



HAL
open science

Influence de l'interface fibre/matrice sur le comportement mécanique en température des composites C/C

Hugues Lemaire

► **To cite this version:**

Hugues Lemaire. Influence de l'interface fibre/matrice sur le comportement mécanique en température des composites C/C. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Bordeaux 1, 2001. Français. NNT: . tel-03617046

HAL Id: tel-03617046

<https://hal.science/tel-03617046v1>

Submitted on 23 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 : 2346 bis

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

Par **M. HUGUES LEMAIRE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE :

INFLUENCE DE L'INTERFACE FIBRE/MATRICE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE EN TEMPERATURE DES COMPOSITES C/C

Soutenu le vendredi 31 août 2001

Après avis de :

MM.	D. François (Professeur) J.L. Besson (Professeur)	Rapporteurs
-----	--	-------------

Devant la Commission d'examen formée de :

MM.	R. Naslain (Professeur) D. François (Professeur) J.L. Besson (Professeur) C. Tallaron (CEA) S. Goujard (Snecma Moteurs) R. Pailler X.Bourrat	Président Rapporteur Rapporteur
-----	--	---------------------------------------

A Laurence , Philo se

Ce mémoire de thèse est l'aboutissement de trois années de recherche menées au Laboratoire des Composites Thermo Structuraux (LCTS) de Pessac en partenariat avec la Snecma Propulsion Solide site du Haillan. Je souhaite ici remercier tous ceux qui ont participé à ces travaux :

Monsieur *Roger Naslain*, Directeur du LCTS, m'a accueilli au sein de son équipe de recherche et a mis à ma disposition tous les moyens du laboratoire. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance et à lui exprimer mes remerciements.

Messieurs *René Pailler*, Ingénieur de Recherche au CNRS, et *Xavier Bourrat*, chargé de recherche au CNRS, ont dirigé conjointement ce travail. Grâce à leurs compétences scientifiques et techniques, à leur complémentarité et à leur disponibilité, nous avons pu mener à bien cette étude. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements amicaux.

Messieurs *Stéphane Goujard* et *Eric Pestourie*, Ingénieurs à la Snecma Propulsion Solide ont suivi pour le compte de la Snecma le déroulement de cette étude. Je voudrais ici les remercier et à travers eux l'ensemble de la Snecma Propulsion Solide pour avoir mis à ma disposition ses moyens et ses compétences techniques.

Messieurs *Dominique François*, Professeur à l'Ecole Centrale de Paris Laboratoire de Mécanique, et *Jean-Louis Besson*, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramiques Industrielles de Limoges, m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Je leur adresse mes sincères remerciements.

Monsieur *Christophe Tallaron*, Ingénieur au CEA Le Ripault, a aimablement accepté de participer au jury de thèse. Je le remercie pour sa présence.

Je tiens à remercier *Muriel Alrivie* et *Bruno Humez*, techniciens au LCTS, pour m'avoir fait bénéficier de leurs grandes compétences ainsi que *François Doux*, Ingénieur Snecma Propulsion Solide, pour sa constante disponibilité.

De plus, je tiens à remercier Mesdames *Josette Forget* et *Florence Croizer* et Mademoiselle *Cécile Dupouy*, secrétaires au LCTS pour leur gentillesse et leur soutien durant ces années.

Enfin, grand merci à tous les membres, présents et anciens, du laboratoire qui par leur présence et leur amitié ont fait de mes dernières années du XX^e siècle une période agréable et vivante. Merci à tous.

SOMMAIRE

Sommaire

	Page
Introduction générale	1
Chapitre I - Synthèse bibliographique.	4
I.1 - Les matériaux composites.	4
I.1.1 Historique et généralités.	4
I.1.2 Les composites à matrice céramique.	5
I.1.3 Les composites Carbone/Carbone.	6
I.2 - Le matériau Carbone/Carbone.	8
I.2.1 Le renfort fibreux.	8
I.2.1.1 Les fibres ex-rayonne.	9
I.2.1.2 Les fibres ex-PAN.	9
I.2.1.3 Les fibres ex-brai.	10
I.2.1.4 Le tissage et l'aiguilletage.	11
I.2.2 La matrice.	11
I.2.2.1 Généralités sur le dépôt de la matrice de pyrocarbone.	11
I.2.2.2 Généralités sur la CVD du pyrocarbone.	12
I.2.2.3 Généralités sur la CVI du pyrocarbone.	14
I.2.2.4 Une nouvelle voie : la caléfaction ou 'Kalamazoo' .	17
I.2.2.5 Le pyrocarbone déposé par CVD/CVI.	18

I.3 - Le comportement mécanique des Carbone/Carbone sous sollicitation de traction uniaxiale.	20
I.3.1 Comportement mécanique en traction à l'ambiante.	20
I.3.2 Influence de la température sur le comportement mécanique.	22
1.3.2.1 Influence d'un traitement thermique.	22
1.3.2.2 Influence de la température d'essai.	22
I.4 - L'interface fibre/matrice dans les Carbone/Carbone.	24
I.4.1 Les protections contre l'oxydation liées aux interfaces.	24
I.4.2 Influences de l'interface fibre-matrice sur les propriétés mécaniques.	25
I.4.2.1 Comportement mécanique des composites et rôle de l'interface fibre matrice.	25
I.4.2.2 Les carbone/carbone obtenus par voie liquide.	27
I.4.2.3 Les carbone/carbone obtenus par voie gazeuse.	29
I.5 - Conclusion sur la recherche bibliographique, et objectifs de l'étude.	30
Chapitre II - Elaboration des matériaux.	32
II.1 - Introduction.	32
II.2 - Nature et caractérisation du matériau référence.	33
II.2.1 La fibre HTA.	33
II.2.1.1 Etude structurale de la fibre HTA.	33
II.2.1.2 Etude mécanique de la fibre.	34
II.2.1.3 Etude thermique de la fibre.	34

II.2.2 La texture fibreuse.	37
II.2.3 La matrice de pyrocarbone.	38
II.2.3.1 Caractérisation microscopique.	39
II.2.3.2 Caractérisation au pycnomètre à hélium.	40
II.2.3.2 Influence d'un traitement haute température à 2200°C.	41
II.3 – Elaboration des interphases de pyrocarbone.	43
II.3.1 Le four de CVI.	43
II.3.2 Les conditions de dépôt des interphases.	44
II.3.2.1 L'interphase ex-propane élaborée à 900°C.	44
II.3.2.2 L'interphase ex-propane élaborée à 1000°C.	45
II.3.2.3 L'interphase ex-toluène.	46
II.3.3 L'élaboration des interphases.	46
II.4 – La caractérisation des interphases de pyrocarbone par microscopie électronique en transmission.	48
II.4.1 La microscopie électronique en transmission.	48
II.4.2 Le matériau référence.	49
II.4.3 Les interphases ex-propane I1 et I2.	49
II.4.3.1 L'interphase I1.	50
II.4.3.2 L'interphase I2.	50
II.4.4 L'interphase ex-toluène I _{tol} .	51
II.5 – Conclusion.	52

Chapitre III – Sollicitations uniaxiales à température ambiante.	53
III.1 Introduction.	53
III.2 – Procédure expérimentale.	54
III.2.1 Appareillage de sollicitation mécanique.	54
III.2.2 Les éprouvettes.	54
III.2.3 Les essais avec cycle de charge-décharge.	54
III.2.4 Emission acoustique.	55
III.2.5 Etude des faciès de rupture.	56
III.2.6 Suivi «in situ» d'un essai de traction.	56
III.3 – Sollicitation de traction uniaxiale.	57
III.3.1 Le matériau référence.	57
III.3.1.1 Comportement mécanique en traction.	57
III.3.1.2 La visualisation «in-situ» de l'endommagement.	58
III.3.1.3 Exploitation des essais cyclés.	59
III.3.2 Les interphases ex-propane I1 et I2.	60
III.3.2.1 Caractérisation du comportement mécanique.	60
III.3.2.2 Exploitation des essais de traction cyclés.	62
III.3.2.3 Influence de l'épaisseur de l'interphase.	63
III.3.3 L'interphase ex-toluène I _{tol} .	65
III.3.3.1 Caractérisation du comportement mécanique.	65
III.3.3.2 Exploitation des essais avec cycles de charge décharge.	66

III.3.4 Conclusion sur les essais de traction uniaxiale.	67
III.4 – Sollicitation par compression uniaxiale.	67
III.4.1 Le comportement en compression du matériau référence.	68
III.4.1.1 Description du comportement en compression.	68
III.4.1.2 Rôle de l'interface fibre/matrice sur le comportement en compression.	70
III.4.2 Influence de la présence des interphases I1, I2 et I _{tol} .	70
III.4.2.1 Influence des interphases de 0.1 µm d'épaisseur.	70
III.4.2.2 Influence de l'épaisseur d'interphase.	72
III.4.3 Conclusion sur les sollicitations en compression uniaxiale.	72
III.5 – Influence d'un traitement haute température sur le comportement en sollicitation de traction uniaxiale.	73
III.5.1 Influence sur les composites C/C du THT 2200°C.	73
III.5.1.1 Conditions de traitement à 2200°C.	73
III.5.1.2 Influence sur la structure des différents composants.	74
III.5.1.3 Influence sur le préendommagement.	74
III.5.2 Influence du THT 2200°C sur le comportement en sollicitation de traction uniaxiale des composites C/C.	76
III.5.3 Influence de la présence d'une interphase.	78
III.5.3.1 Le comportement mécanique.	78
III.5.3.2 Exploitation des essais cyclés.	78
III.5.4 Conclusion sur l'influence d'un traitement thermique à 2200°C.	79
III.6 Conclusion sur les essais uniaxiaux à température ambiante.	80

Chapitre IV - Sollicitations uniaxiales à hautes températures.

