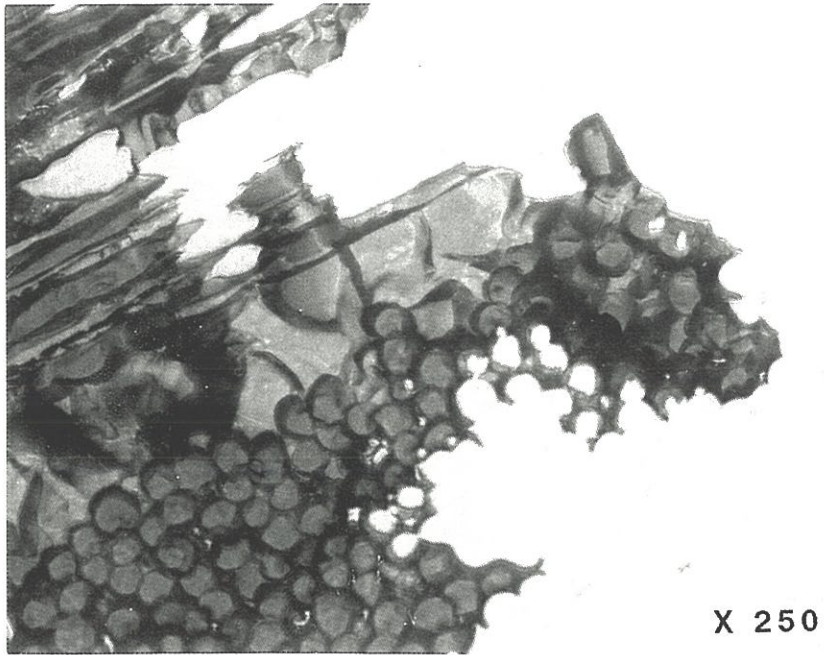


Fig. 1: Micrographie d'une lame mince de composite obtenue par amincissement ionique. Grossissement: x 250.

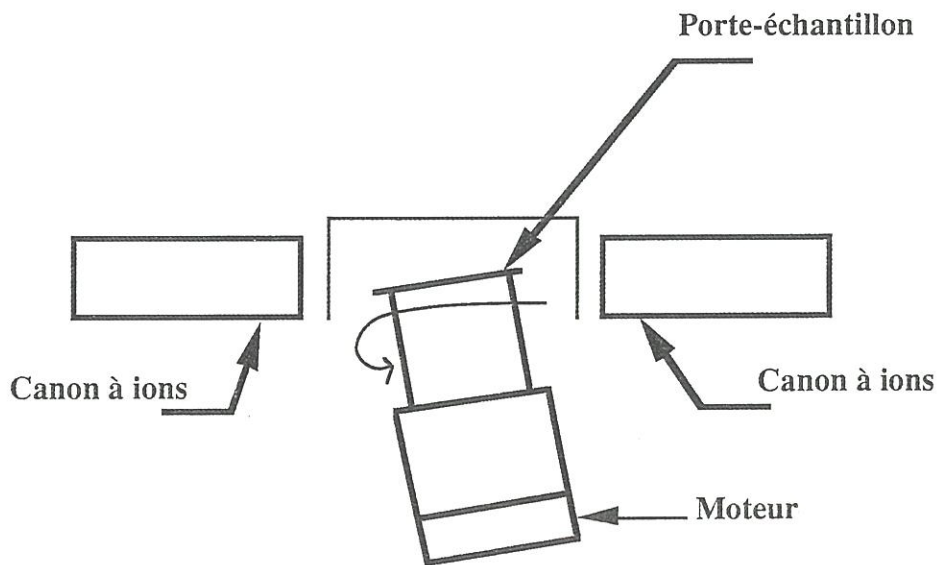


Fig. 2: Principe de fonctionnement d'un amincissement ionique sur GATAN.

dans l'échantillon et ne décapent pas sa surface. On préférera donc travailler à incidence rasante.

L'amincisseur ionique⁽¹⁾ utilisé a deux postes et permet de préparer indépendamment deux échantillons. Chaque poste possède une chambre d'introduction, une paire de canons à ions argon montée sur un ensemble tournant, permettant ainsi de régler l'incidence du faisceau à plus ou moins 40° de la surface à décaper (fig. 2). La rotation de l'échantillon en cours d'amincissement assure un décapage uniforme sous une pression de 10^{-3} Pa, la température du porte-objet atteignant 200°C.

Toutefois, la procédure d'amincissement des échantillons est longue et fastidieuse. Elle demande un suivi constant du matériau et ne conduit pas obligatoirement à l'obtention d'une zone exploitable en microscopie électronique à transmission.

2.2. Artefacts de préparation et d'observation

La préparation et l'observation en microscopie électronique perturbent le matériau à analyser. Il en résulte des artefacts difficilement quantifiables.

Les étapes (i) à (v) d'amincissement introduisent des **contraintes mécaniques** au niveau de l'échantillon.

Le décapage ionique est responsable **d'amorphisation** en surface de céramiques [17]; il y a formation d'une fine couche amorphe théoriquement éliminée par amincissement à faible angle d'incidence, inférieur à 15° [16-17].

(1) modèle 600 de GATAN

L'irradiation électronique du microscope électronique à transmission crée également des dégâts dans les céramiques suivant l'un des deux processus décrits par HOBBS [17] :

(i) le premier est un phénomène d'**amorphisation purement thermique** sans déplacement d'atome. L'utilisation de porte-objets refroidis à l'azote liquide tend à limiter de tels dégâts,

(ii) le second correspond au **déplacement des atomes ou des ions** sous l'action d'un faisceau électronique leur communiquant une énergie supérieure à leur énergie de déplacement E_d .

3. PRINCIPE DES IMAGES EN MET

A l'intérieur du microscope, on place l'objet légèrement au-delà du plan focal objet F de la lentille objectif. Dans ces conditions, les faisceaux diffractés par l'objet sont focalisés dans le plan focal F' (plan d'Abbe) où l'on obtient le **diagramme de diffraction** de l'objet (fig. 3). Si l'on suit le trajet des rayons, on constate que l'on arrive à une **image agrandie** de l'objet au plan image (fig. 3). L'exploitation de cette première image ou de ce premier diagramme de diffraction par les lentilles intermédiaire et de projection donnera l'image finale sur l'écran d'observation ou la plaque photographique.

On peut filtrer selon les cas, le diagramme de diffraction ou l'image:

- dans le premier cas, on interpose un diaphragme de sélection dans le plan image et on observe le **diagramme de diffraction formé par la partie de l'image ainsi sélectionnée (SAED)**,

- dans le second cas, on interpose un diaphragme objectif dans le plan F', et l'on observe l'image formée par la partie du diagramme de diffraction ainsi choisie: on réalise ainsi des **clichés en Fond Clair** ou en **Fond Noir**.

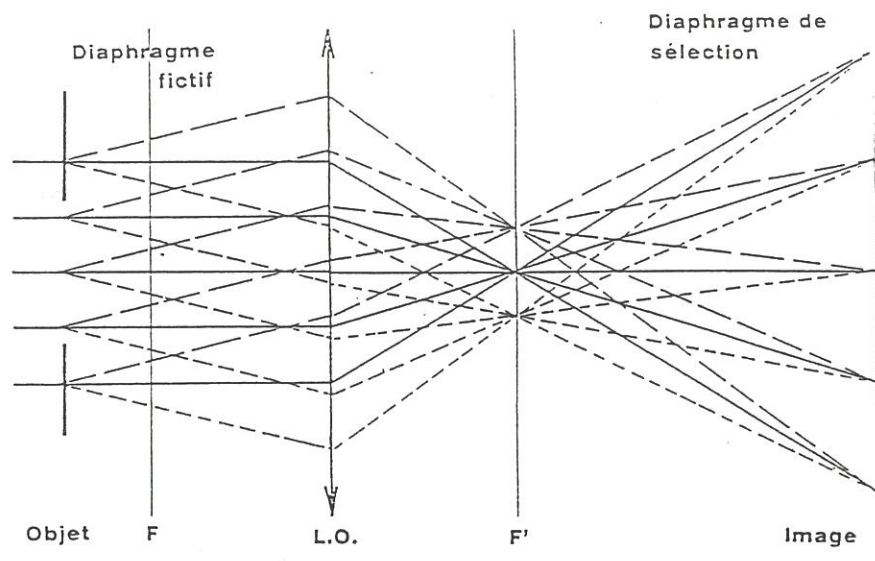


Fig. 3: Trajectoire des rayons émis par un objet dans un MET; d'après [6].

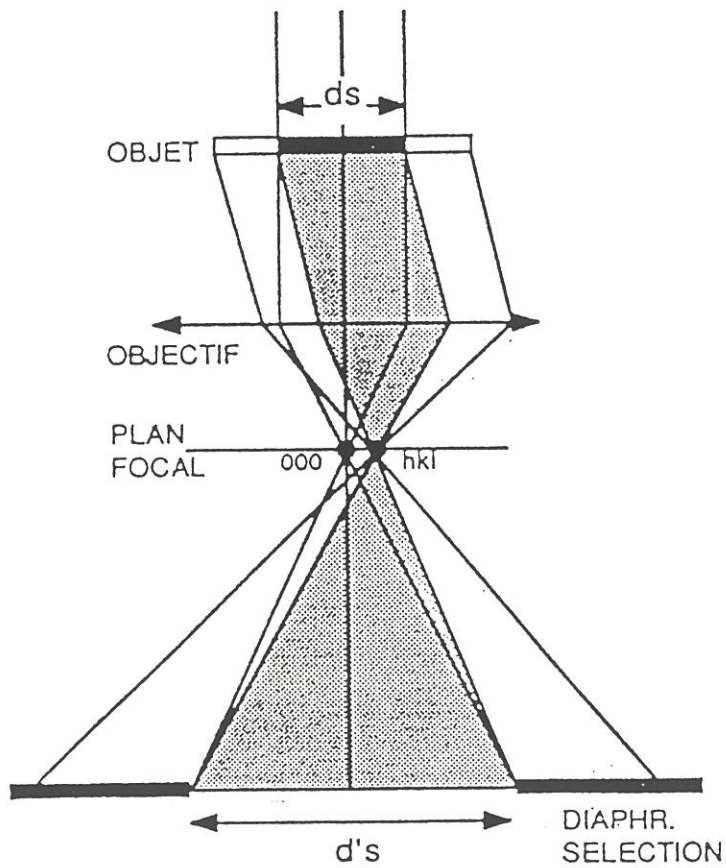


Fig. 4: Principe de la microdiffraction sur aire sélectionnée; d'après [6].

3.1. Mode diffraction

Le mode classique d'utilisation de la diffraction par MET est la microdiffraction par aire sélectionnée (SAED). Sur un échantillon polycristallin ou monocristallin, une partie de l'objet de diamètre d_s est sélectionnée par l'aire de diamètre d'_s isolée dans le plan image de l'objectif par le diaphragme de contraste (fig. 4). Le cliché de diffraction n'est dû qu'à la partie de l'objet sélectionnée lorsque la focalisation est correcte, par le principe de réversibilité de la trajectoire des rayons.

3.2. Imagerie conventionnelle

Dans le microscope, les images de l'objet produites dans le plan image de l'objectif (espace direct) sont créées par la recombinaison partielle des rayonnements diffusés et/ou diffractés issus de la face de sortie de l'échantillon. Une image est observable lorsqu'elle présente des différences de contraste (ou écarts d'intensité) entre différents points du plan d'observation. Le contraste d'une micrographie électronique naît à deux niveaux :

a) dans l'objet

par diffusion des électrons par ses atomes, cette diffusion étant largement prépondérante sur les différences d'adsorption dans le cas des objets minces,

b) par l'optique électronique

à cause de l'ouverture limitée de l'objectif, seuls les rayons diffusés sous un angle inférieur à α participent à la formation de l'image. Ce contraste de diffusion ou de diffraction est produit par soustraction de rayons diffusés ou diffractés.

3.2.1. *Image en Fond Clair*

Le principe de l'imagerie en fond clair est basé sur un contraste de diffraction (dans le cas d'observation d'un matériau cristallin). Le diaphragme de contraste est centré et ne laisse passer que le faisceau transmis 000 (champ clair monofaisceau). Si la particule cristalline est en position de diffraction, tous les rayons diffractés sont arrêtés par le diaphragme objectif. Leurs intensités étant retirées de celle du faisceau transmis, l'image A'B' de la particule est plus sombre que celle du fond non diffractant (fig. 5a).

3.2.2. *Image en Franges de Réseau*

L'image en franges de réseau (FR), encore appelée image en Fond Clair à haute résolution résulte directement du mode décrit au § 3.2.1. L'interférence entre le faisceau transmis et un faisceau hkl choisi (famille de plans réticulaires) fournit des franges reproduisant en direction et en espacement la projection quasi orthogonale sur le plan d'observation de cette famille de plans. Dans le cas où l'on veut observer en même temps les FR d'une autre famille h'k'l', il faut utiliser un diaphragme objectif plus grand qui sélectionne également le faisceau h'k'l'.

3.2.3. *Image en Fond Noir*

Le diaphragme objectif est déplacé dans le plan focal et centré sur une réflexion hkl. Seules les parties de l'objet (cristal) contribuant à cette réflexion seront éclairées dans l'image, le fond de cette image restant sombre (fig. 5b).