	81
IV.1 Introduction.	81
IV.2 Procédure expérimentale.	82
IV.3 Les sollicitations en traction uniaxiale à 1000°C.	84
IV.3.1 Le matériau référence.	84
IV.3.1.1 Caractérisation du comportement mécanique.	84
IV.3.1.2 Exploitation des essais cyclés.	87
IV.3.1.3 Conclusion sur le comportement du C/C sans interphase.	89
IV.3.2 Les matériaux à interface fibre/matrice modifiée.	89
IV.3.2.1 Caractérisation du comportement mécanique.	89
IV.3.2.2 Exploitation des cycles de charge décharge.	91
IV.3.3 Conclusion sur les sollicitations en traction uniaxiale à 1000°C.	92
IV.4 Les sollicitations en traction uniaxiale à 1800°C.	94
IV.4.1 Le matériau référence.	94
IV.4.1.1 Caractérisation du comportement mécanique.	94
IV.4.1.2 Etude de la viscoplasticité du composite.	96
IV.4.1.3 Exploitation des essais de traction cyclée.	97
IV.4.1.4 Conclusion et discussion.	98
IV.4.2 Influence d'une interphase sur le comportement mécanique des C/C à 1800°C.	99
IV.4.2.1 L'influence de l'interphase I_{tol} .	99
IV.4.2.2 Les interphases I1 et I2.	99
IV.4.2.3 Discussion sur l'influence de la présence de l'interphase de pyrocarbone sur le comportement mécanique des C/C à 1800°C.	102

IV.4.3 Conclusion sur le comportement mécanique à 1800°C des C/C et rôle de l'interface fibre/matrice.	104
IV.5 Conclusion sur l'influence de la température d'essai sur le comportement mécanique des C/C et sur le rôle de l'interface fibre/matrice.	105
Conclusion générale.	107
Références bibliographiques.	110

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale.

La recherche de performances pour l'industrie aéronautique et spatiale dans des conditions toujours plus sévères (températures élevées, ultravide) a amenée au développement de nouveaux matériaux comme les composites à matrice céramique dont les **carbone/carbone** font partie. Ceux-ci associent un renfort de fibres de carbone à une matrice de pyrocarbone. Ces composites ont connu un essor conséquent, tant du point de vue de leur développement que de leur production, du fait de leur excellentes propriétés thermiques et tribologiques associées à leur faible densité.

Mais les carbone/carbone possèdent malgré tout quelques points faibles :

- une oxydation précoce qui débute dès 450°C.
- des propriétés mécaniques très inférieures à celles des fibres de carbone.

Dans ces deux cas, l'importance des interfaces dans le composite a été démontrée et surtout celle de l'**interface fibre/matrice**. C'est, en effet, dans cette zone que s'effectue la diffusion des atomes d'oxygène responsables de l'oxydation du composite. En outre, cette interface joue un grand rôle sur le comportement mécanique des composites en assurant le transfert de charge entre les différentes fibres du renfort et dans certains cas, en déviant les fissures présentes dans la matrice.

Le dépôt d'une interphase (SiO_2 ou SiBC) limitant la diffusion de l'oxygène à l'interface fibre/matrice a permis d'améliorer, de façon sensible, la résistance à l'oxydation des carbone/carbone [**Labruquère 1998**]. De même, des études ont montré que la modification de la zone interfaciale (traitements de surface des fibres, oxydation contrôlée ou traitement thermique) permet de contrôler le comportement mécanique de ces composites [**Manocha 1989**]. Le dépôt d'une interphase apparaît alors comme un moyen d'agir sur cette zone interfaciale et par là même sur les propriétés mécaniques du composite.

Sa fonction devra être **cohésive** pour limiter les décohésions entre la fibre et la matrice qui apparaissent lors de l'élaboration des C/C par voie gazeuse et donc responsables d'un mauvais transfert de charge.

En outre, la grande variété de microstructures que peut adopter un carbone pyrolytique, laisse envisager que même au sein d'un composite tout carbone l'usage en tant qu'interphase de tels dépôts, peut permettre diverses qualités de liaisons interfaciales et donc conduire à des comportements mécaniques variés.

Cette hypothèse a été confirmée par les travaux de B.Trouvat [**Trouvat 1996**]. Une interphase de pyrocarbone, de structure plus désordonnée que celle de la matrice, a été déposée sur des composites modèles (microcomposites et minicomposites) à l'interface fibre/matrice. Une évolution de la liaison interfaciale apparaît alors en fonction de l'anisotropie du pyrocarbone interfacial. Plus le dépôt est désordonné, plus l'interface est forte et la décohésion fibre/matrice, faible. Une des conséquences du changement de la nature de l'interface a été une modification du comportement mécanique des minicomposites (passage d'un comportement de type fragile à un comportement de multifissuration matricielle).

L'objectif de ce présent travail consiste à déposer des interphase de pyrocarbone d'anisotropie contrôlée à l'interface fibre/matrice de composites carbone/carbone réels, 2,5D tissés et aiguilletés afin de modifier leur comportement mécaniques. Pour cela, différentes caractérisations mécaniques ont été menées de composites carbone/carbone à interface modifiées.

Une première partie est tout d'abord consacrée à **une recherche bibliographique** axée sur l'importance de **l'interface fibre/matrice** sur les propriétés des composites C/C et sur les différentes **études mécaniques** menées sur ces composites.

La description de **l'élaboration** des matériaux et leur **caractérisations structurales** par microscopie optique et électronique en transmission des différents constituants est présentées dans une seconde partie.

La caractérisation mécanique des composites C/C à interface modifiée **en traction uniaxiale** et **en compression uniaxiale à température ambiante** est décrite dans une troisième partie, et relié à l'importance de la liaison fibre/matrice. L'influence du **traitement haute température** des composites sur les propriétés des différents composites élaborés est de plus étudiée par traction uniaxiale à température ambiante.

Enfin, l'importance de la **température d'essai** sur le comportement mécanique à chaud et donc sur les liaisons fibre/matrice et fibre/interphase est développée dans une quatrième partie. Deux températures ont été choisies afin de caractériser par traction uniaxiale les divers composites C/C élaborés :

- **T1 = 1000°C**, correspondant à une température proche de celle d'élaboration des composites.
- **T2 = 1800°C**, correspondant à une température supérieure à la température de pré traitement des fibres de carbone.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 - Les matériaux composites.

I.1.1 - Historique et généralités.

Le besoin des industries de pointe et la recherche de nouveaux matériaux ont amené au développement rapide de matériaux composites. Le principe est **d'associer différents constituants pour donner à l'ensemble, des propriétés originales que n'ont pas les constituants pris séparément. [Naslain 1985].**

Les composites sont souvent connus pour être des matériaux nouveaux et liés à des domaines de haute technologie. Pourtant, ce type de matériau existe depuis toujours dans la nature : c'est le cas du bois qui est composé de fibres de cellulose et de matière organique, ou encore du cuir. C'est ce principe qui avait également été utilisé pour construire des murs en pisé (argile + paille), puis plus tard en staff (plâtre renforcé par de la filasse), et maintenant en béton armé. C'est également en partant de cette même idée que les Mésopotamiens fabriquaient, il y a 4000 ans, des koufas en toile enduite de bitume pour naviguer sur le Tigre.

C'est l'émergence de nouveaux secteurs d'activité (aérospatiale, aéronautique, automobile...) qui a poussé au développement de matériaux permettant une augmentation de la charge utile via l'allégement des pièces et l'amélioration de leurs propriétés mécaniques ou thermiques. On a donc assisté à l'apparition d'une nouvelle famille de matériaux : **les composites structuraux.**

Les composites structuraux se décomposent, par définition, en plusieurs constituants:

- **Le renfort** qui va donner au matériau sa cohésion et sa tenue mécanique (résistance aux contraintes de traction, de flexion, de compression, aux chocs), mais va aussi pouvoir se traduire par amélioration des propriétés thermiques ou électriques. Celui-ci est le plus souvent composé de fibres, surtout quand il s'agit d'obtenir des propriétés mécaniques élevées, d'origine minérale (verre, carbone, bore...), organique (aramide, Nylon, polyester...), ou métallique (acier, tungstène...).

Il existe également des renforts sous forme de billes de verre creuses ou de charges filamentaires courtes.

- **La matrice** qui va apporter la forme de la pièce, répartir les efforts mécaniques (en assurant la liaison entre les renforts) ou thermiques et protéger le matériau contre le milieu extérieur. Celle-ci doit surtout avoir une densité faible.

De nos jours, ces composites se retrouvent partout au quotidien : en particulier dans l'industrie du sport et des loisirs où les composites **fibre minérale** (carbone, verre) / **matrice organique** (polyester, résines époxydes ou phénoliques...) sont couramment utilisés. En outre, leur emploi est courant dans de nombreuses pièces de structure pour l'industrie l'automobile.

Mais, si ces composites à matrice organique ont apporté un gain de poids tout en conservant d'excellentes propriétés mécaniques, leur limite d'utilisation en température (typiquement pour $T < 250^{\circ}\text{C}$) ne leur permettait pas de concurrencer certains matériaux utilisés en aéronautique et aérospatiale (tungstène, superalliage, béryllium...), domaine où les pièces de structure sont amenées à subir de très hautes températures ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) (figure I.1). Pour cela, l'idée d'associer le pouvoir réfractaire des céramiques à la notion de composites a donné naissance à la famille des **composites à matrice céramique (CMC)** dits thermostrostructuraux.

I.1.2 Les composites à matrice céramique.

Les céramiques sont des matériaux réfractaires capables de résister à de très hautes températures et possèdent une très bonne inertie chimique, une forte dureté ainsi qu'une faible densité. Cependant, leur trop grande fragilité ne leur permettait pas d'être utilisées comme matériaux pour pièces de structure. On a donc élaboré des matériaux alliant la forte ténacité et le comportement sous très haute température des matrices céramiques et le principe de matériau composite permettant alors d'obtenir des propriétés mécaniques élevées.

Tout naturellement, les céramiques les plus réfractaires et possédant de bonnes propriétés mécaniques intrinsèques ont été utilisées sous la forme, à la fois de fibres (C, SiC, Si_3N_4 , Al_2O_3 ...) et de matrices à base de carbures (SiC [Christin 1979], TiC [Rossignol 1984], B_4C [Hannache 1985], HfC [Sordiaucourt 1997] ...), de nitrures (Si_3N_4 , BN [Hannache 1983]...) ou d'oxydes (Al_2O_3 [Colmet 1981], ZrO_2 [Minet 1987] ...) permettant ainsi de nombreuses associations.

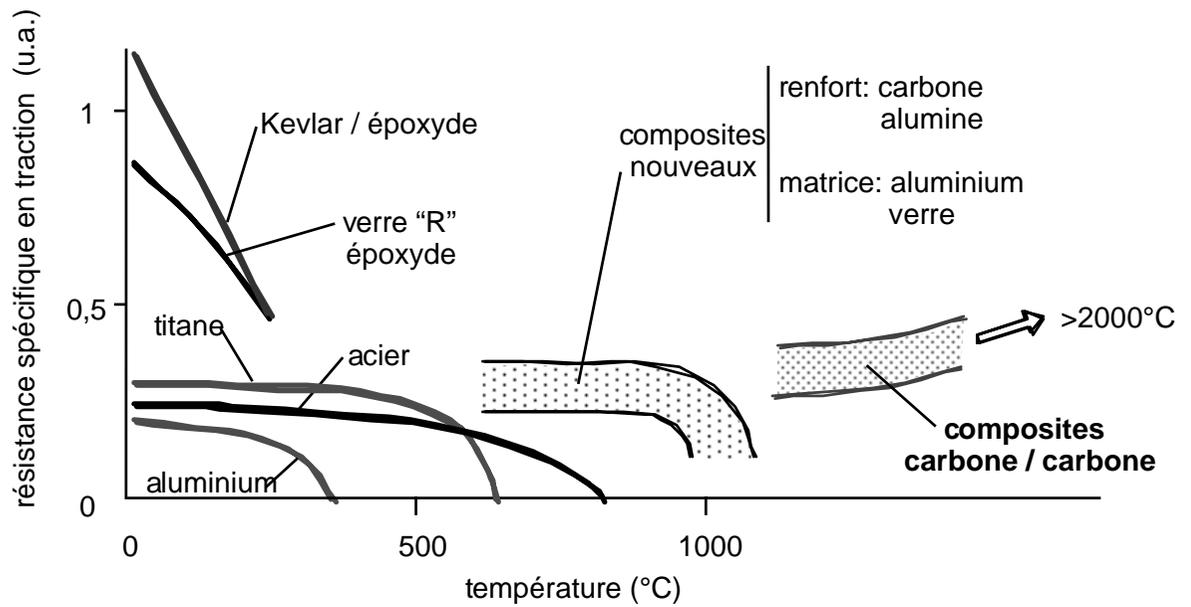


Figure I.1 Résistance spécifique des principaux matériaux composites en fonction de la température [Gay 1987]

Mais le premier des composites à matrice céramique est le composite **Carbone/Carbone ou C/C** : premier par son développement, puisqu'il a été mis au point dès la fin des années 50 par Supertemp aux USA (Pierson, Diefendorf...) puis optimisé durant les années 60 par la Société Européenne de Propulsion (SEP) pour l'élaboration des freins des avions de chasse et du Concorde. Il est premier par sa production, liée surtout au marché de la friction, qui est de loin la première en tonnage et en chiffre d'affaire de tous les composites à matrice céramique.

I.1.3 - Les composites Carbone/Carbone.

Les matériaux carbone/carbone constituent désormais une classe unique et particulière des composites à matrice céramique. Depuis leur apparition différents types de C/C ont été élaborés avec des propriétés jusque là jamais obtenues.

Ces matériaux peuvent aujourd'hui prendre de multiples formes (feuilles, baguettes, plaques, cylindres creux ou non ...), subir ou non un aiguilletage, se décliner en 2, 3, ou 4D en fonction de leur application future. Celle-ci peut impliquer une exposition, soit de quelques secondes, soit de plusieurs heures à des températures allant de 4500°C (corps de rentrée de missile stratégique) à -143°C ("deep space components") en passant par des températures de 3200°C pour les cols de tuyères ou de 37°C pour les prothèses de hanches.

De près de 2 tonnes pour la pièce la plus lourde (1818 kg pour un col de tuyère) à quelques grammes, le C/C peut s'adapter à différents milieux environnants (vide, hautes températures ...) et affronter des milliers de cycles ou au contraire n'être destiné qu'à une mise en charge unique.

Cette large capacité du C/C à s'adapter fait de lui un matériau unique doté d'un immense potentiel qui n'est pas encore totalement exploité.

Néanmoins, il ne faut pas occulter les obstacles qui pèsent sur ce composite pour une véritable production de masse :

- des coûts de production encore très élevés (le prix d'un frein C/C est aujourd'hui de 1000 à 1500 F.kg⁻¹).
- des temps de production très longs qui avoisinent plusieurs centaines d'heures.
- une faible résistance à l'oxydation qui intervient dès 600°C.

Quoi qu'il en soit, la production de C/C est en pleine expansion puisqu'elle atteint presque 500 tonnes annuelles. Désormais, vingt-deux pays se sont engagés dans la production ou la

recherche et développement de ce produit mais les deux pays leaders demeurent les Etats-Unis et la France bien qu'ils soient concurrencés par l'Allemagne, le Royaume-Uni et le Japon.

Comme on vient de le voir les multiples propriétés du C/C laissent entrevoir la diversité des applications possibles dont voici une liste non exhaustive :

- Leur très bon comportement en friction et en température ont amené les C/C à être utilisés en tant que freins d'avion. Cette activité représente 90% de la production mondiale de carbone/carbone. On retrouve également ces freins sur la plupart des formules 1 ou motos de compétition. Des perspectives sont envisagées pour le freinage ferroviaire et routier [**Rérat 1996**].
- Les C/C sont aussi présents en tant que protection thermique sur les corps de rentrée où ils sont amenés à être portés à hautes températures ($T > 2000^{\circ}\text{C}$) durant des périodes prolongées. Ainsi, le nez des navettes spatiales est composé de C/C recouvert d'un dépôt de SiC [**Buckley 1993**].
- Dans le domaine de la propulsion, on retrouve les C/C en tant qu'éléments de structure dans de nombreux cols de tuyères (col de tuyère d'Ariane V).
- Leur très grande stabilité thermique et dimensionnelle ainsi que leur excellent comportement à l'érosion font du C/C un des matériaux privilégiés pour le développement de grilles d'extraction des ions dans les futurs moteurs ioniques indispensables à l'exploration interplanétaire.
- Des réservoirs en C/C (matrice mixte résine pyrolysée / dépôt chimique par voie gazeuse) réalisés par enroulement filamentaire sont en cours de développement pour la création de batteries haute température NaS grâce à leur grande inertie chimique.
- Les propriétés thermiques exceptionnelles du C/C (résistance aux chocs thermiques, faible coefficient de dilatation...) associées aux propriétés de l'élément carbone (faible nombre de masse atomique Z et très faible activation aux neutrons) font de ce composite un matériau de choix pour l'industrie nucléaire. Ils ont déjà été utilisés sur les machines Tokamak de Princeton et sur le réacteur JT-60 du JAERI japonais.

- Les qualités antithrombogènes du carbone ont laissé entrevoir pour le C/C un usage biomédical avec plusieurs applications, en particulier l'élaboration de prothèses de la hanche.

De nombreuses autres applications existent dans des domaines aussi variés que la gestion des échanges thermiques (haute capacité calorifique et ténacité élevée), l'industrie thermique (visserie, moules de pressage à chaud).

I.2 – Le matériau Carbone/Carbone.

Après avoir précisé la nature d'un Carbone/Carbone et ses applications, il convient de s'intéresser à ce qui constitue ce composite c'est-à-dire tout d'abord le **renfort fibreux** puis **la matrice** et enfin à ce qui va plus particulièrement être étudié dans ce mémoire, **l'interface fibre/matrice**.

I.2.1 Le renfort fibreux.