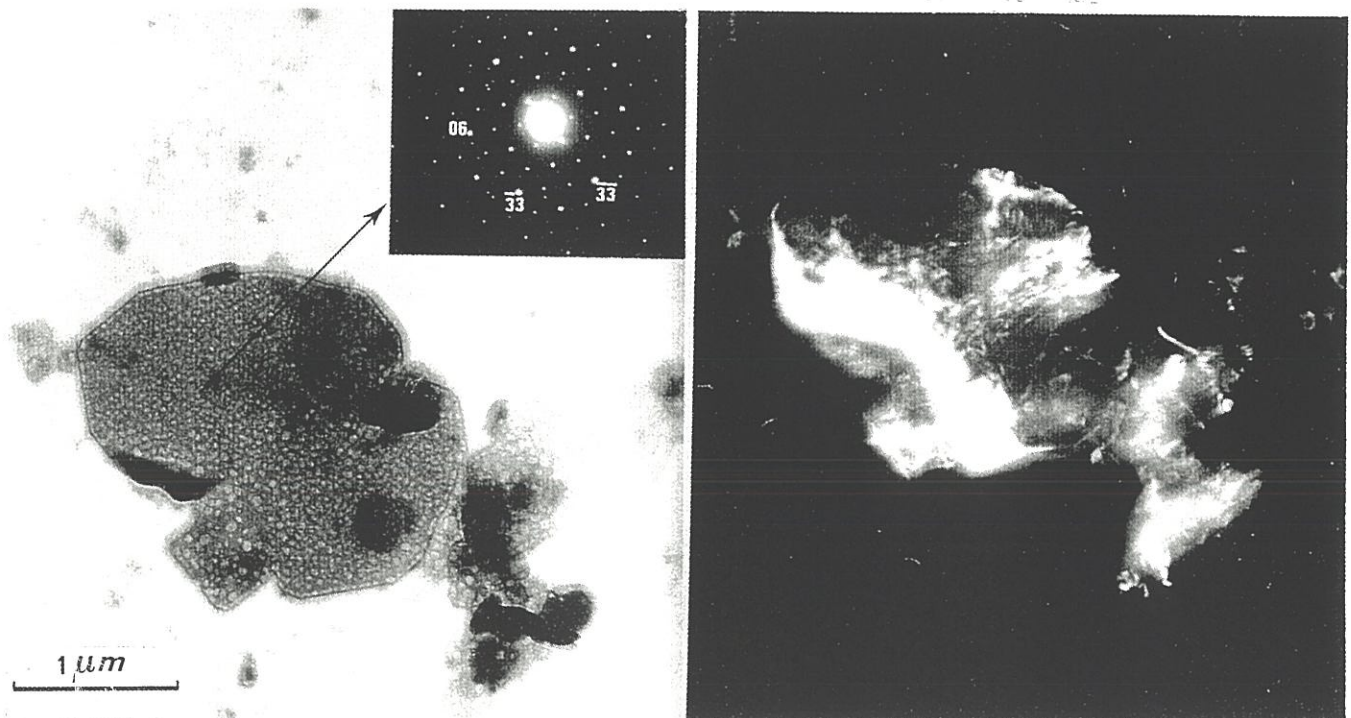
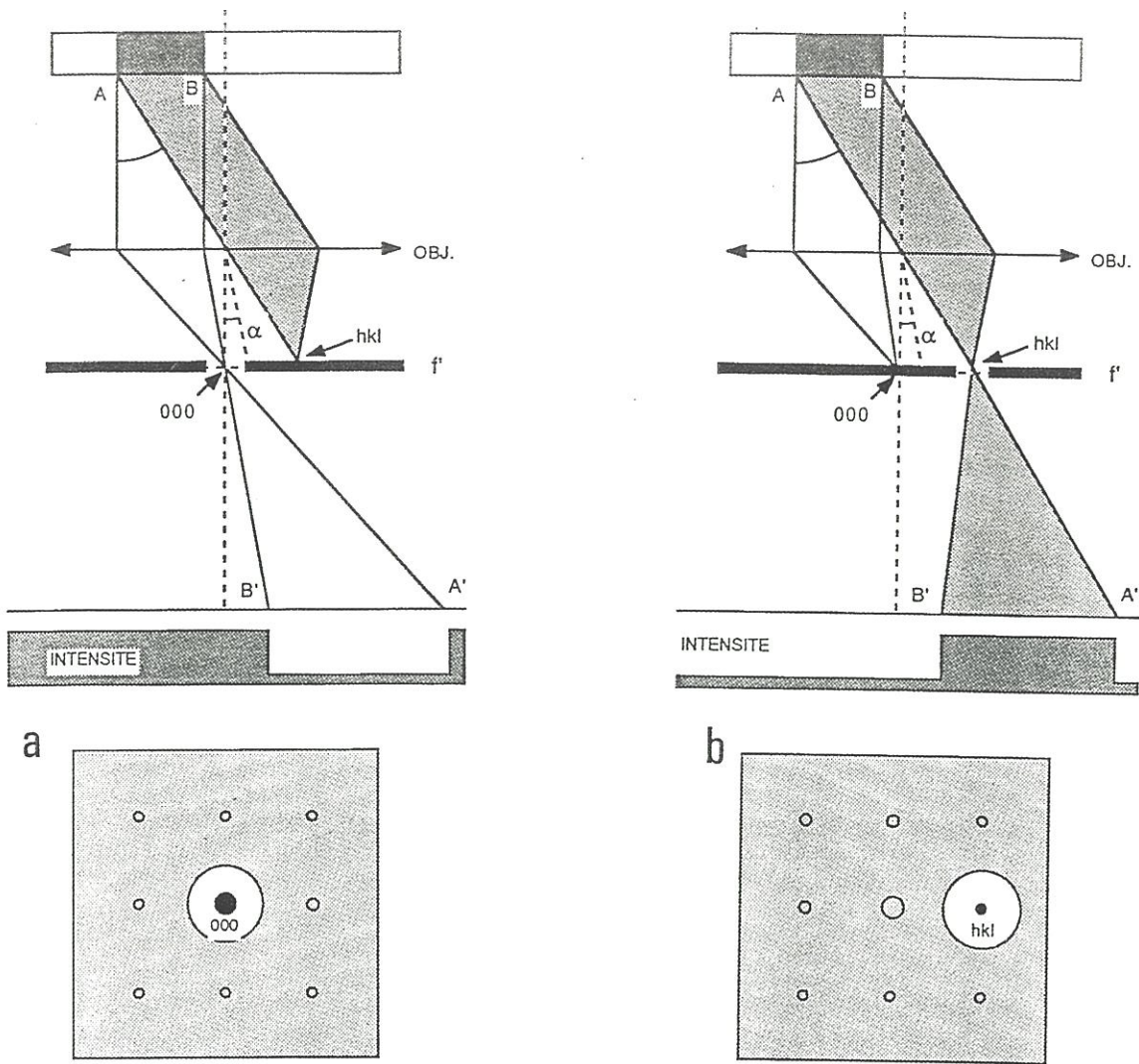


Fig. 5: Principe de formation des images (a) en fond clair ou (b) en fond noir; d'après [4].

Pour éviter les aberrations de l'image liées à son éclairage incliné, on incline le faisceau incident de manière à ramener la réflexion hkl selon l'axe optique.

4. APPLICATION A LA PRESENTE ETUDE

Dans les composites SiC/C/SiC et SiC/MAS-L, on peut trouver les phases solides suivantes :

- du carbone libre,
- de la silice,
- du carbure de silicium.

Ces phases peuvent être organisées, cristallisées ou bien encore amorphes.

Dans le cas où le matériau est amorphe, il n'y a plus de domaines diffractants et l'on obtient des clichés de diffusion avec quelques bandes diffuses correspondant aux distances interatomiques de son ordre à courte distance. (ex: fibre Si-C-O NLM 202 ou silice amorphe caractérisée par un halo très intense à 2.44 nm^{-1} dans le plan d'Abbe ainsi que par une couleur grisâtre sur la plaque photographique [6], due à des phénomènes thermiques ou des effets de charge localisés).

Une silice cristallisée peut fournir un grand nombre de raies dont la plus intense est au voisinage de 2.5 nm^{-1} .

En ce qui concerne le carbone, il se présente généralement sous forme turbostratique (empilements de couches aromatiques planes et parallèles) et donne une réflexion C_{002} très intense à 2.95 nm^{-1} ainsi que des réflexions plus faibles C_{10} à 4.7 nm^{-1} et C_{11} à 8.1 nm^{-1} .

Le SiC cristallisé se présente toujours sous la forme β et donne les faisceaux diffractés suivants : SiC 111 à 3.99 nm^{-1} , SiC 220 à 6.49 nm^{-1} et SiC 311 à 7.63 nm^{-1} .

La figure 6 donne une idée de la répartition des faisceaux diffractés (espace de Fourier) relatifs à des matériaux multiphasés en SiC β et carbone turbostratique. La proximité des diverses réflexions est telle que la sélection d'une réflexion donnée est souvent délicate (surtout si l'on ne dispose que d'un diaphragme objectif de diamètre supérieur à 2 nm^{-1}). Ainsi la mise en évidence de mélanges carbone-silice se fera pratiquement toujours en simultané.

D'autre part, il est possible d'explorer le diagramme anneau par anneau pour comprendre l'orientation dans l'espace d'une famille de plans réticulaires. Ainsi la disposition a,b, c des diaphragmes peut être envisagée à ρ_1 puis à ρ_2 , pour obtenir les fonds noirs C002, SiC₁₁₁-C₁₀ et SiC₂₂₀ suivant deux directions données par rapport à une référence interne du microscope.

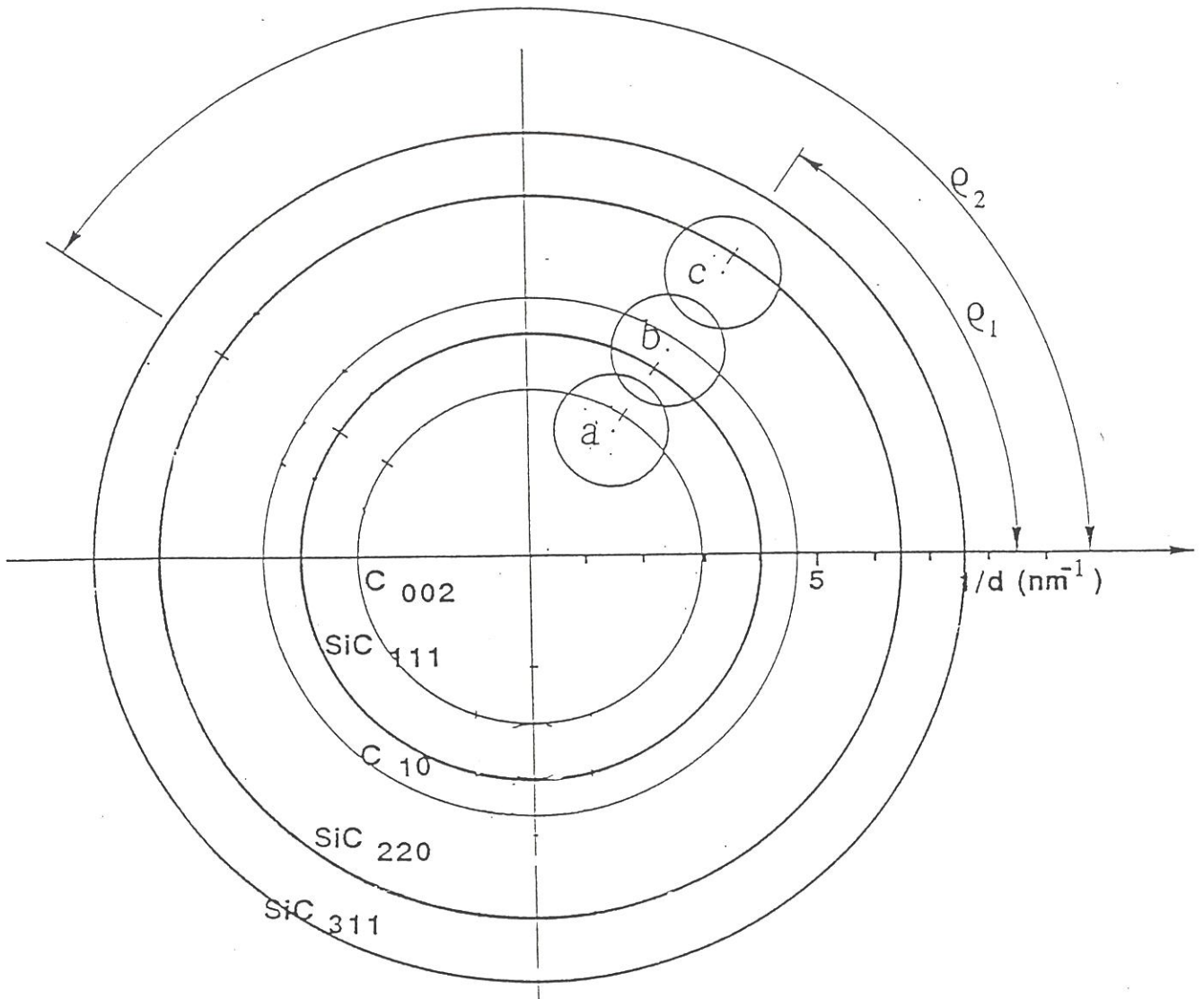


Fig. 6: Principe de sélection des raies de diffraction dans le processus de formation des images en fond noir. Traits fins: carbone; traits épais: SiC; d'après [6].

REFERENCES

- 1- A. Rocher, P. Chomel, " Microscopie électronique en transmission", dans "Microcaractérisation des solides - Méthodes d'observation et d'analyse", édité par Michel Ammou, pp. 225-251, Sophia-Antipolis CRAM-CNRS, 1989.
- 2- P.Chomel, "Introduction à la Microscopie Electronique", Département de Physique des Matériaux , INSA Toulouse, Décembre 1986.
- 3- P. Caro, "Les techniques modernes de caractérisation des structures", Les Matériaux : présent et futur, pp. 239-280, Rhône-Poulenc Recherches, 1990.
- 4- M. Baronnet, "Techniques d'imageries et de microanalyses par microscopies électroniques.", Compte rendu interne, Centre de Perfectionnement Matériaux-Surfaces-Interfaces, Département de Physique, Faculté des Sciences de Luminy, Université d'Aix-Marseille 2, 1990.
- 5- J.P. Eberhart,"Analyse structurale et chimique des matériaux", DUNOD éditeurs, Paris, 1989.
- 6- Y. Maniette," Contribution à l'étude de phénomènes d'interphases dans des composites de carbure de silicium", Thèse n° 3018, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1989.
- 7- Y. Maniette, "Microtomy : a convenient method for preparing transmission electron microscopy samples in ceramic science", J. Mater. Sci. Lett, 9[1] (1990) 48-50.

- 8- M. Guigon, "Microtexture de fibres de carbure de silicium. Etude par microscopie électronique par transmission", *Revue de Physique appliquée*, 23 (1988) 229-238.
- 9- P. J. Goodhew, "Specimen preparation for transmission electron microscopy of metals", *Mat. Res. Soc., symposium proceedings*, 115 (1987) 51-62.
- 10- Evelyn M. Ekmejian and John B. Bulko, "Preparation techniques for structural characterization of powdered and composite materials", *Mat. Res. Soc., symposium proceedings*, 115 (1987) 87-92.
- 11- S.A. Bradley, N.L. Dietz, K.R. Karakek, "Sample preparation technique for examination of SiC whisker cross-sections", *Mat. Res. Soc., symposium proceedings*, 115 (1987) 115-118.
- 12- H.-M. Ho, G. Thomas, C.N. Schooley, J.S. Gau, "Cross-sectioning magnetic thin films for TEM", *Mat. Res. Soc., symposium proceedings*, 115 (1987) 149-154.
- 13- A.G. Cullis, N.G. Chew, "Ion milling of compound semiconductors for transmission electron microscopy", *Mat. Res. Soc., symposium proceedings*, 115 (1987) 3-14.
- 14- S.B. Rice, M.J. Treacy, "The art of the possible: an overview of catalyst specimen preparation techniques for TEM studies", *Mat. Res. Soc., symposium proceedings*, 115 (1987) 15-27.

- 15- P.S. Sklad, "The preparation of TEM specimens from hazardous or difficult materials", Mat. Res. Soc., Symposium Proceedings, 115 (1987) 39-50.
- 16- D. Bahnck, J.L. Batstone, J.M. Phillips, "Techniques of insulator/semiconductor heterostructure specimen preparation", Mat. Res. Soc., symposium proceedings, 115 (1987) 63-68.
- 17- W.E. Lee, M.A. McCoy, "Artefacts in ceramics produced during preparation and examination of TEM specimens", Mat. Res. Soc., symposium proceedings, 115 (1987) 199-204.
- 18- A.K. Singh, M.A. Imam, "Microstructural changes produced by ion-beam-thinning in Al-Li-Cu alloys", Mat. Res. Soc., symposium proceedings, 115 (1987) 161-165.
- 19- P.C. Chang, M.D. Coviello, A.F. Scott, " Cross-sectional TEM sample preparation for multilayer electronic materials", Mat. Res. Soc., symposium proceedings, 115 (1987) 93-97.
- 20- M.E. Lee, E.O. de Neijs, " Dimpling of cadmium telluride samples for transmission electron microscopy", Mat. Res. Soc., symposium proceedings, 115 (1987) 193-198.
- 21- H.K. Plummer, Jr. and S. Shinozaki, "TEM specimen preparation by mechanical microthinning", Mat. Res. Soc., symposium proceedings, 115 (1987) 217-222.

22- A.W. James, "Controlled removal by ion beam etching of surface contaminant layers on TEM specimens", United Kingdom Atomic Energy Authority, Harwell (ENGLAND), UN078125, Materials Physics and Metallurgy Div. , AERE-R-11796 , 851000, p. 17.

23- P.J. Goodhew, M.J. Hepburn, "Current monitoring of an ion beam thinning apparatus", J. Phys. E., 8[2] (1975) 86-88.

24- N. Ohmae, T. Miyawaki, "The preparation of samples for TEM with a method of ion beam thinning", Proc. Int. Vac. Cong. 7 th, 2 (1977) 1081-84.