Le récent développement des C/C est lié à l'extraordinaire avancée faite sur celui des **fibres de carbone** qui composent le renfort fibreux de ce composite. Ceci se traduit par une très nette amélioration de leurs propriétés mécaniques (figure I.2) ainsi que par une expansion de la production mondiale de fibres de carbone au cours des dernières décennies (figure I.3).

Ces fibres sont toutes composées de carbone turbostratique. Leurs propriétés vont dépendre de la structure et de l'orientation des plans de carbone ainsi que de la porosité des fibres et du type de défauts rencontré.

Le processus de fabrication des fibres est sensiblement le même, quel que soit le précurseur choisi. Une liste des principaux producteurs de fibres de carbone ainsi que les caractéristiques des fibres les plus commercialisées est donnée à la figure I.3.

On peut classer ces fibres de carbone par la nature des précurseurs leur ayant donné naissance (**Rayonne**, **Brai** et **Polyacrylonitrile**).

On peut noter l'existence d'un autre type de fibre, obtenue par croissance en phase vapeur, technique basée sur la pyrolyse d'hydrocarbures (benzène), en présence de particules catalytiques : ce sont les fibres vapodéposées (VGCF) [**Mukai 1996**], soit par dépôt

Date	Precursor	HTT (°C)	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Density (g cm ⁻³)
1957	Rayon	1000	275	—	1.3
1959	Rayon	2500	350–1000	40	1.5
1961	PAN	—	550–700	170	—
1965	Hot stretched rayon	2500	1250	170	—
1965	Isotropic pitch	1000	—	70	—
1966	PAN-HT	1400	2000	250	1.76
1966	PAN-HM	2600	1600	480	1.91
1970	Hot stretched rayon	2600	2600	520	1.90
1971	Stretched pitch	2500	2000	480	2.0
1973	Mesophase pitch	2800	1900	380	2.0
1976	Mesophase pitch	3000	2200	700	2.15
1980	PAN-IM	—	4000	300	1.81
1985	5 μ PAN-HT	—	5000	260	1.80
1986	5 μ PAN-HM	—	3400	400	1.88
1990	Mesophase pitch	3000	2000	840	2.15

Figure I.2 Evolution des propriétés des fibres de carbone

			1996	1997	1998	1999
C-Tow	Toho	(Japan)	2,900	3,300	3,500	3,700
		(Germany)	800	800	1,800	1,900
	Toray	(Japan)	2,900	2,900	4,700	4,700
		(USA)	0	0	0	1,800
		(France)	800	800	800	800
	Mitsubishi	(Japan)	1,000	1,200	2,700	2,700
		(USA)	700	700	700	700
	Hexcel		1,700	2,000	2,000	2,000
	Amoco		1,200	1,800	1,800	1,800
	F.P.C.		250	750	750	1,750
Subtotal		12,250	14,250	18,750	21,850	
Growth Rate (%)		22 %	16 %	32 %	17 %	
L-Tow	Fortafil		1,140	2,100	3,500	3,500
	Zoltek		450	900	1,350	1,800
	SGL		200	780	950	1,950
	Aldila		0	600	1,000	1,000
	Toray		0	0	300	300
	Subtotal		1,790	4,380	7,100	8,550
Growth Rate (%)		21 %	145 %	62 %	20 %	
Total of CF			14,040	18,630	25,850	30,400
Growth Rate (%)			22 %	33 %	39 %	18 %

Figure I.3 Evolution de la production mondiale de fibres de carbone

chimique assisté par laser : ce sont les fibres LCVD [**Wallenberger 1994**]. Ces fibres étant beaucoup moins utilisées que les précédentes, elles ne seront pas développées ci-après.

I.2.1.1 Les fibres ex-rayonne.

Les premières fibres élaborées dès le début des années 1950, l'ont été à partir de cellulose ou plus particulièrement de **rayonne**, cellulose synthétique dont la formule chimique est $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Une fois filée, la fibre de rayonne est séchée à 100°C puis lentement chauffée. La fibre de carbone est obtenue ensuite par une carbonisation qui se pratique entre 1000°C et 2000°C. Cette fibre ainsi obtenue est plutôt isotrope et possède des caractéristiques mécaniques faibles. Un traitement à haute température sous tension entre 2500°C et 3000°C se traduit par une augmentation de ses propriétés [**Konkin 1974**].

Des recherches sur le prétraitement des fibres de rayonne à permis de réduire considérablement la durée de la carbonisation en passant de près de 30h à quelques minutes, diminuant ainsi les coûts de production. De plus, des améliorations apportées aux procédés d'élaboration ont permis de faire progresser les propriétés des fibres de carbone ex-rayonne de 270 MPa à 2600 MPa pour la résistance à rupture et d'obtenir des modules de l'ordre de 500 GPa [**Bacon 1974**].

Pourtant, le procédé de graphitisation sous tension est très onéreux et l'apparition de nouveaux précurseurs a limité l'emploi de ce type de précurseurs pour la fabrication de fibres de carbone. Ces fibres restent pourtant incontournables dans les technologies d'abrasion où leur faible conductivité thermique est recherchée [**Savage 1993**].

I.2.1.2 Les fibres ex-PAN (figure I.4).

Après la réalisation de fibres de carbone à partir des fibres textiles de type cellulose ou rayonne, la recherche s'est intéressée à d'autres fibres déjà existantes dans le milieu textile mais d'origine artificielle comme le **PolyAcryloNitrile ou PAN**. C'est en effet avec ce précurseur possédant un nombre prédominant de groupements acryliques que les résultats ont été les plus intéressants. Une nouvelle famille de fibres de carbone est alors apparue : les fibres ex-PAN qui sont de nos jours les fibres les plus produites et les plus utilisées dans le contexte industriel.

Comme pour les fibres ex-cellulose, le polyacrylonitrile, une fois filé, subit différentes étapes de transformation :

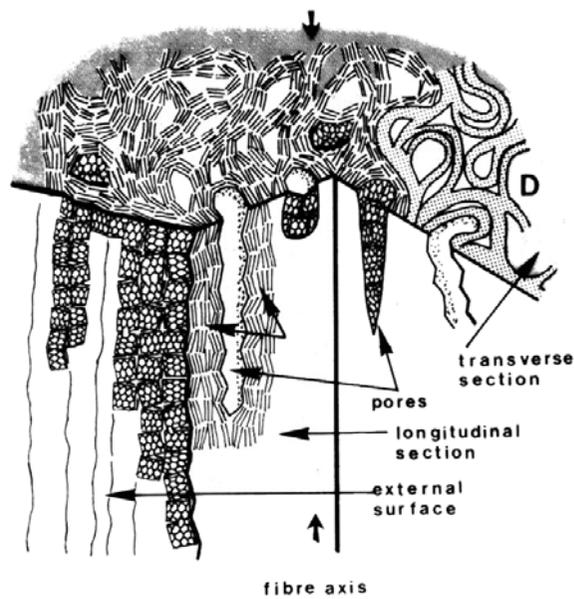


Figure I.4 Modèle de la structure d'une fibre de carbone ex-PAN [Guigon 1984]

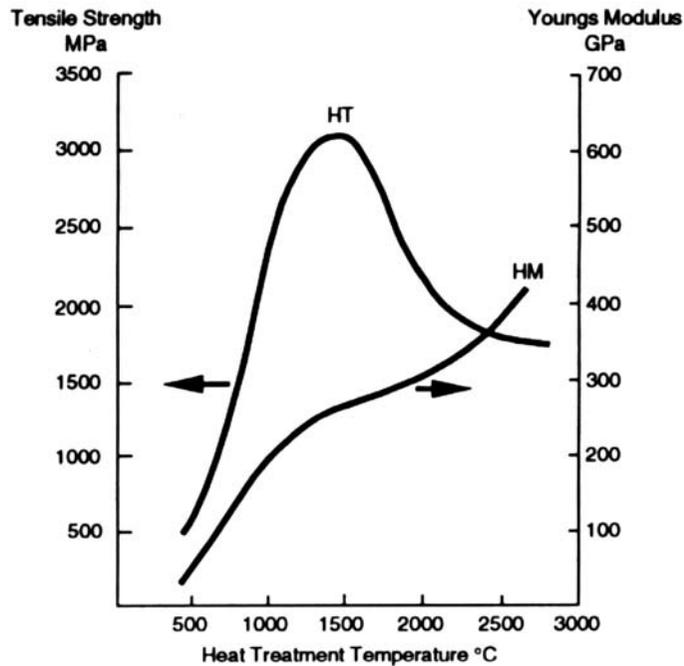


Figure I.5 Evolution des propriétés d'une fibre de carbone ex-PAN en fonction de sa température de traitement

- La fibre est premièrement étirée à approximativement 100°C dans de la vapeur d'eau pour dérouler la macromolécule de PAN.
- la fibre est ensuite oxydée sous air à 220°C, afin de la rendre infusible par la création de ponts-oxygène entre les chaînes polymériques dus au départ de molécules d'eau.
- La fibre PAN, une fois oxydée, est ensuite carbonisée sous haute température. Les plans de carbone vont alors se former par l'élimination des hétéro-éléments (H,N,O) puis s'orienter le long de l'axe de la fibre. Afin d'améliorer cet alignement, la fibre peut être mise sous tension lors du traitement thermique. Cette étape est cruciale car les propriétés de la future fibre vont essentiellement dépendre de cette température de carbonisation. En effet, comme le montre la figure I.5, le module et la résistance de la fibre varient en fonction de la température de traitement, avec un maximum de résistance à rupture pour des températures de 1400°C-1500°C alors que le module d'Young augmente continûment. On obtient alors deux familles de fibres de carbone ex-PAN : les fibres Haute Résistance (ou HR) pour des carbonisations autour de 1500°C et les fibres Haut Module (ou HM) pour des carbonisations au dessus de 2500°C.