ANNEXE 3

LA SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER

1. PRINCIPE DE LA METHODE	175
2. APPAREILLAGE	177
3. ANALYSE QUANTITATIVE	179

- ANNEXE 3 -

LA SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER

L'interaction des rayonnements avec la matière libère des électrons issus des niveaux atomiques ionisés. A la sortie du matériau irradié, certains de ces électrons possèdent une énergie directement reliée à celle de leur niveau d'origine. Par leur spectrométrie, on peut donc les utiliser pour caractériser les atomes, ainsi que pour mesurer leurs niveaux d'énergie. On obtient de cette façon des renseignements sur l'état de liaison des atomes dans le matériau.

Au moment de leur émission, les électrons ont, en général, une énergie faible et sont très fortement absorbés par la matière. Ceux qui arrivent à sortir de l'échantillon pour être mesurés ne peuvent donc provenir que d'une pellicule superficielle très mince : la **spectrométrie des électrons** est par conséquent une **méthode d'analyse chimique des surfaces ou des couches très minces** [1-7].

1. PRINCIPE DE LA METHODE

Un atome ionisé à un niveau donné (par rayonnement électromagnétique ou électronique) peut se désexciter suivant deux processus concurrentiels, l'énergie étant dégagée respectivement sous forme d'un photon X caractéristique ou sous forme d'un électron Auger (fig. 1). L'émission X est prépondérante pour les éléments lourds; l'émission Auger l'emporte pour les éléments légers, ce qui en fait un moyen d'analyse de ces derniers.

L'effet Auger met en jeu trois niveaux d'énergie :

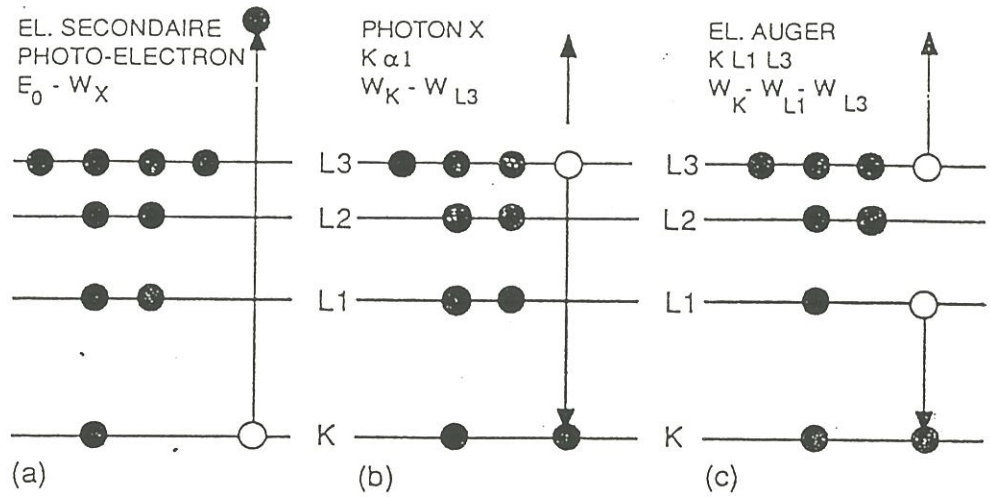


Fig. 1: Excitation et désexcitation d'un atome: (a) Excitation d'un niveau K; (b) Désexcitation par émission de rayons X, transition $KL3$, émission de $K\alpha_1$; (c) Désexcitation par émission d'électrons Auger, transition $KL1L3$; d'après [3].

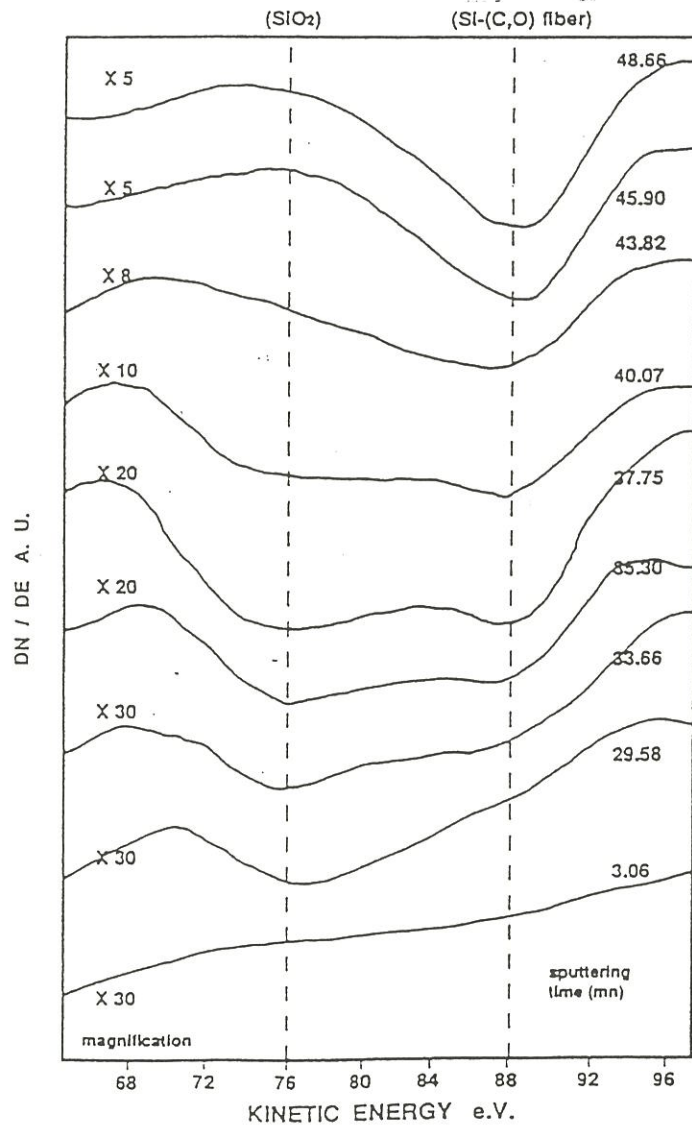


Fig. 2: Décalement de la raie LMM du silicium en fonction de son environnement chimique.

- le niveau X d'excitation, origine du photoélectron ou électron secondaire,
- le niveau Y origine de la désexcitation,
- le niveau Y' origine de l'électron Auger.

On note cette transition double XYY' (ex:KL1L3, fig 1). L'énergie de l'électron Auger (XYY') quittant un échantillon s'écrit alors :

$$E = E_X - E_Y - E'_{Y'} - e\phi \quad (1)$$

où E_X est l'énergie d'ionisation, E_Y le niveau d'origine de la transition électronique, $E'_{Y'}$ le niveau origine de l'électron Auger dans l'atome déjà ionisé une première fois, $e\phi$ le travail d'extraction qui est typiquement de l'ordre d'une dizaine d'eV. Cette énergie d'émission correspond aux électrons provenant d'une couche superficielle dont l'épaisseur est inférieure à leur libre parcours moyen.

Les deux principales conclusions se dégageant du processus Auger sont les suivantes :

- i) l'énergie de l'électron Auger est indépendante de l'énergie de la source d'excitation pourvu que cette dernière soit supérieure à E_X (2 à 5 fois);
- ii) elle est une fonction unique d'un numéro atomique Z pour une transition donnée. Ainsi l'analyse qualitative devient possible par comparaison avec les émissions Auger répertoriées pour chaque élément (Tableau 1). Tous les éléments peuvent être détectés exceptés H, He et Li atomique, puisque le processus met en jeu 3 électrons. Les transitions Auger les plus prononcées sont du type KLL, LMM, MNN, et conduisent à l'émission d'un électron Auger dont l'énergie est comprise entre 20 et 2500 eV. La profondeur d'échappement

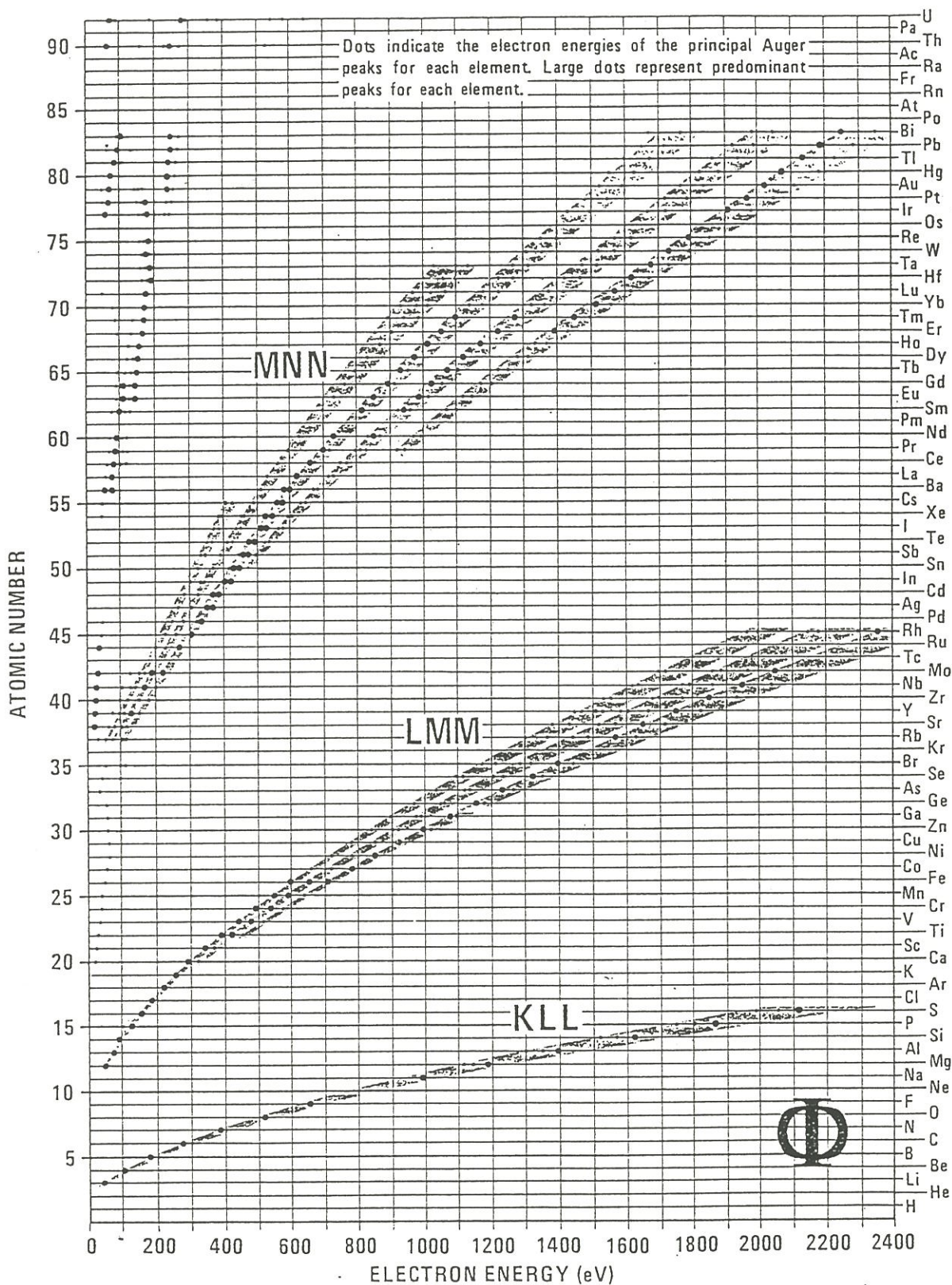


Tableau 1: Carte des énergies électroniques pour les principaux pics Auger caractérisant les éléments de la classification périodique.

des électrons est d'environ 0.5 à 3 nm dans ce domaine d'énergie; elle est directement responsable de la sensibilité de surface en AES.

Puisque l'émission d'électrons Auger implique les électrons de valence ainsi que l'énergie de liaison des niveaux de coeur, l'allure du pic enregistré et la valeur de l'énergie sont fortement influencées par l'environnement chimique. S'il apparaît une forte liaison chimique entre deux ou plusieurs atomes, les niveaux électroniques de coeur peuvent être décalés de quelques eV. Ainsi, le signal Auger de l'élément Si, issu de la transition LMM, est enregistré à 75 eV lorsque la liaison est de type Si-O dans la silice, et déplacé vers les énergies supérieures (e.g. 88-92 eV) lorsque l'on est en présence de liaisons Si-(C,O) comme dans une fibre SiC ex-PCS⁽¹⁾ (fig. 2).

2. APPAREILLAGE

Un spectromètre à électrons Auger conventionnel est constitué d'une chambre à ultravide ($P = 10^{-7}$ Pa) contenant l'échantillon, le canon à électrons, le système d'analyse des électrons Auger et un canon à émission ionique pour le décapage de la surface à étudier (fig. 3). Une pression inférieure à 10^{-8} Pa de gaz réactifs est nécessaire pour empêcher l'adsorption de surface qui altérerait la composition des couches analysées.

Le canon à électrons, source d'excitation de l'échantillon, doit produire des courants de quelques microampères avec une énergie deux à cinq fois supérieure à celle du niveau de coeur de l'atome. Pour atteindre une grande résolution spatiale, la focalisation du faisceau primaire est capitale. Ainsi les appareils les plus modernes utilisent des lentilles magnétiques et des tensions de faisceau comprises entre 2 et 30 kV. Les cathodes sont des filaments de

(1) de type Nicalon de Nippon Carbon

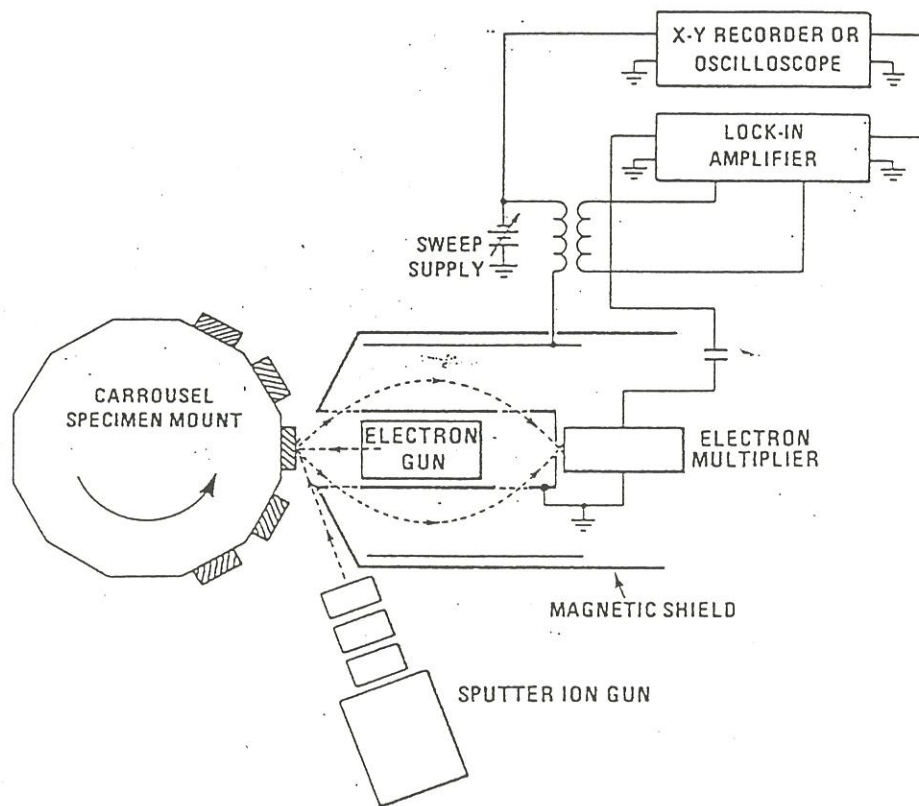


Fig. 3: Schéma de principe d'un microanalyseur AES à miroir cylindrique (CMA); d'après [3].

tungstène ou des cristaux de LaB_6 pour obtenir une brillance élevée conduisant à des diamètres de sonde de 25 nm à 0.1 nA. Cependant, la résolution maximale AES est généralement moins bonne à cause de la contribution d'un halo d'électrons rétrodiffusés qui tendent à élargir le spot d'analyse, et d'un faible rapport signal sur bruit aux faibles courants de faisceau. La résolution latérale du spectromètre⁽²⁾ que nous avons utilisé est de 200 nm. L'étalement du faisceau d'électrons primaires et une détection d'électrons synchronisée autorisent l'acquisition du point, de la ligne ou de la région d'analyse, ainsi que la formation d'images d'électrons secondaires avec un détecteur complémentaire comme dans un microscope électronique à balayage.

L'analyse des électrons émis est réalisée par un système à dispersion d'énergie du type CMA (analyseur à miroir cylindrique) permettant l'enregistrement de bons rapports signal sur bruit. Le canon à électrons est interne au CMA, monté avec son axe optique en coïncidence avec l'axe de symétrie du système. Le faisceau d'électrons est focalisé en un point de la surface de l'échantillon qui est positionné au point source du CMA. Les électrons émis du point d'excitation sortent radialement par la première ouverture d'un cylindre interne. Ils sont ensuite dirigés vers la seconde ouverture de ce cylindre grâce au potentiel négatif appliqué à un cylindre extérieur qui sélectionne ainsi les particules d'une énergie donnée. Une chaîne d'acquisition électronique enregistre ensuite les données en mode direct ($E.N(E)$) ou en mode dérivé ($d(E.N(E))/dE$).

Un dispositif d'abrasion ionique in situ (e.g. ions Argon) permet d'obtenir des profils de concentration en profondeur. L'étalement du faisceau d'ions (0.5 à 5 keV en énergie) assure une érosion uniforme de la surface à analyser.

(2) Microanalyseur PHI 590 de PERKIN ELMER

3. ANALYSE QUANTITATIVE

La spectrométrie d'électrons Auger est en principe une méthode d'analyse chimique quantitative des surfaces de matériaux non isolants. Les résultats dépendent essentiellement des approximations et corrections utilisées.

Dans le cas d'une concentration constante avec la profondeur, l'expression générale de la fraction atomique X_A d'un élément A dans un mélange à j composants est la suivante :

$$X_A = \frac{\frac{I_A}{I_A^0}}{\sum_j F_{jA} \cdot \frac{I_j}{I_j^0}} \quad (2)$$

où I_j est l'intensité du signal Auger enregistrée, I_j^0 celle de l'élément pur mesurée dans les mêmes conditions d'analyse.

Il est courant de prendre la hauteur pic à pic du signal Auger en mode dérivé comme mesure d'intensité. F_{jA} sont des facteurs de correction relatifs à la matrice.

REFERENCES

- 1- "Methods of surface analysis", edited by A.W. CZANDERNA, vol 1 of Methods and Phenomena: Their applications in Science and Technology, 1975.
- 2- J.M. LAYET, "Spectroscopies d'électrons", dans "Microcaractérisation des solides - Méthodes d'observation et d'analyse", édité par Michel Ammou, Sophia-Antipolis CRAM-CNRS, pp. 467-505, 1989.
- 3- J.P. EBERHART, "Analyse structurale et chimique des matériaux", éd. DUNOD, Paris, 1989.
- 4- D.P. WOODRUFF and T.A. DELCHAR, "Modern techniques of surface science", Cambridge solid state science series, pp.126-150, 1989.
- 5- S.HOFMANN, "Surface, interface and thin film analysis using AES", Proc. 6 th Int. Symp. on High Purity Materials, pp. 145-169, 1985.
- 6- S. HOFMANN, "Practical surface analysis: state of art and recent developments in AES, XPS, ISS and SIMS", Surface Interface Analysis, 9 (1986) 3-20.
- 7- S. HOFMANN, "High resolution AES for material characterization", Mikrochim. Acta (Wien), 1 (1987) 312-345.

ANNEXE 4

INDENTATION SUR FIBRES

1. INTRODUCTION	181
2. EVOLUTION DE LA MICROINDENTATION	182
2.1. Tests d'indentation sur lames épaisses (push-in)	182
2.2. Intérêt du push-out	184
2.3. Applications	184
2.4. Exploitation des courbes	185
3. APPAREILLAGE	190
4. SYNTHESE DES MODELES PROPOSES POUR L'EXPLOITATION DE L'INDENTATION SUR FIBRES	191

-ANNEXE 4-**INDENTATION SUR FIBRES****1. INTRODUCTION**

Le comportement mécanique des composites à renfort fibreux est contrôlé par les propriétés de chaque constituant et par les phénomènes de décohésion et de frottement qui se produisent à l'interface fibre/matrice [1-7]. Ces deux derniers paramètres sont d'une grande importance car ils reflètent l'état de liaison chimique ou mécanique entre la fibre et la matrice. Aussi, plusieurs tests ont-ils été développés pour accéder à ces données; il existe diverses méthodes pour déterminer la contrainte de cisaillement à l'interface fibre/matrice d'un composite à matrice céramique et notamment: (i) la méthode de **pull-out des fibres** [7-24] et (ii) la méthode d'**indentation**, initialement utilisée pour les fibres incluses dans une matrice polymère [25-26].

Les tests de **microindentation** sont applicables aux composites céramique/céramique. La technique peut être considérée comme similaire au test de pull-out sur monofilament excepté le fait que la fibre est poussée au lieu d'être tirée. L'avantage du test de push-in est que l'échantillon, de géométrie déterminée, peut être préparé de façon standard. Une charge ponctuelle est appliquée avec un indenteur au centre d'une fibre incluse dans une section polie de composite, perpendiculairement à l'axe de cette fibre (fig. 1). Il en résulte un déplacement de la fibre dans sa gaine de matrice qui est fonction de la charge appliquée, des propriétés des constituants et de l'interface.

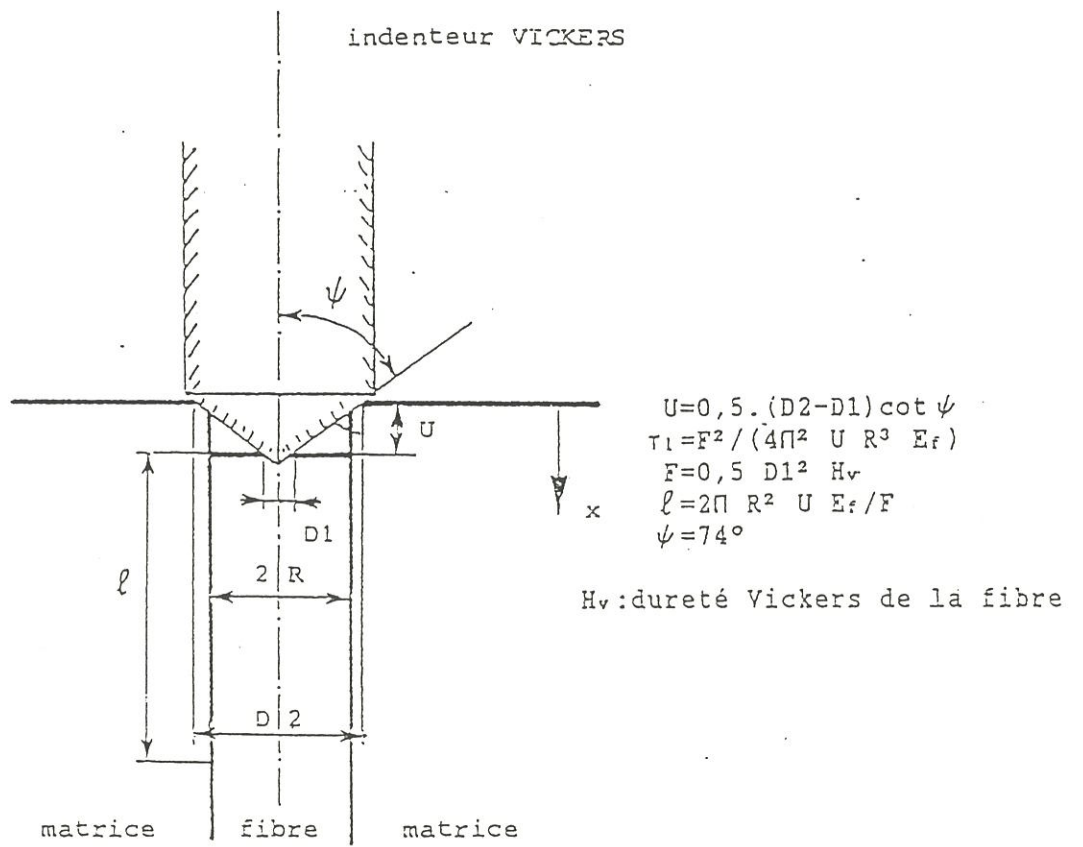


Fig. 1: Principe de l'essai d'indentation sur fibre.

2. EVOLUTION DE LA MICROINDENTATION

La microindentation par push-out de fibres voit son origine dans le développement des tests d'indentation sur lame épaisse de composite [27] (cf §4), progressivement améliorés par des appareillages hautement sophistiqués pour l'acquisition des données relatives à la force appliquée et au déplacement de la fibre (i.e. enregistrement couplé à l'émission acoustique [28-29], piezo-technologie pour la mesure de petits déplacements avec une bonne précision[30]).

2.1. Tests d'indentation sur lames épaisses (*push-in*)

Marshall est le premier à proposer un indenteur en forme de pyramide Vickers pour mesurer la contrainte de cisaillement en friction, à l'interface d'une fibre et d'une matrice fragiles [27]. La fibre est sensée glisser le long de l'interface fibre/matrice sur une distance fonction de la force de l'indenteur. Les hypothèses sont telles que la charge appliquée est entièrement supportée par les contraintes de frottement à l'interface, et que les effets Poisson d'expansion de la fibre en cours d'indentation sont négligés. Ce modèle simplifié permet de définir la contrainte de cisaillement τ_f suivante:

$$\tau_f = F^2 / 4 \pi^2 u r^3 E_f$$

où r est le rayon de la fibre, E_f le module d'Young, F la force appliquée par l'indenteur, et u la distance d'enfoncement de la fibre vis à vis du niveau origine de la matrice. F et u sont directement obtenus en mesurant les empreintes Vickers dans la fibre (notée 2a) et dans la matrice (notée 2b):

$$u = (b-a) \cot \psi \quad 2\psi = 148^\circ, \text{ angle entre les côtés opposés de la pointe}$$

$$F = 2 a^2 H_V \quad H_V = 15 \text{ GPa} : \text{dureté de la fibre SiC Nicalon}$$

La contrainte de frottement à l'interface des composites SiC⁽¹⁾ /LAS est ainsi estimée à 2.5 ± 0.9 MPa pour un échantillon d'épaisseur $t = 1$ mm voisine de la longueur de décohésion l de la fibre. Ces résultats concordent bien avec ceux obtenus à partir des mesures de la distance inter-fissure, dans la matrice du matériau ayant subi un essai de traction ($\tau = 1.7$ MPa), suggérant ainsi que les effets Poisson dans le cas des composites SiC⁽¹⁾ /LAS sont effectivement négligeables.

Lowden et Stinton [31] exploitent de la même façon des essais d'indentation sur composites SiC⁽¹⁾/SiC, les fibres étant ou non recouvertes de pyrocarbone (Tableau 1).

L'essai de push-in est ensuite amélioré par instrumentation et enregistrement numérique des courbes (force appliquée-déplacement de la fibre dans sa gaine de matrice) (fig. 2). De nombreux auteurs proposent alors des modèles destinés à en extraire la valeur de la **contrainte de cisaillement interfacial** τ ainsi que la valeur du **coefficient de frottement de Coulomb** μ [cf §4] [32-38]. Cependant, les résultats demeurent très dispersés en partie à cause des hypothèses plus ou moins réalistes envisagées dans les différents modèles (Tableaux 1 et 2).

(1) de type Nicalon

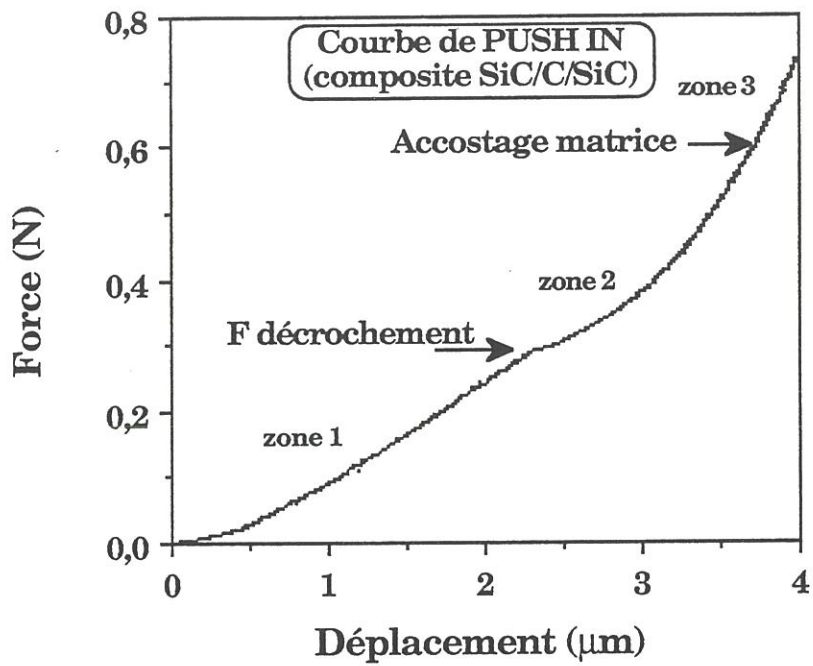


Fig. 2: Courbe type de push-in (indentation) sur lame épaisse de composite avec pointe Vickers.

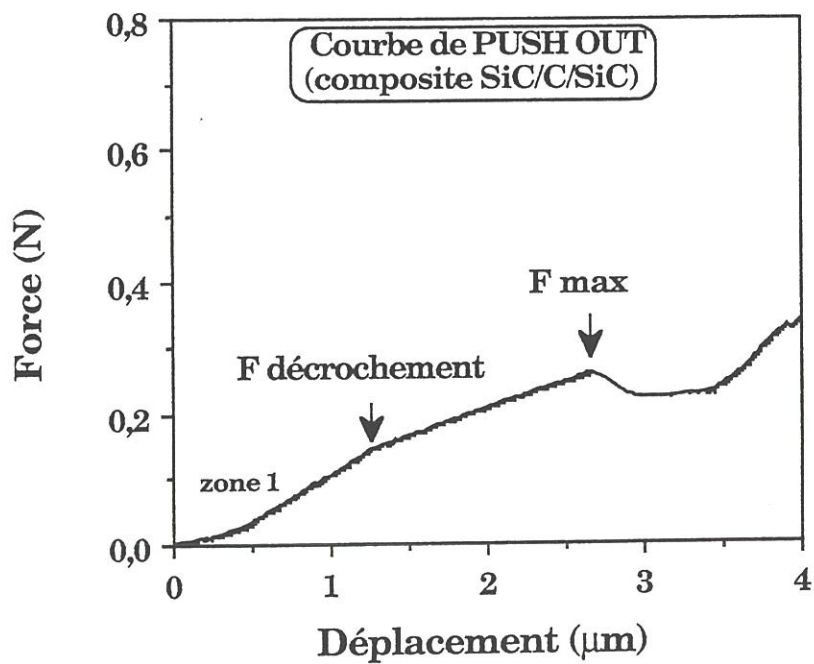


Fig. 3: Courbe type de push-out sur lame mince de composite.