Désormais, les fibres ex-PAN occupent une place de leader sur le marché des fibres de carbone avec de bonnes propriétés mécaniques et un coût de production décroissant.

I.2.1.3 Les fibres ex-brai

Un troisième précurseur est utilisé pour l'élaboration de fibres de carbone (figure I.6) mais, à la différence de la rayonne et du polyacrylonitrile, il ne provient pas de l'industrie textile : il s'agit du **brai** (de houille ou de pétrole) qui est un résidu de la transformation, par carbonisation, du pétrole et du charbon.

C'est un mélange complexe de dérivés aromatiques (formés par un noyaux poly-aromatiques et des substitutions aliphatiques) qui peut être obtenu de façon abondante et peu coûteuse.

De plus, la capacité de celui-ci à être facilement filé (une étape d'oxydation /stabilisation est nécessaire du fait de sa fusibilité avant l'étape de carbonisation), a fait de lui un précurseur idéal pour fibre de carbone. Il a été, de ce fait, étudié dès les années soixante. Néanmoins, les premières fibres obtenues possédaient des propriétés faibles et des structures défectueuses.

Il a donc fallu attendre de découvrir la capacité du brai à former une structure nématique de cristal liquide (appelée mésophase), lorsqu'il est chauffé sous atmosphère inerte à 400-

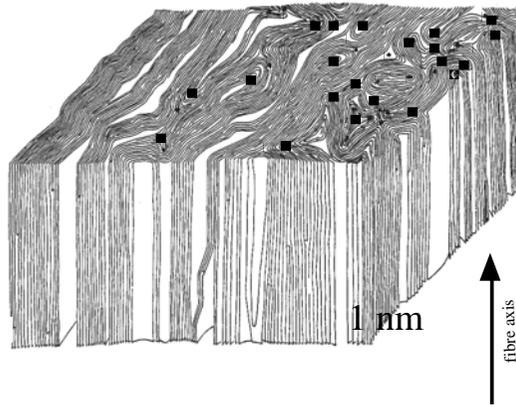


Figure I.6 Modèle de la structure d'une fibre ex-Brai [Bourrat 1990].

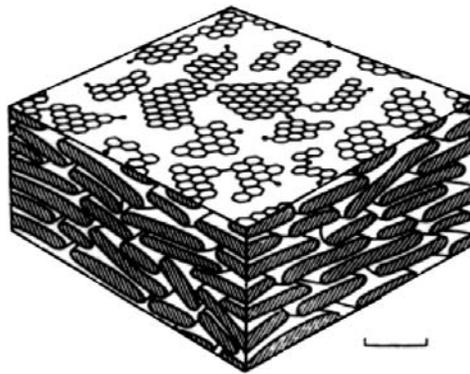


Figure I.7 Modèle Schématique d'une mésophase de brai [Zimmer 1982].

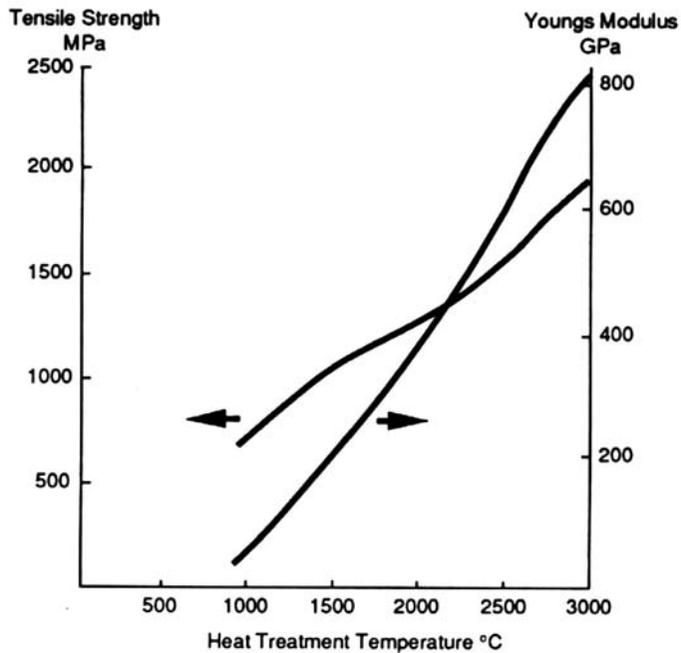


Figure I.8 Evolution des propriétés d'une fibre de carbone ex-brai en fonction de la température de traitement.

500°C, pour améliorer la qualité des fibres (figure I.7). En effet, étant donnée que cette mésophase contient des zones fortement orientées, on retrouve lors du filage un haut degré d'orientation (figure I.6) et une bonne graphitabilité dans la fibre ce qui lui confère des propriétés tout-à-fait intéressantes. On peut obtenir, selon les conditions, des modules atteignant 1000 GPa pour la fibre P140 (deux fois celui de la fibre ex-PAN HM (figure I.8)) conjugués à des contraintes à rupture de 4000 MPa ainsi qu'une densité à l'hélium de 2,15.

La méthode d'élaboration des fibres ex-brai est similaire à celle des fibres ex-cellulose avec , en général, une stabilisation sous air à 250°C durant deux à trois heures afin d'éviter que les fibres fusionnent entre elles. Ensuite, une carbonisation et un traitement à haute température permettent d'obtenir des fibres de carbone ayant des propriétés mécaniques différentes selon la température de traitement (figure I.8).

Du fait de leur excellente orientation et de leur module d'Young élevé, les fibres de carbone ex-brai possèdent une faible déformation à rupture. Ceci limite donc leur utilisation en vue d'applications structurantes. En revanche, leur forte cristallinité leur octroie une bonne conductivité thermique et électrique ainsi qu'une meilleure résistance à l'oxydation par rapport aux autres fibres de carbone.

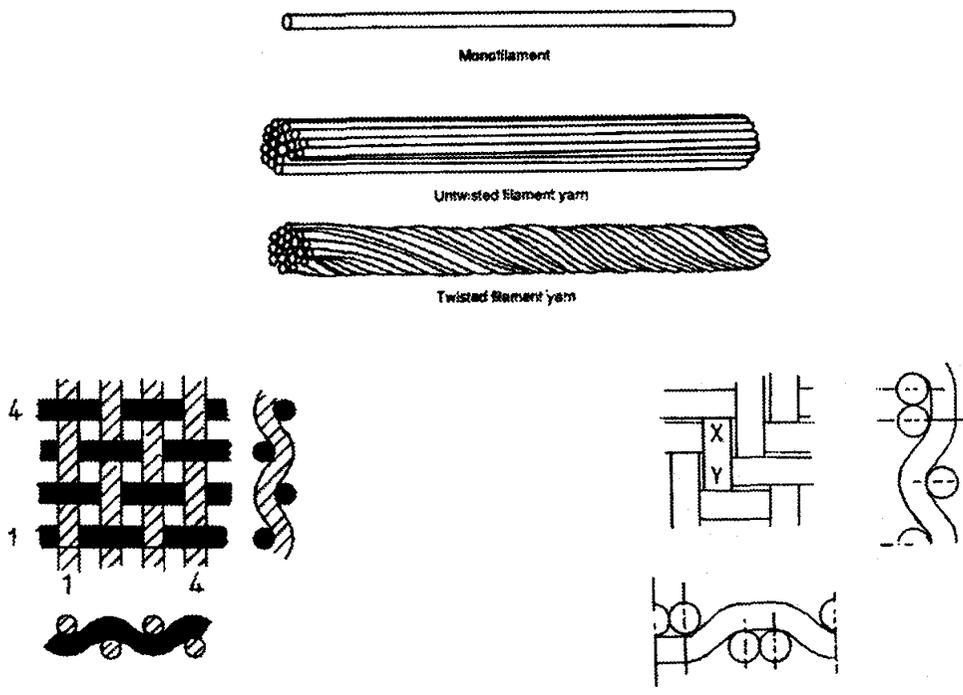
I.2.1.4 Le tissage et l'aiguilletage.

Dans le composite, ce sont les fibres qui supportent les efforts mécaniques. Mais ces dernières sont placées de telle manière à prendre en compte la direction et l'intensité des efforts. La complexité de leur répartition dépend de l'usage final de la pièce. Selon les directions de sollicitation, on aura des composites unidirectionnel ou 1D, bidirectionnel ou 2D ou multidirectionnel (3D, 4D, nD). De plus, les fibres peuvent être empilées par strates, tissées et aiguilletées. Les différentes textures utilisées sont données à la figure I.9. **[KO 1989]**.

Il existe également des composites à fibres courtes où leur orientation peut être plus ou moins isotrope.

I.2.2 La matrice.