Auteurs	Modèle utilisé	Résultats (τ (MPa), μ , Γ (J/m ²))
ARNAULT [37]	Exploitation analytique $\delta(F_i) \rightarrow \mu$ et τ_0	$\tau = 0$ à 100 (fonction de l'environnement) $\mu = 0.21$
PIQUENOT [35]	Modèle numérique général	$\tau \geq 50$ (fibre + gaine de matrice épaisse) $\tau \leq 50$ (fibre au sein d'un toron)
LOWDEN et STINTON [31]	Indentation type Marshall [27]	$\tau = 49.4$ (fibre non revêtue) $\tau = 0.6 \pm 0.4$ $e = 0.12 \mu\text{m}$ $\tau = 11 \pm 5$ (fibre revêtue PyC) $e = 0.07 \mu\text{m}$ $\tau = 25 \pm 14$ $e = 0.03 \mu\text{m}$
PASSILLY [38]	Exploitation type Marshall et Oliver [32]	$\tau = 33 \pm 8$ $\Gamma = 6 \pm 2$ 1D brut $\tau = 63 \pm 15$ $\Gamma = 12 \pm 4$ 2D brut $\tau = 67 \pm 11$ $\Gamma = 6.5 \pm 0.5$ 2D vieilli, vide 1000°C, 100h τ et Γ indéfinis car élevés 2D vieilli, air 1000°C, 100h

Tableau 1: Valeurs de la contrainte de cisaillement interfacial (τ), du coefficient de frottement (μ) et de l'énergie de création de surface (2Γ) obtenues sur des composites SiC/SiC après modélisation ou expérimentation de l'essai d'indentation.

Auteurs	Modèle utilisé	Résultats (τ (MPa), Γ (J/m ²))
MARSHALL [27]	Empreintes Vickers	$\tau = 2.5 \pm 0.9$
MARSHALL et OLIVER [32]	Pente $F^2(\Delta u)$	$\tau = 3.5$ $2\Gamma < 4.10^{-2}$
COYLE [39]; DESHMUKH [16]	Empreintes Vickers	$\tau = 1$ à 100
PERES [33-34]	Pente $F^2(\Delta u)$ Modèle de glissement à seuil fixe	$\tau = 8$ à 20 $\tau = 10$ à 25
PASSILLY [38]	Pente $F^2(\Delta u)$	$\tau = 1.6 \pm 0.5$ $\Gamma = 0.07 \pm 0.02$ 1D brut $\tau = 4.5 \pm 1$ $\Gamma = 0.2 \pm 0.1$ 2D brut $\tau = 3.3 \pm 1$ $\Gamma = 0.2 \pm 0.1$ 2D, vide, 900°C $\tau = 20 \pm 3$ $\Gamma = 1.3 \pm 0.6$ 2D, air, 900°C, centre τ et Γ indéfinis 2D, air, 900°C, bord
CRANMER [39]	Exploitation de F_{max}	$\tau = 2$ à 34
WEIHS [45-48]	Comparaison de 2 méthodes: Pente $F^2(\Delta u)$ Exploitation de F_{max}	valeurs similaires par les 2 méthodes $\tau = 2.3$ à 52 interphase PyC (50 - 150 nm) $\tau = 40 \pm 28$ vieilli sous air 2h $\tau = 50 \pm 28$ vieilli sous air 4h

Tableau 2: Valeurs de la contrainte de cisaillement interfacial (τ), et de l'énergie de création de surface (2Γ) obtenues sur des composites SiC/LAS après modélisation ou expérimentation de l'essai d'indentation.

2.2. Intérêt du push-out

La réduction de l'épaisseur de l'échantillon à indenter, destinée à atteindre la longueur de décohésion de la fibre et par conséquent à obtenir son extraction, est présentée comme une bonne solution pour éliminer les effets de contraintes exercées sur la fibre en son extrémité incluse, et accéder à la contrainte interfaciale de glissement par frottement [39].

L'intérêt du **push-out** réside donc dans la possibilité d'accéder, en principe, aux valeurs de **résistance interfaciale à la décohésion et au frottement**, séparément. Il faut souligner que le terme de décohésion interfaciale est pris dans le sens de séparation des surfaces en contact, avant que le glissement de la fibre ne commence. Il s'applique aussi bien au cas d'un système lié chimiquement qu'à celui d'un système frottant pour lequel l'adhésion se fait par accrochage mécanique. Les courbes de push-out se composent alors d'un pic de charge (associé à la décohésion interfaciale), suivi d'une chute brutale jusqu'à un niveau de force assurant le glissement de la fibre (force nécessaire pour vaincre le frottement). Les courbes sont beaucoup plus reproductibles dans leur allure que les courbes de push-in (fig. 3). Ainsi, les tests de push-out sont-ils devenus courants pour dégager les paramètres caractéristiques d'une liaison interfaciale fibre-matrice.

2.3. Applications

Les tests de push-out sont essentiellement utilisés pour indenter des fibres de gros diamètre⁽²⁾ dans des composites à matrice borosilicate [39-43], ZrSiO₄ ou TiAlNb [29,30,44], ou bien appliqués sur des fibres SiC⁽³⁾ de diamètre

⁽²⁾ de type SCS-6 AVCO, $\varnothing_f = 100-140 \mu\text{m}$

⁽³⁾ de type Nicalon

moyen 15 μm dans des composites SiC/LAS [39, 45-51], SiC/MAS [51] ou SiC/CAS [52-54]. Plusieurs types d'indenteur sont utilisés comme une pyramide en diamant Vickers [39,52,55], une tige en WC [29,30], un cône en diamant à 60° [28,44-48], une sonde ronde [51], ou bien une sonde conique tronquée avec un diamètre d'embase 100 à 165 μm [40-42,53-54,56-57]. Walls et Jero [40] montrent que la pyramide Vickers peut endommager la fibre, voire fissurer la matrice à proximité de la fibre indentée. Les sondes à base plate permettent une meilleure répartition de la charge sur la fibre et autorisent de plus sa complète extraction puisqu'il n'y a plus le problème de l'accostage de la matrice. Toutefois, quels que soient les endommagements physiques subis par la fibre lors de son poinçonnage, les valeurs des pics de force ainsi que l'allure des courbes de push-out restent semblables pour les deux sortes d'indenteur.

2.4. Exploitation des courbes

L'exploitation la plus simple de la courbe relie la valeur de la **force maximum F_{max}** (fig. 3) à une contrainte de cisaillement [39,48,52-54] constante le long de l'interface définie par : $\tau_f = F_{\text{max}}/2\pi r t$. Cranmer annonce des valeurs de τ comprises entre **2 et 34 MPa** pour les **composites SiC/LASIII**, alors que la méthode de push-in donnait des valeurs très variables, de 1 à 100 MPa suivant les auteurs (Tableau 2).

Le "**push-back**" d'une fibre déjà extraite par push-out permet, après retournement de l'échantillon, de différencier la contrainte de frottement de celle relative aux phénomènes de décohésion, toujours par exploitation de la force critique (F_{max}) au niveau du plateau de glissement [44-48,58]. Brun et Singh définissent les contraintes de push-out et de push-back comme suit [44] :

$$\tau_{\text{reverse}} = \tau_f = \mu \sigma_n$$

$$\tau_{\text{forward}} = \tau_{\text{deb}} + \tau_f = \tau_{\text{deb}} + \mu \sigma_n$$

La contrainte σ_n , normale à l'interface, étant fonction des propriétés élastiques du matériau, il est facile d'accéder à la valeur du coefficient de frottement μ . La contrainte de glissement est inférieure à la contrainte de décohésion. Cependant le modèle ne tient pas compte du fait que la friction obtenue en repoussant la fibre dans son logement est déjà plus faible que celle obtenue lors de son extraction d'environ 10% [32,48]; τ_{deb} est donc surestimé.

Une **comparaison des valeurs de τ_f obtenues par la méthode de la force critique ou par push-in à partir de la pente de la courbe $F^2(\Delta u)$** , dans le cas de composites SiC/LASIII, donne des **valeurs similaires**, aussi bien pour le push-out direct que pour le push-out inversé (Tableau 2) [48]. La valeur moyenne obtenue sur une lame mince de 700 μm d'épaisseur est de **2.7 MPa**. L'adéquation du modèle analytique de Shetty [49] (§4) avec les courbes expérimentales de Weihs [45-47] montre, avec un coefficient de frottement égal à 0.01, que les effets Poisson n'affectent pas la contrainte de friction. Ceci concorde avec les résultats de Marshall et Oliver [32], de Pérès [33] ou Pérès et Ritti [34]. Une chute de la valeur de τ est à nouveau enregistrée lorsque le rayon de la fibre indentée augmente [33-34,36,45-48]. D'autre part, l'évolution interfaciale des composites SiC/LASIII oxydés, conduisant à la substitution de la couche de carbone originale par de la silice, est nettement mise en évidence par la très forte augmentation de τ_f , de 5 à 50 MPa (Tableau 2).

Les tests de push-out et de push-back effectués sur des **fibres SiC de fort diamètre ($\varnothing=140 \mu\text{m}$)** au sein de composites SiC/verre borosilicaté [29,41,55,56-57] ou SiC/verre aluminosilicaté [30] donnent lieu à des exploitations de courbes basées sur des modèles "shear-lag" [49] (cf §4) ne tenant pas compte de la

géométrie du système fibre-matrice, et nécessitant l'étude de lames minces à épaisseur variable. La valeur de la force maximale (P_{\max}) de la courbe de push-out (fig. 4) est reliée à l'épaisseur de l'échantillon par la relation suivante:

$$P_{\max} = \pi r^2 \sigma_0 / k \cdot [\exp(2\mu kL/r) - 1]; \quad k = E_m \nu_f / E_f(1 + \nu_m)$$

$$\sigma_0 = E_m(\alpha_m - \alpha_f)\Delta T / (1 + \nu_m)$$

(contrainte radiale résiduelle)

On accède ainsi aux valeurs de μ et σ_0 et par conséquent à la valeur de τ_f . Il apparaît d'autre part pour ces matériaux [30,56] que l'évènement de décohésion est progressif, et que la courbe montre deux points critiques : (i) P_d marquant le début de la décohésion de la fibre, suivi d'une zone de glissement mettant en cause à la fois le frottement et la décohésion de la fibre, et (ii) P_{\max} traduisant la complète décohésion de la fibre (fig. 4). Il est constaté qu'à une chute de grande amplitude, à l'amorçage de la décohésion, succèdera un faible accroissement de la force de propagation de décohésion avant le second maximum P_{\max} , et inversement. Bright et coll. [57] attribuent la discontinuité de la transition du régime linéaire au régime non linéaire (fig. 4b) à l'existence d'une liaison chimique interfaciale, ce qui n'est pas le cas pour une transition de nature continue (fig. 4a). De plus l'expérimentation sur composite SiC/verre aluminosilicaté [30] conduit à des diagrammes force-déplacement différents suivant l'épaisseur de l'échantillon (fig. 5) :

- (i) la charge P_d excède de loin P_{\max} pour les lames minces (fig. 5b);
- (ii) la charge chute considérablement après avoir atteint P_d dans l'échantillon de faible épaisseur.

Failure is progressive

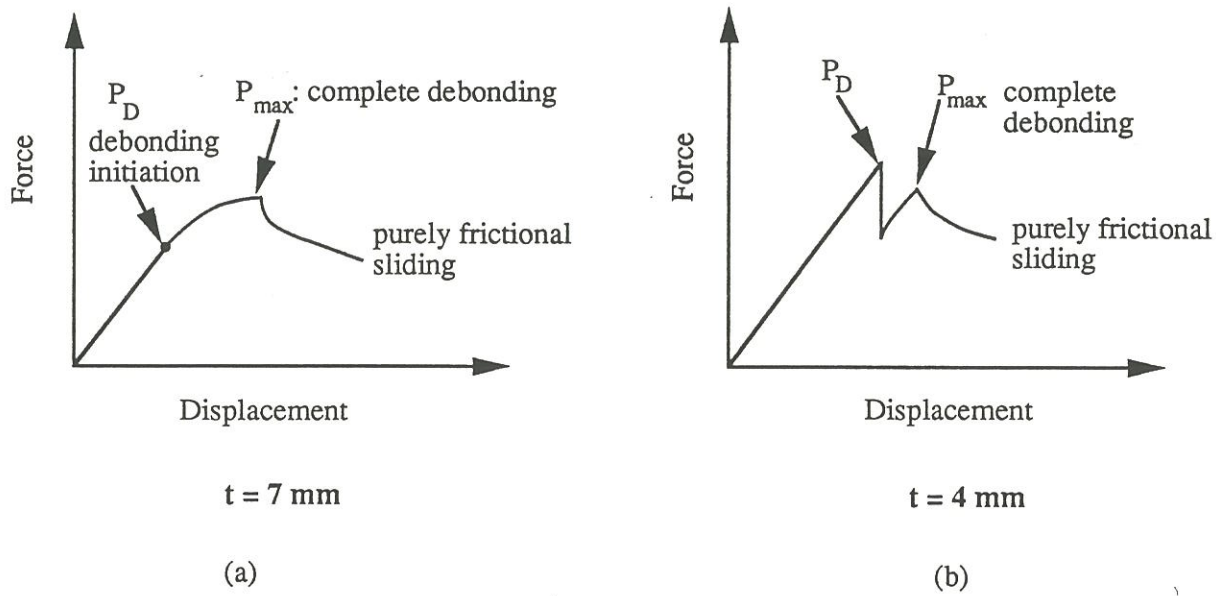


Fig. 4: Courbes de push-out sur lames de composites SiC/verre borosilicaté; d'après [57].

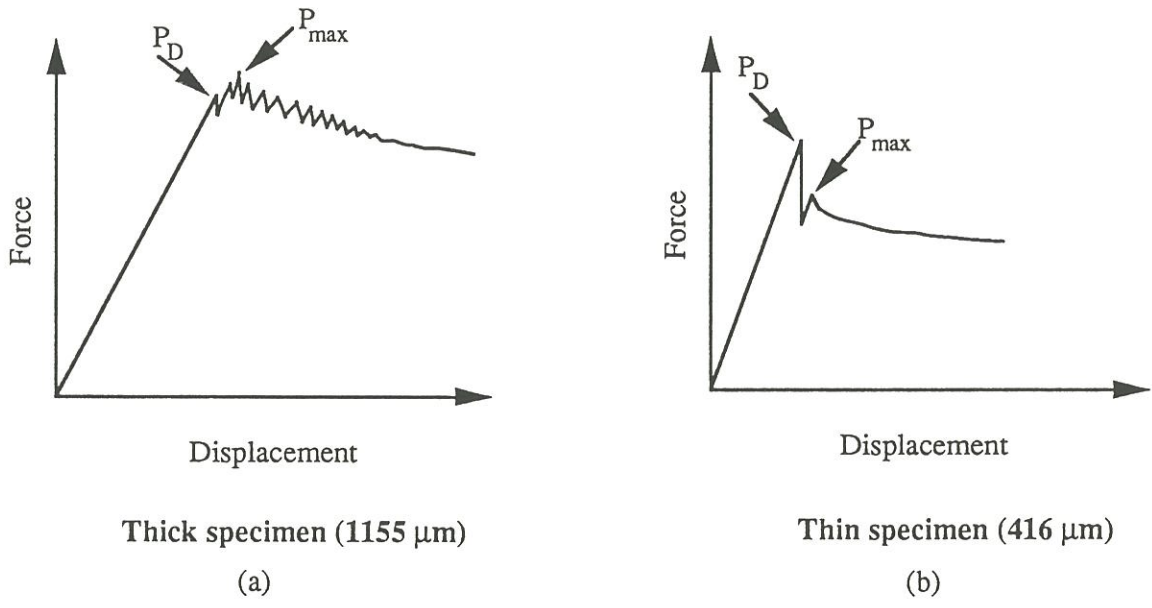


Fig. 5: Courbes de push-out sur lames de composites SiC/verre aluminosilicaté; d'après [30].

La différence dans l'allure des courbes peut être due à la rugosité de la fibre ou à des variations dans le diamètre de la fibre, qui ont une influence plus importante dans le cas des lames épaisses.