I.2.2.1 Généralités sur le dépôt de la matrice de pyrocarbone.



géométries structurales des tissus biaxiaux

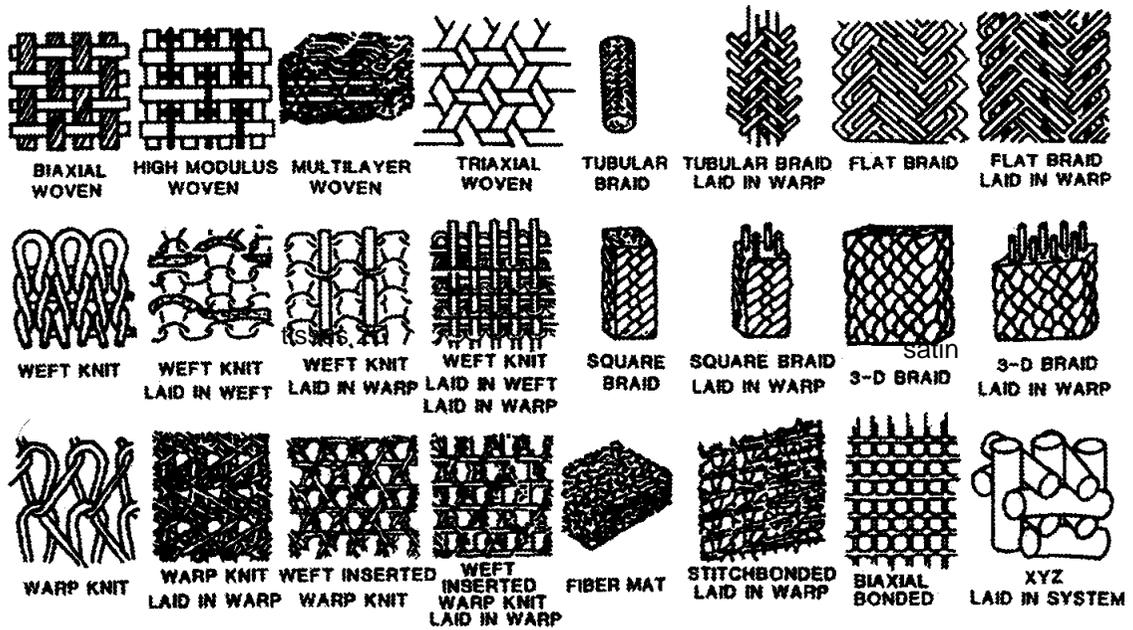


Figure I.9 Les principaux types d'architecture fibreuse rencontrée dans les matériaux composites [KO 1989].

Un composite étant constitué d'un renfort et d'une matrice, plusieurs méthodes ont été développées afin de déposer cette matrice de façon uniforme dans la préforme fibreuse. Trois "voies" sont utilisées pour densifier un composite.

- La voie solide.
- La voie liquide.
- La voie gazeuse.

La **voie solide** est directement dérivée des techniques de frittage des poudres. On retrouve ce type de dépôt pour des composites à fibres courtes avec des matrices métalliques ou céramiques (SiC). Mais pour un dépôt de carbone, cette méthode utiliserait de trop fortes températures et pressions pour qu'elle soit applicable, sans parler des dégâts qu'elle ferait subir au renfort de fibre de carbone tissé et aiguilleté.

En revanche, la **voie liquide** est très largement étudiée et utilisée industriellement. Elle consiste en une imprégnation sous pression de la préforme, soit par des résines à fort taux de coke **thermodurcissables** (de type furfurylique, phénolique ou polyimide) ou **thermoplastiques** (PEI ou PEEK), soit par un **brai** (cf § 1.2.1.3), soit par un hydrosol (voie sol-gel), suivie d'une pyrolyse du précurseur qui se fait en général autour de 1000°C. Cette dernière permet une carbonisation du précurseur en **coke**. Dans l'industrie, la plupart des précurseurs pour la densification sont mixtes : résine/brai. La co-carbonisation permet d'améliorer le rendement en carbone.

Mais durant ce cycle d'imprégnation-pyrolyse, l'évacuation des gaz de pyrolyse du précurseur provoque un moussage et une densification partielle avec de grosses porosités. Il est donc nécessaire de recommencer plusieurs fois ce cycle pour obtenir des matériaux peu poreux ce qui augmente les durées et donc les coûts de fabrication. De plus, bien que le dépôt obtenu par voie liquide soit uniforme, les propriétés thermomécaniques des cokes n'atteignent pas celles de ceux réalisés par **voie gazeuse, les pyrocarbones**.

Cette troisième voie de densification appelée **CVI, Chemical Vapor Infiltration**, ou **IPCV, Infiltration Chimique en Phase Vapeur**, est dérivée d'une technique utilisée dans d'autres domaines, à savoir la CVD pour Chemical Vapor Deposition (ou Dépôt Chimique en Phase Vapeur, DPCV). Le dépôt de la matrice de pyrocarbone par ces méthodes est décrit ci-dessous.

1.2.2.2 La CVD du pyrocarbone.

La technique de la CVD est bien connue et utilisée dans de nombreux domaines tels que la micro-électronique pour les dépôts de silicium ou d'oxydes métalliques, ou la

protection d'outils de coupe. La CVD du carbone a donc été tout naturellement étudiée et décrite.

Le principe en est simple : le substrat sur lequel doit se faire le dépôt est placé dans un four porté à haute température dans lequel un flux de gaz réactifs circule sous faible pression partielle. Ces précurseurs sont, pour le dépôt de pyrocarbone, soient des hydrocarbures légers, comme le méthane, le propane et l'acétylène, soient plus lourds comme le toluène ou le benzène.

L'ensemble des réactions chimiques et physiques amenant le gaz précurseur au dépôt de pyrocarbone, peut être décrit en cinq étapes principales. (figure I.10).

1. Le précurseur gazeux migre par convection du four vers la zone réactionnelle identifiée à la couche limite.
2. Dans la phase vapeur, des réactions homogènes conduisent à la décomposition du précurseur et à la formation d'espèces réactionnelles intermédiaires.
3. Les réactifs traversent par diffusion la couche limite pour atteindre la surface du substrat.
4. Le substrat est le siège de réactions hétérogènes en surface conduisant au dépôt de carbone pyrolytique et incluant les trois stades :
 - adsorption des réactifs.
 - réactions de surface.
 - désorption des produits.
- 5 Les produits et les réactifs non consommés sont évacués par diffusion, puis convection (6) hors de la zone de réaction.

Le transport de la matière (étapes 1, 3 et 5) et les réactions chimiques menant au dépôt (étapes 2 et 4) sont fortement interdépendants. La vitesse globale est déterminée par la compétition entre ces deux phénomènes, celui possédant la cinétique la plus lente l'impose à l'ensemble du processus réactionnel. Si les étapes limitantes sont celles des réactions chimiques par rapport aux phénomènes de transfert de masse, le système est qualifié de **régime de contrôle chimique**. On obtient alors un dépôt uniforme en microstructure mais avec de faibles vitesses. Le régime est sous contrôle chimique homogène si l'étape lente est l'étape 2 ou hétérogène pour l'étape 4.

En revanche, le régime est de **transfert de masse** si les étapes limitantes sont celles de transport de la matière. Le dépôt se fait alors avec une cinétique plus forte mais au détriment de l'homogénéité de l'épaisseur et de la microstructure du dépôt.

Du point de vue théorique, plusieurs modèles ont été proposés afin de comprendre et modéliser le dépôt du carbone en phase vapeur :

- Modèle des gouttelettes [**Grisdale 1951**] [**Bokros 1969**] [**Kaae 1975**].

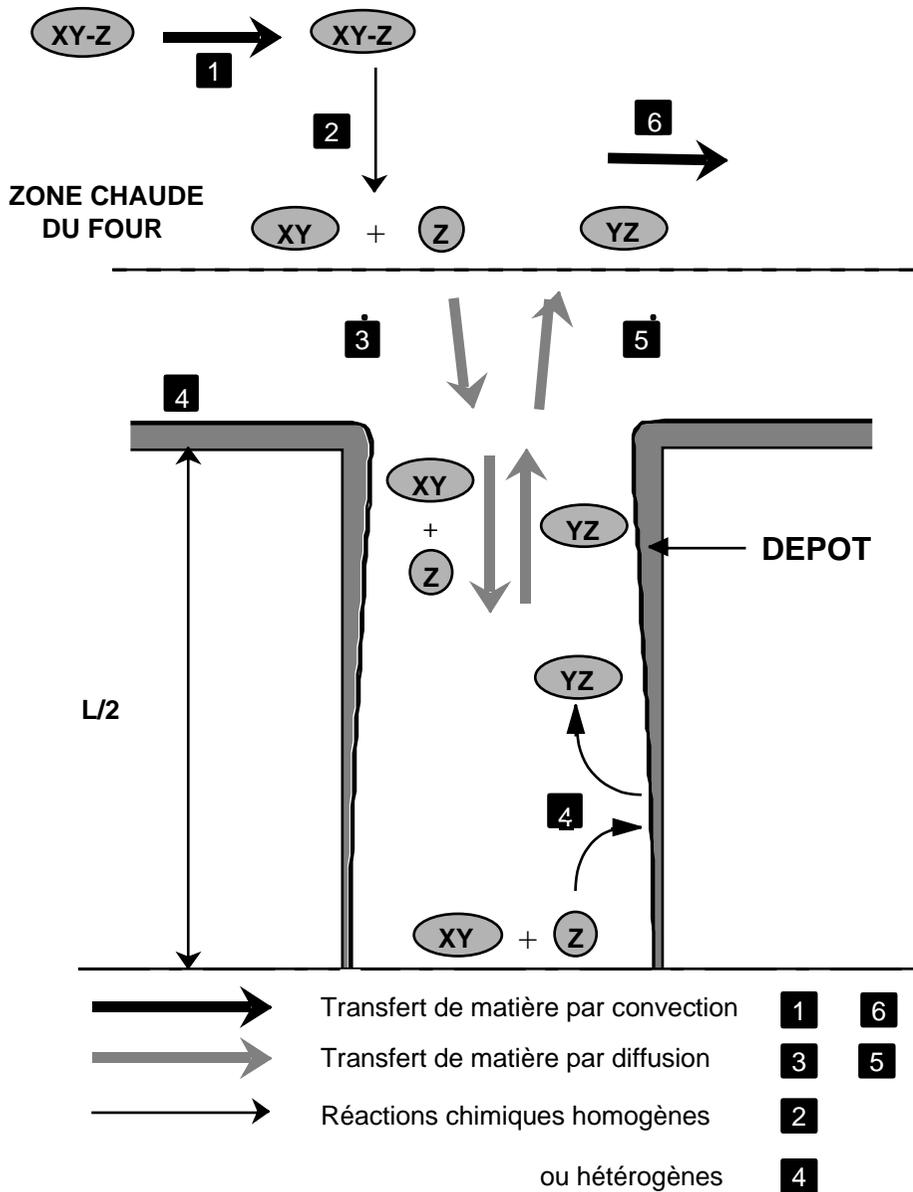


Schéma de principe du processus de dépôt dans un pore de dimension L d'un solide X à partir de l'espèce gazeuse source XYZ

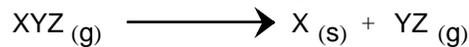


Figure I.10 Représentation schématique du dépôt chimique en phase vapeur

- Modèle des dépôts directs sur la surface [Tesner 1958] [Porter 1953].
- Modèle de Diefendorf [Diefendorf 1960] [Sears 1959].

Plus récemment, des modèles plus aboutis ont été développés mettant en avant un nouveau paramètre plus pertinent pour décrire le processus : **le temps de séjour**, t_{res} , ou de résidence, fonction de la température, de la pression et du débit des gaz [McAllister 1990].

$$t_{Res} = \frac{V}{d} \times \frac{T_{amb}}{T_{amb} + T} \times \frac{P}{P_{atm}}$$

V = volume utile du four.

P_{atm} = pression atmosphérique.

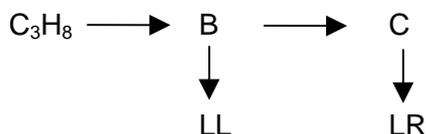
d = débit des gaz.

T_{atm} = température ambiante.

P = pression dans le four.

Cette approche prend en compte l'accroissement de la concentration des espèces intermédiaires au cours du temps. De plus, une correspondance a été remarqué entre les cinétiques de dépôt et le temps de résidence. Hüttinger et Benziger ont montré l'influence du temps de séjour sur les processus réactionnels mettant en évidence deux étapes clés en phase homogène à partir du méthane : la création d'une séquence d'espèce en C_2 et celle de molécules aromatiques en C_6 avant le dépôt de carbone. La compétition entre ces deux séquences amènerait à un dépôt C_x issu de la voie en C_2 et un dépôt C_y issu de celle en C_6 [Hüttinger 1998]. Cette approche par la formation de molécules intermédiaires aromatiques avait déjà été pressentie [Lucas 1987] [Dupel 1995] et a été ensuite confirmée chimiquement par spectroscopie IRTF [Féron 1997].

Cette étude IRTF a en outre confirmé, à partir du propane, l'existence de deux voies parallèles (homogène et hétérogène), en compétition et dépendantes de la température et du temps de séjour menant aux deux grands types de pyrocarbone : laminaire lisse et laminaire rugueux. [Féron 1999].



I.2.2.3 La CVI du pyrocarbone.

La CVI est une variante de la CVD. La modification se fait par un changement de substrat qui n'est plus une surface mais un volume poreux, que l'on appelle la **préforme**.

Cela implique de nouveaux phénomènes lors du dépôt avec l'apparition du transport des flux de gaz réactifs dans un milieu poreux en imposant un flux de diffusion dans la préforme ce qui complique sérieusement la maîtrise et la compréhension du procédé [Descamps 1999]. Le but est alors de contrôler la compétition entre les réactions chimiques de surface et le transport de matière afin de permettre au dépôt de se faire au cœur de la préforme. Pour obtenir une densification uniforme dans tout le volume, il est alors nécessaire d'augmenter le libre parcours moyen des gaz et de ralentir la vitesse de dépôt en diminuant la pression et la température.

Mais dans la plupart des conditions de densification, les réactions chimiques sont toujours les plus rapides ce qui a pour effet de boucher les porosités externes avant d'achever totalement la densification à cœur. De plus, un gradient de structure du dépôt apparaît lors de la densification entre la surface et le cœur de la préforme [Dupel 1995] [Lavenac 2000]. C'est pour cela qu'un usinage consistant à supprimer la partie externe du composite pour rouvrir la porosité, est souvent nécessaire en cours de densification : cette opération est appelée l'**écroutage**. Pour obtenir des densités finales élevées, il est même indispensable de renouveler ces cycles de densification-écroutage.

Bien qu'il existe plusieurs techniques d'infiltration issues de la CVI décrites ci-dessous, celles-ci possèdent certains points communs :

- leur système de chauffage est basé sur les phénomènes d'induction. Un sucepteur (un cylindre creux) en graphite est chauffé par induction par un solénoïde parcouru par un courant HF. La zone utile (ou zone chaude) se trouve à l'intérieur du sucepteur.
- Les gaz réactifs sont des hydrocarbures qui doivent être peu coûteux pour les applications industrielles. Le méthane et le propane sont, à ce titre, les plus utilisés.
- Les pressions de dépôt sont comprises entre 1kPa et 15kPa.
- Les températures de dépôt sont comprises entre 800°C et 1400°C.

La I-CVI ou CVI isotherme et isobare. (figure I.11)

C'est la technique de densification par voie gazeuse qui est la plus utilisée industriellement. Les raisons en sont sa simplicité de mise en œuvre et sa grande flexibilité. La réalisation de fours de plusieurs mètres cubes de capacité permet la densification de nombreuses pièces à la fois, indépendamment de leur géométrie, de leur densité et de leur nature initiale.

La I-CVI requiert des températures relativement faibles afin d'abaisser la cinétique des réactions hétérogènes (température autour de 1000°C), et de faible pression pour faciliter la

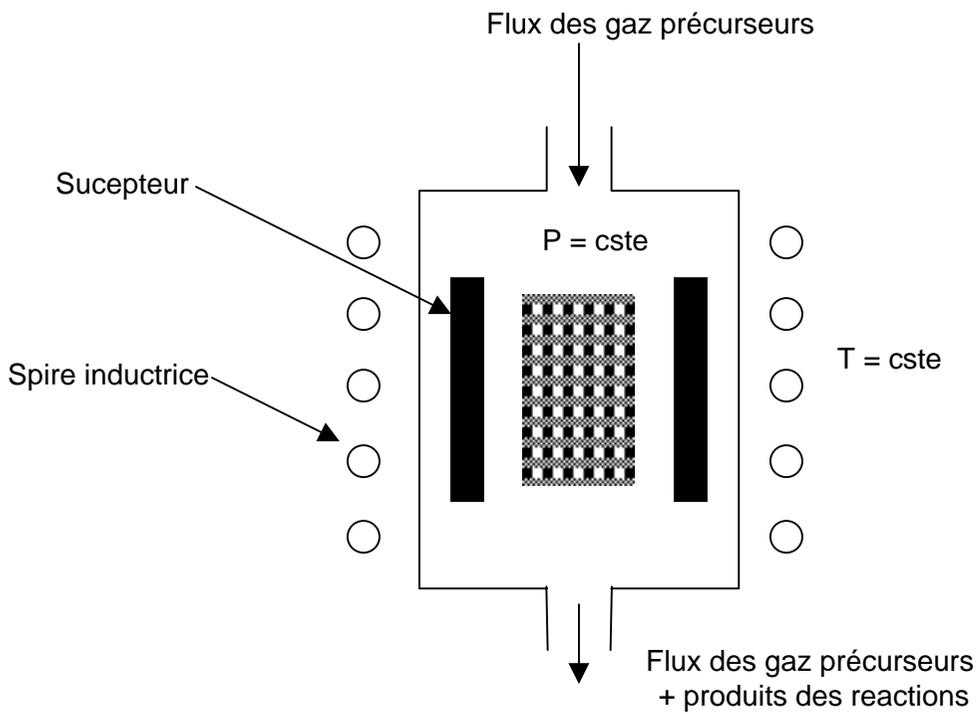


Figure I.11 Schéma de principe de la I-CVI.