Singh et Sutcu [55] traitent le couple de données (P_d, P_{max}) et (u_d, u_{max}) : déplacements respectifs), pour en tirer la contrainte de cisaillement interfacial τ_f et l'énergie interfaciale de liaison Γ_d . Il s'agit donc d'un modèle modifié par rapport à celui de Marshall et Oliver [32] qui tient compte à la fois de la variation de l'énergie élastique du système, de la dissipation énergétique de frottement le long de la fibre déchaussée et de l'énergie Γ_d mise en jeu pour dissocier l'interface.

Kerans et Parthasarathy et coll. [41] et Jero et Kerans [42] développent un modèle plus complet qui définit à la fois la friction et la décohésion à l'interface fibre/matrice. Ce modèle tient compte de l'expansion Poisson et des contraintes résiduelles. L'interface est sensée se décohérer de manière stable et progressive. Aussi, dans la région de la courbe de push-out relative à la décohésion de la fibre, le modèle relie la force appliquée P_a au déplacement externe δ en termes de coefficient de frottement μ , de contraintes résiduelles de frettage σ_n , de contraintes résiduelles axiales dans la fibre $P_r/\pi r^2$, et de résistance interfaciale G . τ est donné par le produit $\mu \cdot \sigma_n$. La relation de base force-déplacement est donnée ci-après:

$$\delta = \frac{1 - 2\nu_f k}{2\mu k \pi r E_f} \left[P_a - P_d - P_r + (P^* - P_r) \ln\left(\frac{P^* - P_a}{P^* - P_d - P_r}\right) \right] \quad (I)$$

pour

$$P_a < P_d + P_r$$

où

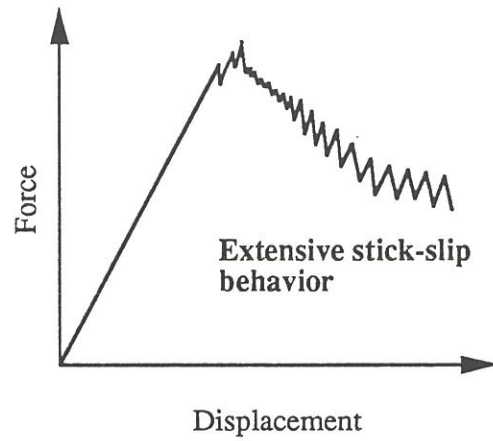
$$k = \frac{E_m v_f}{E_f(1-v_m) + E_m(1-v_f)}; \quad P^* = -\frac{\sigma_N \pi r^2}{k}; \quad P_d = -\left[\frac{G 4 \pi^2 r^3 E_f}{1 - 2v_f k} \right]^{0.5}$$

E_f , E_m , v_f et v_m étant respectivement les modules élastiques et les coefficients de Poisson de la fibre et de la matrice.

Les données extraites de la courbe de push-out dans la zone de décohésion de la fibre sont injectées dans l'équation (I) et traitées par ordinateur. Les paramètres interfaciaux sont ainsi optimisés par une résolution du système basée sur la méthode des moindres carrés. L'application d'une telle analyse nécessite de soustraire aux données expérimentales la complaisance de la machine afin d'accéder aux déplacements effectifs de la fibre.

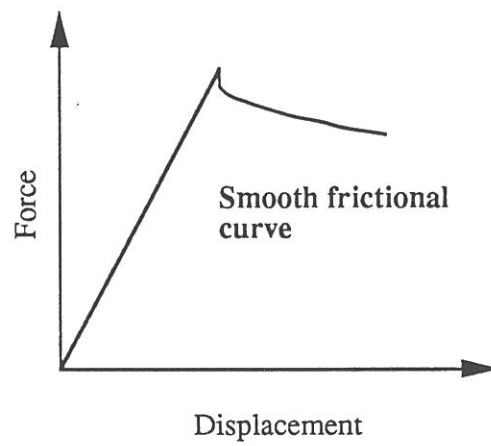
D'autre part, le déplacement de la fibre pendant son glissement est exploité en terme de résistance interfaciale, en exploitant le pushback de la fibre. La contrainte radiale inclut dès lors un terme proportionnel à l'amplitude de la rugosité interfaciale A . Plus A est grand, plus le phénomène d'abrasion est important à chaque glissement de la fibre dans sa gaine de matrice réduisant ainsi la contrainte de friction interfaciale. Il est noté que les échantillons pour lesquels $\alpha_m > \alpha_f$ (frettage de la fibre) manifestent un glissement en dents de scie largement étendu, tandis que les échantillons possédant un $\alpha_m < \alpha_f$ donnent des courbes à glissement lisse et limité (fig. 6). L'abrasion augmente jusqu'à $\alpha_m = \alpha_f$ pour les composites où $\alpha_f > \alpha_m$, et demeure constante pour des composites où $\alpha_m > \alpha_f$. Les fibres **Nicalon** présentent **peu de rugosité en surface** et les effets de friction sont plutôt attribués aux variations de diamètre de la fibre. Par contre des aspérités périodiques en surface de fibre (i.e. les fibres Sapphire $\varnothing = 120 \mu\text{m}$ avec une rugosité de surface de période apparente $10 \mu\text{m}$) se traduisent inévitablement par une modulation sinusoïdale dans le tracé force-déplacement correspondant au glissement de la fibre [53-54].

Enfin, des modèles d'exploitation plus complexes basés sur des analyses par éléments finis et des progressions de régressions itératives sont



$$\alpha_m \geq \alpha_f$$

(a)



$$\alpha_m < \alpha_f$$

(b)

Fig. 6: Courbes de push-out type sur composites pour lesquels: (a) $\alpha_m \geq \alpha_f$; (b) $\alpha_m < \alpha_f$ d'après [41-42].

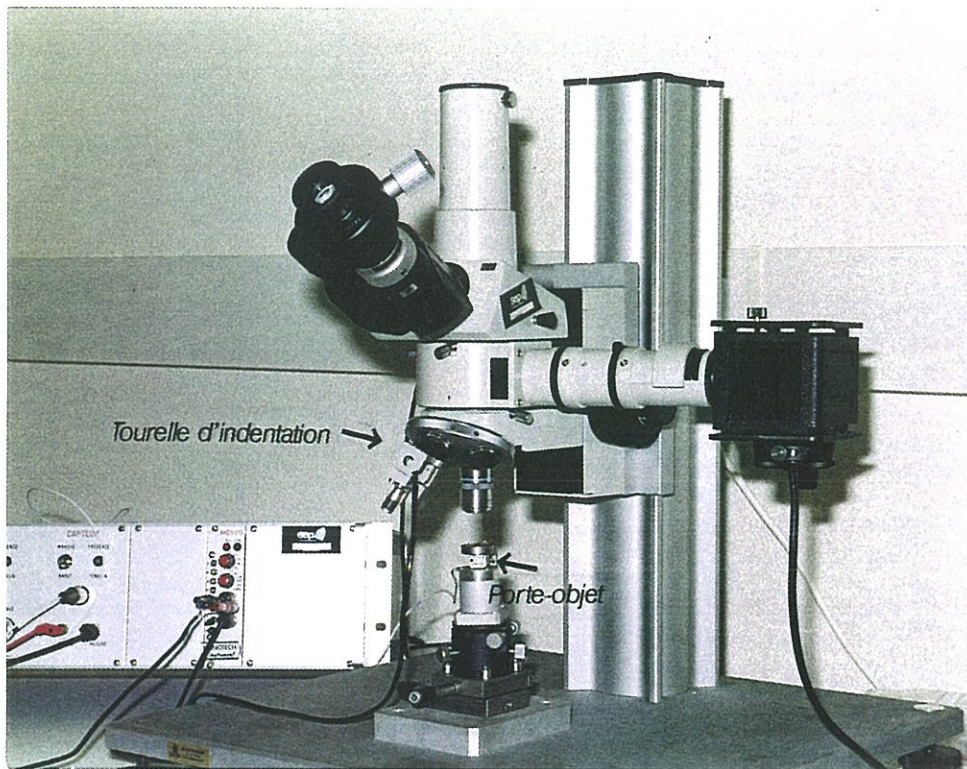
actuellement envisagés par divers auteurs [43,51,59], mais restent difficiles à mettre en oeuvre.

3. APPAREILLAGE

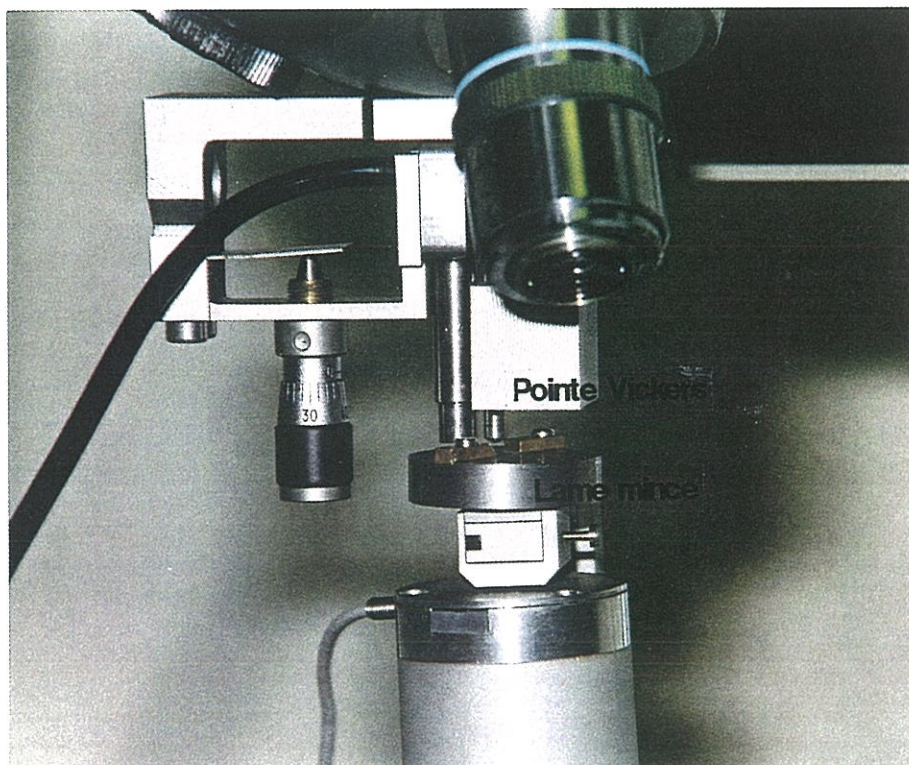
Le microindenteur instrumenté⁽⁴⁾ installé au LCTS est construit suivant le principe proposé par Marshall [27], à savoir un microscope optique possédant une tourelle sur laquelle sont montés à la fois l'objectif de visée de l'échantillon et le système d'indentation, composé d'une pyramide en diamant Vickers (demi-angle entre les côtés opposés égal à 74°) et d'un mini capteur de déplacement de type capacitif (2.5 mm de diamètre) lié au poinçon (fig. 7,8). Ce dernier prend comme plan de mesure la surface du porte-échantillon conçu pour maintenir la lame à tester (fig. 6b). La gorge réceptionnant l'objet est usinée en son centre sous forme de rainures de 50 μm de largeur permettant d'une part, la libre sortie des fibres poussées, et d'autre part le maintien de la lame en évitant la flexion lors de l'application de la force sur la fibre (fig. 8). Cette force est mesurée par un capteur d'effort de type inductif (charge maximale: 2N) placé sous un parallélogramme déformable de très faible rigidité supportant l'échantillon. La translation du bloc pointe Vickers/capteur de déplacement est assurée par un moteur réducteur à vitesse de charge variable. Les essais de push-out ont été effectués avec les vitesses les plus petites autorisées par l'appareil (i.e. 0.12 $\mu\text{m/s}$). Les mesures de diamètre de fibre ou d'empreintes Vickers sont réalisées avec une incertitude de 0.25 μm .

Tous les tests que nous avons effectués sont réalisés sur des surfaces polies de lames minces de composites comportant des fibres orientées normalement à la

(4) Licence ONERA, Châtillon



(a)



(b)

Fig. 7: Vue d'ensemble de l'appareillage de microindentation instrumentée. (a) Vue générale; (b) Zoom sur la zone d'indentation.

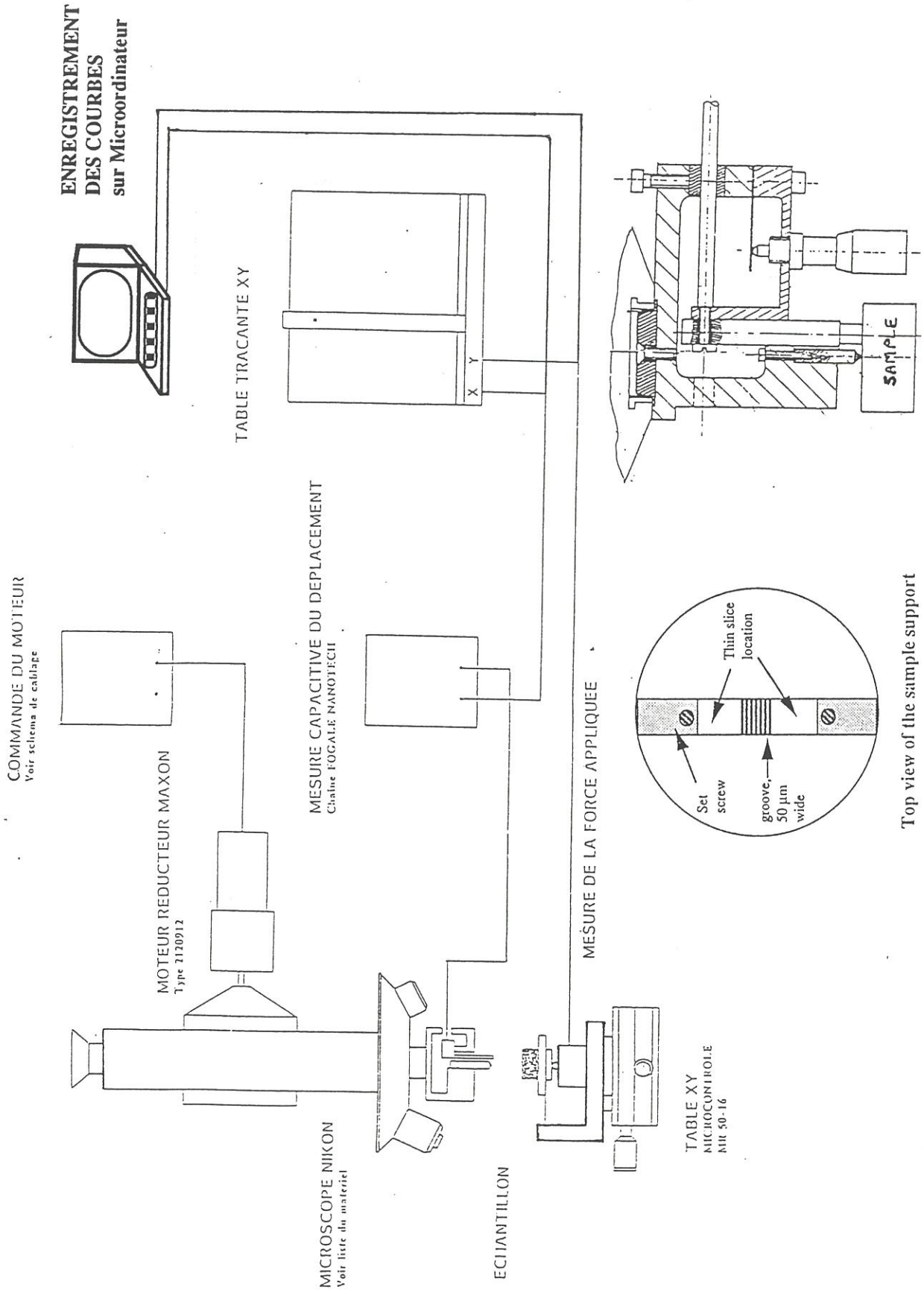


Fig. 8: Schéma de l'appareillage de microindentation instrumentée. Zoom sur le bloc d'indentation (capteur de déplacement - indenteur), et sur le porte-échantillon.

surface. Les échantillons de dimensions (8.0 mm x 3.0 mm x 1.0 mm) sont prélevés sur le composite à l'aide d'une scie à fil diamanté et amincis mécaniquement pour obtenir une lame mince (dimensions 8.0 mm x 3.0 mm x 0.2 à 0.5 mm). Les surfaces sont ensuite polies avec de la pâte diamantée à 1 μm pour la finition. Une fois préparées, les lames sont fixées sur le porte-échantillon et soumises à des essais de push-out à température ambiante.

Les tests sont conduits sur des fibres entourées par suffisamment de matrice (i.e. pas de fibre à moins de 1/4 de diamètre de fibre), ne présentant pas de décohésion préliminaire, ni de défauts de polissage. Les données sont enregistrées numériquement pour permettre leur traitement informatique ultérieur.

4. SYNTHÈSE DES MODÈLES PROPOSÉS POUR L'EXPLOITATION L'INDENTATION SUR FIBRES

La microindentation instrumentée avec pointe Vickers est exploitée par divers auteurs sur lames épaisses de **composites SiC/LAS** [32,33-34,35,36,38,39] ou de **composites SiC/SiC** [35,37,38]. Les courbes types force-déplacement, appelées courbes de **push-in**, se divisent en trois zones caractéristiques (fig. 2):

- une **zone 1** correspondant au **poinçonnage de la fibre** et à sa **décohésion** (voire à un début de glissement); une loi de Meyer $h = \alpha \cdot F^\beta$ avec $0.5 < \beta < 1$ caractérise ce début de courbe expérimentale. L'adéquation d'une loi simplifiée de type $h = \cos 68 / (2 \sqrt{(\sin 68) \sqrt{(Hv)}}) F^{0.5}$ est cependant la meilleure.
- une **zone 2** de **fort glissement de la fibre** dans sa gaine de matrice;

- une **zone 3** caractérisée par un raidissement de la courbe dû à l'**accostage de la matrice** par le poinçon. Il est nécessaire de charger la fibre jusqu'à cet accostage afin d'exploiter une zone (2) la plus étendue possible.

-----**Modèle de MARSHALL et OLIVER [32]**-----

Marshall et Oliver reprennent leurs travaux sur **SiC^(*)/LAS** et introduisent la notion de liaison chimique dans la définition du glissement de la fibre lors de sa décohésion. Le déplacement u est alors défini par :

$$u(F) = (4 \pi^2 E_f r^3 \tau)^{-1} F^2 - 2\Gamma / \tau \quad 2\Gamma : \text{énergie de création de surface}$$

L'exploitation de la courbe $F^2(u)$ amène à $\tau = 3.5 \text{ MPa}$ et $2\Gamma < 4.10^{-2} \text{ J/m}^2$, caractéristiques de liaisons chimiques faibles de type Van der Waals.

Une estimation du coefficient de Coulomb [Marshall 86] donne $\mu = 0.01$,
==> l'hypothèse d'une contrainte de cisaillement uniforme le long de la fibre, avec des effets Poisson négligeables est validée.

-----**Exploitation par PASSILLY et coll. (modèle M et O) [38]**-----

Résultats:

SiC/C/SiC (1 et 2D du GS-4C) (Tableau 1): modèle ne tenant pas compte des contraintes de fretage et de la déformation de la fibre, cependant les résultats sont intéressants d'un point de vue comparatif:

(*) de type Nicalon

- (a) vieillis sous vide pendant 100h à 900°C: propriétés interfaciales inchangées;
- (b) vieillis sous air pendant 100h à 900°C: absence de décohésion interfaciale;
- (c) τ et σ_d sont plus élevées dans le cas de composites SiC/C/SiC bidirectionnels (63 MPa contre 33 MPa).

SiC/MAS-L (1 et 2D du GS-4C) (Tableau 2):

- (a) vieillis sous vide pendant 100h à 900°C: propriétés interfaciales inchangées;
- (b) vieillis sous air pendant 100h à 900°C: rigidification interfaciale;
- (c) τ et σ_d sont plus élevées dans le cas de composites SiC/MAS-L bidirectionnels.

-----**Modèles de P. PERES [33,34]**-----

Pérès étudie la microindentation des composites SiC/LAS en abordant l'exploitation des courbes force-déplacement de type "zone1,2,3" (fig. 2) de trois façons différentes :

(i) en tirant τ de la pente de la courbe $F^2(\Delta u)$, dans la zone 2 de plus fort glissement de la fibre, la relation étant:

$$F^2 = 4 \pi^2 E_f r^3 \tau \Delta u$$

(ii) en modélisant le déplacement de la fibre par la somme de deux termes : $h(F)$ et $u(F)$

$h(F) = \alpha \cdot F^\beta$ poinçonnage de la fibre obéissant à une loi de Meyer simplifiée

$u(F) = (4 \pi^2 E_f r^3 \tau)^{-1} F^2$ avec l'hypothèse d'une contrainte de cisaillement interfaciale τ à seuil constant.

et en confrontant la simulation numérique à l'expérience par une minimisation de la fonctionnelle $G(p, F)$ donnant les valeurs de α , β , et τ :

$$G(p, F) = \int_0^{\delta_m} \|\delta(p, F) - \delta(F)\|^2 dF$$

(iii) en modélisant le déplacement total de la fibre ($h(F) + u(F)$) par la prise en compte d'une **contrainte de cisaillement à seuil mixte** de type

$$\tau = \tau_i + \mu (\sigma^{th} + \sigma^P)$$

L'optimisation du modèle est de ce fait plus complexe puisqu'il s'agit de déterminer quatre inconnues : α , β , μ , τ_i . La précontrainte thermique radiale n'induisant pas d'effet de frettage sur la fibre dans les composites SiC/LAS ($\sigma^{th} > 0$), elle est posée égale à zéro dans les calculs.

Résultats sur composites SiC /LAS fabriqués à l'ONERA (Tableau 2):

cas (i) : $8 < \tau < 20$ MPa;

cas (ii) : $10 < \tau < 25$ MPa;

cas (iii): mauvaises corrélations avec l'expérience. La sophistication du premier modèle par la prise en compte de l'effet Poisson de la fibre (ν_f , dilatation de la fibre lors de sa compression) et

du frottement de Coulomb μ n'apporte pas de meilleurs résultats.

Conclusion: la notion de contrainte de cisaillement interfacial τ à seuil constant est satisfaisante dans le cas des composites SiC/LAS (déjà vu par M et O).

Remarque: (a) τ de plus en plus importante lorsque les fibres SiC Nicalon (i.e. dans les SiC/LAS) sont recouvertes de carbone (cratères en surface de dépôt), de Nb_2O_5 ou de SiC (état de surface accidenté);
 (b) τ diminue avec le rayon de la fibre testée;
 $\tau = \tau_0 \cdot r^{-3/2}$ (i.e. 1D-SiC(**) /MLAS, [Benoit]).

-----**Modèle analytique développé par V. ARNAULT [37]**-----

V. Arnault présente une des rares études de **microindentation instrumentée** sur les **composites SiC/C(100nm)/SiC**. La courbe force-déplacement est obtenue en chargement monotone (2g/s) sur un échantillon épais ($t=10$ mm).

Dans un composite SiC/SiC, $\alpha_m > \alpha_f$ entraîne après refroidissement la présence de contraintes résiduelles - σ_r^f et + σ_r^m dans la fibre et la matrice, respectivement en compression et en traction.

Analyse de la mise en compression d'une fibre dans une gaine de matrice :

Les calculs concernent une fibre parfaitement circulaire enrobée d'une gaine de matrice (géométrie cylindrique) de longueur infinie.

(**) de type Nicalon

On suppose que la mise en compression axiale de la fibre n'entraîne pas de déformation dans la matrice dans la direction de l'effort, mais que la matrice subit une déformation radiale par effet Poisson. Par ailleurs, la pression appliquée est supposée uniforme sur la section de la fibre, l'effet du poinçonnage n'étant pas pris en compte dans les calculs analytiques. Les contraintes sont algébriques, négatives lorsqu'il s'agit d'une compression, et les composantes de cisaillement sont positives.

1 - Modèle de comportement

Le chargement axial de la fibre provoque son glissement dans la matrice, régi par une contrainte de cisaillement à l'interface notée τ .

τ possède trois origines principales :

(i) la présence d'une liaison physique fibre/matrice due à un effet de rugosité des deux éléments, qui se traduit par une composante τ' constante pour un système donné, si les deux surfaces en contact ne se dégradent pas en frottant l'une contre l'autre;

(ii) un effet des coefficients de Poisson des deux constituants, à savoir la mise en compression axiale de la fibre qui provoque sa dilatation radiale. On note $\sigma_P r$ la contrainte normale à la fibre au niveau de l'interface.

$$\sigma_P r(z) = -\nu_2 \cdot \sigma_z^f(z) \quad \text{avec } \nu_2 = \nu_f / [(1+\nu_m) E_f/E_m + (1-\nu_f)]$$

(iii) la présence d'une précontrainte d'origine thermique dans la direction radiale: dans le cas du SiC/SiC, quelle que soit l'épaisseur de matrice

déposée, celle-ci frette l'interface et la fibre (contrainte radiale négative aux interfaces). Ce frettage σ^f_r s'oppose au glissement.

Les contraintes normales peuvent être reliées au cisaillement par le coefficient de frottement μ et le cisaillement τ s'écrit alors sous la forme :

$$\tau(z) = \tau' + \mu (-\sigma^f_r + \sigma^p_r(z))$$

Pour un système donné τ' et la contrainte radiale d'origine thermique σ^f_r sont des constantes. Par contre, la prise en compte d'un effet Poisson $\sigma^p_r(z)$ rend τ dépendant du chargement axial σ^f_z imposé. Le calcul de σ^f_z prend comme conditions aux limites,

$$\sigma^f_z = \sigma_a = F / \pi r^2 \quad \text{contrainte appliquée} \quad \text{en } z = 0$$

$$\sigma^f_z = 0 \quad \text{en } z = l$$

et conduit à la solution :

$$\sigma^f_z(z) = [\sigma_a + B] \exp(-\alpha z) - B \quad B = \beta (\mu \cdot \sigma^f_r - \tau')$$

$$\alpha = 2 / (r \cdot \beta)$$

$$\beta = 1 / \mu \nu_2$$

La longueur de fibre sollicitée l est définie par :

$$l = \alpha^{-1} \ln (1 + \sigma_a / B)$$

et la dénivellation fibre-matrice u est égale à :

$$u = (\alpha E_f)^{-1} [\sigma_a - B \ln (1 + \sigma_a/B)]$$

2 - Simulation de l'essai d'indentation sur composites SiC/SiC

Le programme de simulation fournit la courbe de réponse à l'indentation $F = F(\text{déplacement du poinçon})$ directement comparable aux courbes expérimentales.

L'algorithme tient compte d'une combinaison simultanée du poinçonnage de la fibre, défini par une loi de pénétration $h = k(H_V) \cdot F^{0.5}$, et du glissement fibre-matrice obéissant à la loi $u = u(F)$ développée au paragraphe précédent.

Par optimisation de l'adéquation simulation/expérience, on détermine les paramètres inconnus de la loi en cisaillement, qui sont:

- la dureté H_V de la fibre,
- le coefficient de frottement de Coulomb μ ,
- la contrainte de frettage d'origine thermique σ^f_r ,
- la composante τ' .

Les valeurs numériques adoptées pour le calcul sont les suivantes :

$E_f = 200 \text{ GPa}$	$E_m = 350 \text{ GPa}$	$\alpha_f = 3.10^{-6} \text{ K}^{-1}$
$\nu_f = 0.25$	$\nu_m = 0.2$	$\alpha_m = 4.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \Delta T = -1000^\circ\text{C}$
$r = 7.5 \text{ }\mu\text{m}$	$H_V = 15 \text{ GPa}$	

Le choix du couple (ν_f, ν_m) influence fortement les valeurs de τ' et μ que l'on calcule.

Résultats sur composites SiC/SiC:

$\mu = 0.21 \Rightarrow$ importance du frettage mécanique (Poisson) et mise en jeu de surfaces de glissement rugueuses;

$\tau'' > 50$ MPa dans le cas d'une fibre isolée (cas mineur);

$0 < \tau'' < 50$ MPa pour les fibres indentées au sein d'un toron.

Conclusion: \Rightarrow bon accord avec la simulation numérique par éléments finis de N. Piquenot (voir plus loin).

L'hypothèse de la contrainte de cisaillement à seuil fixe pour l'exploitation des courbes d'indentation sur composites SiC/SiC [Lowden, Passilly] n'est pas valable.

Remarques: (a) la nature de la surface de la fibre influence fortement la valeur de la contrainte de cisaillement interfacial (i.e. faible μ pour une dégradation superficielle de la fibre ou la présence d'une couche amorphe en surface) (Tableau 3). Les fortes épaisseurs de carbone ne favoriseraient pas le glissement, contrairement à ce qu'affirme Lowden.

(b) l'étude de l'environnement local de la fibre indentée montre qu'une fibre isolée (V_f faible) présente une contrainte σ plus élevée qu'une fibre prise au sein d'un toron (notion de rigidité moyenne du composite à proximité de la fibre). La présence d'une fibre à moins de $3 r_f$ de la fibre testée tend également à faire chuter la valeur de la contrainte σ (notion d'influence locale).

	lot 2	lot 5	lot 6	
Microstructure de l'interface	Couche amorphe en surface de la fibre	20 nm frontière nette avec la fibre	10 - 15 nm structure de la fibre perturbée sur 40 nm	absente
	Epaisseur de carbone	80 - 100 nm	120 - 150 nm	200 - 250 nm
	H_v (GPa)	18	21	17
Indentation	Contrainte seuil sur la fibre (MPa)	0 - 390	600 - 800	900 - 1900
	μ < moy >	0.01 - 0.035 < 0.02 >	0.01 - 0.015 < 0.01 >	0.07 - 0.25 < 0.15 >
	τ'' (MPa) < moy >	3.2 - 9.5 < 6.7 >	30 - 75 < 52 >	5 - 16 < 10 >
Traction	E (GPa)	235	260	234
	Limite élastique apparente (MPa)	80	60	90
	Hystérésis en cyclage	fort	nul	faible
	Contrainte à rupture (MPa)	212	177	313
	Déformation à rupture (%)	0.79	0.16	0.88

Tableau 3: Résultats de l'exploitation analytique des essais d'indentation sur composites SiC/SiC obtenus par V. Arnault.

-----Modélisation numérique de N.PIQUENOT [35]-----

La modélisation numérique de l'essai d'indentation par la méthode des éléments finis, réalisée par N. Piquenot, permet de calculer le champ des contraintes et des déformations dans la fibre et dans la matrice, dont le contact à la frontière commune est modélisé par un frottement de Coulomb. Cette approche numérique, la plus complète par rapport aux modélisations analytiques puisqu'elle prend en compte les déformations axiales et radiales des constituants, permet d'apprécier la validité des différents modèles simplifiés (modèle de la fibre rigide ou de la matrice rigide) dans les cas particuliers du composite SiC/LAS ($E_f > E_m$) ou du composite SiC/SiC ($E_m > E_f$). Il en résulte que:

(i) le **modèle de la fibre rigide** (envisagé par Shetty [49]) est en bon accord avec la simulation numérique pour les composites **SiC/LAS**;

(ii) le modèle de la fibre rigide ou de la matrice rigide ne conviennent pas à la simulation des phénomènes de frottement dans les composites **SiC/SiC**. Il est nécessaire de considérer un **modèle plus général prenant en compte les déformations transverses de la matrice** (ce qui est effectif dans la simulation numérique par éléments finis de N. Piquenot).

-----Modèle de Shetty [49]-----

Le modèle de Shetty est basé sur une analyse de type "shear-lag" permettant de définir τ_f dans le cas de tests de push-out. Il prend en compte le

glissement de la fibre, sa déformation radiale sous une charge uniforme (effet Poisson), et les contraintes radiales résiduelles σ_0 dues à $\Delta\alpha$.

Avec l'hypothèse d'une fibre rigide ($E_f \gg E_m$), la contrainte radiale résiduelle est définie comme:

$$\sigma_0 = E_m (\alpha_m - \alpha_f) \Delta T / (1 + \nu_m)$$

Lorsque la longueur de décohérence l atteint la longueur enchâssée L de la fibre, la pression appliquée pour pousser la fibre arrive à un maximum, et la force maximum P_{\max} est donnée par l'équation suivante :

$$P_{\max} = \pi r^2 \sigma_0 / k \cdot [\exp(2\mu k L / r) - 1] \text{ avec } k = E_m \nu_f / E_f (1 + \nu_m)$$

Cette équation permet d'accéder aux valeurs des paramètres interfaciaux μ et σ_0 , sur la base d'essais expérimentaux. Il suffit pour cela de mener une série de tests de push-out, sur des échantillons de composite d'épaisseur variable (i.e. en faisant varier la longueur de fibre L).

REFERENCES

- 1- A.G. Evans, D.B. Marshall, "The mechanical behavior of ceramic matrix composites", *Acta Metall.*, 37[10] (1989) 2567- 2583.
- 2- R.J. Kerans, R.S. Hay, N.J. Pagano, T.A. Parthasarathy, "The role of fiber-matrix interface in ceramic composites", *Ceram. Bull.*, 68[2] (1989) 429-442.
- 3- A.G. Evans, F.W. Zok,, J. Davis, "The role of interfaces in fiber-reinforced brittle matrix composites", *Compos.Sci. Technol.*, 42 (1991) 3-24.
- 4- M. Narkis, E.J.H. Chen, R.B. Pipes, "Review of methods for characterization of interfacial fiber-matrix interactions", *Polym. Compos.*, 9[4] (1988) 245-251.
- 5- J.P. Favre, "Review of test methods and testing for assessment of fibres-matrix adhesion", *Interfacial Phenomena in Composite Materials*, (F.R. Jones ed.), pp. 7-12, Butterworths Ltd., London, 1989.
- 6- I. Verpoest, M. Desaeger, R. Keunings, "Critical review of direct micromechanical test methods for interfacial strength measurements in composites", in *Controlled interphases in Composite Materials*, (H. Ishida ed.), pp. 653-666, 1990.
- 7- R.J. Kerans, "Theoretical analysis of the fiber pullout and pushout tests", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[7] (1991) 1585-1596.

- 8- J.P. Favre, J. Perrin, "Carbon fibre adhesion to organic matrices", *J.Mater. Sci.*, 7 (1972) 1113-1118.
- 9- P. Lawrence, "Some theoretical considerations of fiber pull-out from an elastic matrix", *J. Mater. Sci.*, 7 (1972) 1-6.
- 10- A. Takaku, R.G.C. Arridge, "The effect of of interfacial radial and shear stress on fiber pull-out in composite materials", *J. Physique D: Appl. Phys.*, 6 (1973) 2038-2047.
- 11- L. Greszczuk, "Theoretical studies of the mechanics of the fiber-matrix interface in composites", *Interfaces in composites*, American Society for testing and materials, S.T.P. 452 (1969) 42-58.
- 12- M.R. Piggott, S.R. Dai, "Brittle failure at the fiber matrix interface", *Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites*, (H. Ishida ed.), pp. 481-488, Elsevier Publ., 1988.
- 13- P.S. Chua, M.R. Piggott, "The glass fibre-polymer interface: I- Theoretical consideration for single fibre pull-out tests", *Composites Sci. Technol.*, 22 (1985) 33-42.
- 14- M.R. Piggott, "Debonding and friction at fibre-polymer interfaces. I- Criteria for failure and sliding", *Composites Sci. Technol.*, 30 (1987) 295-306.
- 15- M.R. Piggott, S.R. Dai, "Debonding and friction at fibre-polymer interfaces. II- Macroscopic model experiments", *Composites Sci. Technol.*, 31 (1988) 15-24.

- 16- U.V. Deshmukh, A. Kanei, S.W. Freiman, "Effect of thermal expansion mismatch on fiber pull-out in glass-matrix composites", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 120 (1988) 253-258.
- 17- C.W. Griffin, D.K. Shetty, S.Y. Limaye, D.W. Richerson, " Evaluation of interfacial properties in Borosilicate-SiC composites using pullout tests", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 9[7-8] (1988) 671-678.
- 18- Y.C. Gao, Y.W. Mai, B. Cotterell, "Fracture of fiber reinforced materials", *J. Appl. Math. Phys.*, 39 (1988) 550-572.
- 19- U. Gaur, B. Miller, "Microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface : evaluation of experimental parameters", *Composites Sci. Technol.*, 34 (1989) 35-51.
- 20- R.F. Cook, M.D. Thouless, D.R. Clarke, M.C. Kroll, "Stick-slip during fibre pull-out", *Scripta Metallurgica*, 23 (1989) 1725-1730.
- 21- P. Marshall, J. Price, "Fibre/matrix interface property determination", *Composites*, 22[1] (1991) 53-56.
- 22- L.R. Dharani, M.N. Rahaman, S-H. Wang, "Interfacial shear stress in SiC fibre-reinforced cordierite", *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 655-660.
- 23- C.H. Hsueh, "Interfacial debonding and fiber pull-out stresses of fiber-reinforced composites. Interpretation of fiber pull-out curves", *Mat. Sci. Eng.*, A149 (1991) 11-18.

- 24- C.H. Hsueh, "Interfacial debonding and fiber pull-out stress of fiber-reinforced composites", *Mater. Sci. Eng.*, A123[1] (1990) 1-11.
- 25- J.F. Mandell, J.H. Chen, and F.J. McGarry, in *Proc. 35th Conf. of the Reinforced Plastics/Composites Institute*, paper 26 D Society of the Plastics Industry, 1980.
- 26- J.F. Mandell, D.H. Grande, T.H. Tsiang, F.J. McGarry, in "Composite Materials: Testing and Design", seventh conference, p 87, STP893, (J.M. Whitney, Ed.), ASTM, Philadelphia, 1986.
- 27- D.B. Marshall, "An indentation method for measuring matrix-fibre frictional stresses in ceramic composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67[12] (1984) 259-260.
- 28- A.N. Netravali, D. Stone, S. Ruoff, "Continuous micro-indenter push-through technique for measuring interfacial shear strength of fiber composites", *Composites Sci. Technol.*, 34[4] (1989) 289-304.
- 29- J.I. Eldridge, P.K. Brindley, "Investigation of interfacial shear strength in a SiC/Ti-24Al-11Nb composite by a fibre push-out technique", *J. Mater. Sci. Let.*, 8 (1989) 1451-1454.
- 30- G. Rausch, B. Meier, G. Grathwohl, "A push-out technique for the evaluation of interfacial properties of fiber-reinforced materials", *J. Europ. Ceram. Soc.*, 10 (1992) 229-235.

- 31- R.A. Lowden, D.P. Stinton, "Interface modification in Nicalon/silicon carbide composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 9[7-8] (1988) 705-721.
- 32- D.B. Marshall, W.C. Oliver, "Measurement of interfacial mechanical properties in fibre-reinforced ceramic composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[8] (1987) 542-548.
- 33- P. Pérès, "Analyse théorique et expérimentale du rôle des paramètres de microstructure sur le comportement des composites à matrice fragile", thèse de doctorat n°88, INSA de Lyon, 1988.
- 34- P. Pérès, M.H. Ritti, "Caractérisation mécanique de l'interface fibre-matrice dans les composites céramiques par l'essai de micro-indentation instrumentée", JNC 7, (G. Fantozzi, P. Fleischmann, ed.), pp. 49-59, AMAC Publ., Lyon, 1990.
- 35- N. Piquenot, "Etude du rôle des interfaces dans le comportement à la rupture de microcomposites unidirectionnels à matrice fragile", thèse n° 663, Université de Bordeaux I, 1991.
- 36- M. Benoit, F. Guillard, D. Rouby, G. Fantozzi, "Interface characterization test on fibre ceramic-ceramic composites involving the residual stresses", *developments in the science and technology of composite materials*, (A.R. Bunsell, J.F. Jamet, A. Massiah, ed.), pp. 907-912, ECCM5, Bordeaux, 1992.
- 37- V. Arnault, "Relations entre microstructure et comportement mécanique des composites SiC/SiC : analyse du rôle de l'interface dans le processus de fissuration matricielle dans des matériaux multifilamentaires", thèse n° 89, pp. 106-110, 123-134, 182-206, INSA-Lyon, 1989.

- 38- B. Passilly, O. Sudre, M. Parlier, "Caractérisation mécanique des interfaces dans des composites céramique-céramique", *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, (J.L. Chermant et G. Fantozzi, eds.), pp. 253-265, Hermès, vol 3 (hors série), 1993.
- 39- D.C. Cranmer, U.V. Deshmukh, T.W. Coyle, "Comparison of methods for determining fiber/matrix interface frictional stresses in ceramic matrix composites", "Thermal and mechanical behavior of metal matrix and ceramic matrix composites", pp. 124-135, ASTM STP 1080, (J.M. Kennedy, H.H. Moeller, W.S. Johnson, eds.), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990.
- 40- H.L. Walls et P.D. Jero, "Effect of probe geometry on push-out test results in some SiC/borosilicate glass composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12[7-8] (1991) 1115-1126.
- 41- T.A. Parthasarathy, P.D. Jero, R.J. Kerans, "Extraction of interface properties from a fiber push-out test", *Scr. Metall. Mater.*, 25[11] (1991) 2457-2461.
- 42- P.D. Jero, R.J. Kerans, "Effect of interfacial roughness on the frictional stress measured using pushout tests", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74[11] (1991) 2793-2801.
- 43- C.H. Hsueh, J.D. Bright, D.K. Shetty, "Interfacial properties of SiC-borosilicate glass composites evaluated from pushout and pullout tests", *J. Mater. Sci. Lett.*, 10[3] (1991) 135-138.

- 44- M.K. Brun, R.N. Singh, "Effect of thermal expansion mismatch and fiber coating on the fiber/matrix interfacial shear stress in CMC", *Adv. Ceram. Mater.*, 3[5] (1988) 506-509.
- 45- T.P. Weihs, W.D. Nix, "Experimental examination of the push-down technique for measuring the sliding resistance of silicon carbide fibers in a ceramic matrix", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[3] (1991) 524-534.
- 46- P. Weihs, W.D. Nix, "Direct measurements of the frictional resistance to sliding of a fiber in a brittle matrix", *Scripta Metall.*, 22[2] (1988) 271-275.
- 47- T.P. Weihs, C.M. Dick, W.D. Nix, "The frictional resistance to sliding of a SiC fiber in a brittle matrix", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 120 (1988) 247-252.
- 48- T.P. Weihs, O. Sbaizero, E.Y. Luh, W.D. Nix, "Correlating the mechanical properties of a continuous fiber-reinforced ceramic-matrix composite to the sliding resistance of the fibers", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74[3] (1991) 535-540.
- 49- D.K. Shetty, "Shear-lag analysis of fiber push-out (indentation) tests for estimating interfacial friction stress in ceramic-matrix composites", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 71[2] (1988) C107-C109.
- 50- N. Shafry, D.G. Brandon, M. Terasaki, "Interfacial friction and debond strength of aligned ceramic matrix composites", "Advanced structural inorganic composites", (P. Vincenzini, eds.), p. 109-118, 1991.
- 51- J.F. Mandell, K.C.C. Hong, D.H. Grande, "Interfacial shear strength and sliding resistance in metal and glass-ceramic matrix composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 8[7-8] (1987) 937-940.

- 52- S.W. Wang, A. Khan, R. Sands, "A novel nanoindenter technique for measuring fibre-matrix interfacial strengths in composites", *J. Mater. Sci. Let.*, 11 (1992) 739-741.
- 53- T.J. Mackin, F.W. Zok, "Fiber bundle Pushout : a technique for the measurement of interfacial sliding properties", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75[11] (1992) 3169-3171.
- 54- T.J. Mackin, J. Yang, P.D. Warren, "Influence of fiber roughness on the sliding behavior of sapphire fibers in TiAl and glass matrices", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75[12] (1992) 3358-3362.
- 55- R.N. Singh, M. Sutcu, "Determination of fibre-matrix interfacial properties in ceramic matrix composites by a fiber push-out technique", *J. Mater. Sci.*, 26[9] (1991) 2547-2756.
- 56- J.D. Bright, D.K. Shetty, C.W. Griffin, S.Y. Limaye, "Interfacial bonding and friction in SiC/ ceramic and glass matrix composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[10] (1989) 1891-1898.
- 57- J.D. Bright, S. Danchaivijit, D.K. Shetty, "Interfacial sliding friction in silicon carbide glass composites: a comparison of pullout and pushout tests", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[1] (1991) 115-122.
- 58- J.W. Laughner, N.J. Shaw, R.T. Bhatt, J.A. DiCarlo, "Simple indentation method for measurement of interfacial shear strength in SiC/Si₃N₄ composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 7[7-8] (1986) 932.
- 59- D.H. Grande, J.F. Mandell, K.C.C. Hong, "Fibre-matrix bond strength studies of glass, ceramic, and metal matrix composites", *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 311-328.

RESUME :

L'évolution des fibres Si-C-O Nicalon et de la zone interfaciale fibre/matrice au sein des composites 2D-SiC/C/SiC et SiC/vitrocéramique MAS-L, après vieillissement à haute température sous diverses atmosphères (vide, argon ou CO), a été déterminée par TEM/EELS, AES, EPMA et XRD, et reliée au comportement mécanique en traction du matériau. L'état de la liaison interfaciale est suivi par des essais de micro-indentation (push-out). Dans le composite 2D-SiC/C/SiC, au-delà de 1200°C sous vide ou sous argon, la disparition de l'interphase de pyrocarbone et la cristallisation des fibres en SiC après décomposition de l'oxycarbure $\text{SiO}_{2x}\text{C}_{1-x}$ en CO et SiO gazeux, provoquent la chute des propriétés mécaniques du matériau. Une atmosphère de CO ou un confinement du composite sous un revêtement de SiC limite la dégradation des fibres par le maintien d'une contre-pression de CO au sein du matériau: (i) jusqu'à 1200°C, les modifications ont essentiellement lieu en surface de fibre avec croissance d'une couche mixte silice-carbone conduisant à des courbes de traction "à plateau", (ii) à partir de 1300°C sous CO, la dégradation des fibres serait due à une émission gazeuse majoritaire en SiO. L'affaiblissement de la liaison fibre/matrice entraîne une baisse de la limite élastique en traction du composite, la contrainte à rupture dépendant de l'état de cristallisation de la fibre. Pour le composite SiC/MAS-L, les fibres et la matrice n'évoluent pratiquement pas jusqu'à 1000°C sous vide ou sous argon. La zone interfaciale voit la diffusion des éléments Si, Al et Mg de la matrice, renforçant la liaison fibre/matrice et améliorant les propriétés mécaniques du matériau. Au-delà de 1100°C, la dégradation du composite est gérée par les modifications de la matrice, qui cristallise en cordiérite alpha et en mullite sous vide, et devient vitreuse sous CO.

MOTS CLES :

Composites SiC/C/SiC, Composites SiC/MAS-L, Fibres Nicalon Si-C-O, Interfaces, Vieillissement thermique, Microstructure, Comportement en traction, Micro-indentation (push-out).