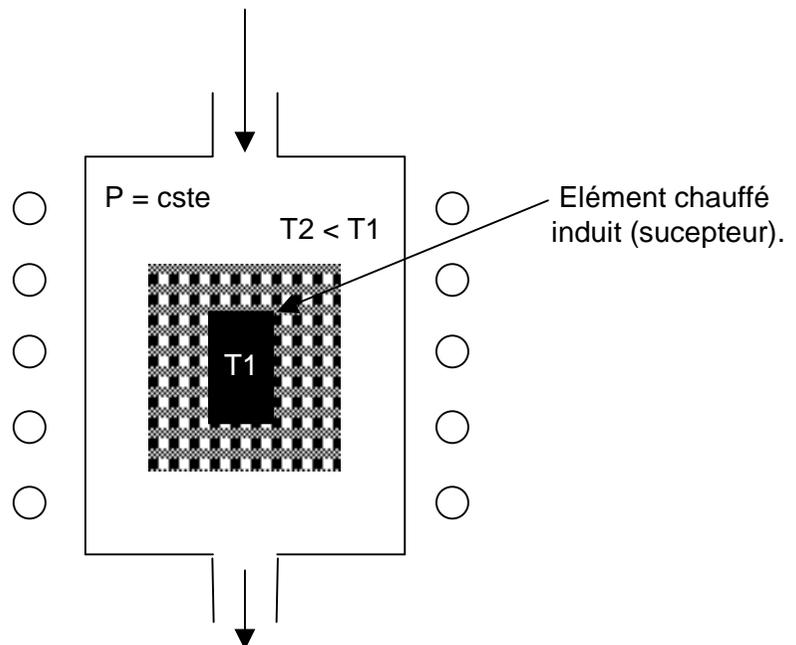


Figure I.12 Schéma de principe de la TG-CVI.

diffusion des espèces gazeuses dans le milieu poreux (pression de quelques kPa). Néanmoins, ces conditions de dépôt impliquent des vitesses très lentes (cycle de densification de deux à trois semaines) et le besoin de réaliser plusieurs cycles de densification-écroutage ce qui induit des coûts de production élevés.

C'est pour cette raison que des recherches ont été réalisées afin de raccourcir les temps de dépôt par voie gazeuse et que d'autres techniques originales ont été mises au point.

La CVI à gradient de température ou TG-CVI. (figure I.12)

Cette méthode consiste à créer un gradient thermique dans la préforme, en plaçant le sucepteur graphite en son centre puis l'ensemble dans un four à paroi froide. Ainsi, la surface externe est refroidie par sa proximité aux parois froides du réacteur et aux flux de gaz frais alors que, à cœur, la préforme est portée à haute température. La densification débute donc dans la zone proche du sucepteur. Ensuite, un front de densification s'instaure et se déplace de l'intérieur de la préforme vers l'extérieur avec une vitesse relativement élevée. Cette technique a été développée pour infiltrer des préformes par des matrices aussi bien de pyrocarbone [**Golecki 1995**] que de carbure de silicium [**Tago 1999**].

Cette technique présente pourtant deux inconvénients majeurs :

- un outillage spécifique pour chaque géométrie de pièce est nécessaire.
- seules les pièces possédant un axe ou un centre de symétrie se prêtent bien à cette technique.

Pourtant il s'agit de la seule variante de la I-CVI qui a eu une application industrielle pour la densification de cylindres creux pour des applications de friction. [**Golecki 1997**].

La CVI à gradient de pression ou à flux forcé, F-CVI. (figure I.13)

Ce procédé consiste à imposer un flux convectif dans le milieu poreux ce qui renouvelle continuellement la phase gazeuse dans toutes les porosités [**Roman 1995**]. Ceci impose donc de contrôler la perte de charge et de réguler la force du pompage au cours de la densification. La modélisation mathématique de ce procédé a, elle aussi, fait l'objet de premières recherches [**Ofori 1997**]. Cette méthode est relativement complexe et ne permet, en outre, de densifier qu'une pièce à la fois.

On peut noter qu'il existe des expériences conjuguant les techniques de CVI à gradient thermique et à gradient de pression (figure I.14) [**Caputo 1985**] pour des dépôts de pyrocarbone [**Vaidyaraman 1996**] [**Lewis 1997**] et de carbure de silicium [**Probst 1999**].

La CVI pulsée ou P-CVI. (figure I.15)

Dans cette méthode, les gaz ne circulent plus de façon continue dans la zone chaude, toujours isotherme, mais sont introduits par une succession de pulses. Chaque

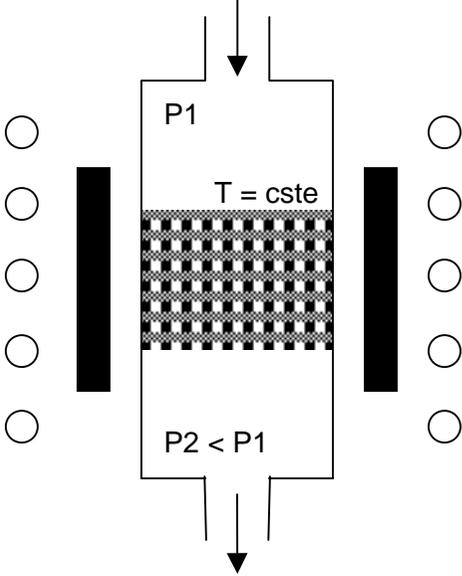


Figure I.13 Schéma de principe de la F-CVI.

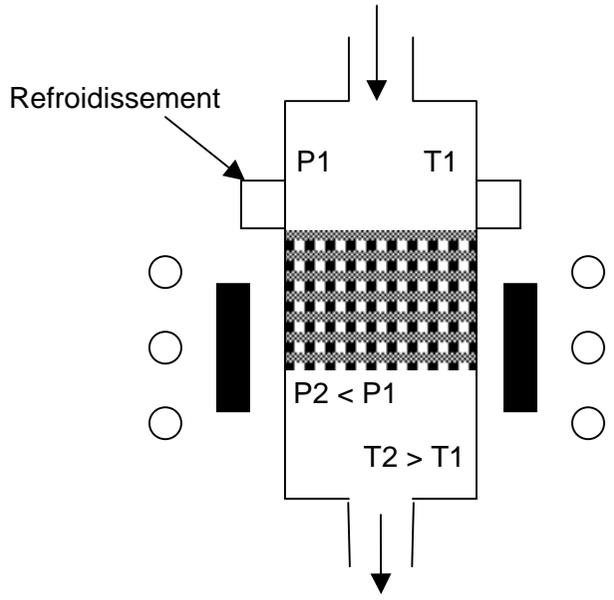


Figure I.14 Schéma de principe de la TG-F-CVI.

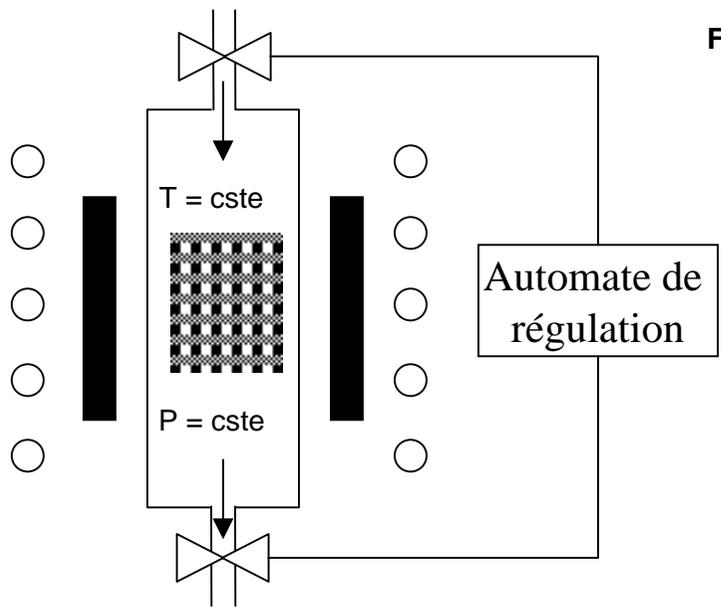


Figure I.15 Schéma de principe de la P-CVI.

pulse correspond à un remplissage de l'enceinte, puis à un temps de séjour des gaz dans la zone utile et enfin à la remise sous vide du four. Ceci crée un gradient de pression dans la préforme lors de la phase de dépôt forçant ainsi les gaz à pénétrer à l'intérieur de chaque porosité. De plus, le pompage va permettre d'évacuer plus facilement les produits des réactions chimiques, souvent inhibiteurs des réactions chimiques de dépôt, avant l'arrivée d'un nouveau flux de gaz réactifs. Cette méthode a été aussi bien développée pour des dépôts de SiC [Ohzawa 1997] que pour du pyrocarbone [Dupel 1995] [Je Jong 1996] [Ohzawa 1998].

Bien que possédant des cinétiques élevées, la technique de P-CVI est complexe et pour l'heure inexploitable industriellement, étant données les trop grandes tailles des fours de densification. Pourtant, elle paraît particulièrement bien adaptée à l'élaboration de composites multicouches [Fillion 2000] en alternant la nature du gaz précurseur lors des pulses successifs.

Une méthode de densification associe le principe de la P-CVI à celui de la TG-CVI afin d'obtenir des cinétiques de densification encore plus importantes [Bertrand 1998].

Il existe d'autres variantes de la CVI pour la réalisation de matériaux composites mais elles sont plus anecdotiques :

-La CVI assistée par plasma, PE-CVI qui permet d'abaisser les températures de dépôt [Lachter 1985] [Lévesque 1989].

-La CVI catalytique, C-CVI, permettant de localiser le dépôt [McAllister 1992] [Golecki 1997].

I.2.2.4 Une nouvelle voie : la caléfaction ou densification rapide.

Au début des années 1980, une autre voie de densification des composites à matrice céramique, et en particulier des C/C est apparue, la caléfaction [Houdayer 1981], a mi chemin entre la voie liquide et la voie gazeuse. L'originalité de ce procédé est d'utiliser un précurseur liquide dans lequel est immergée la préforme, qui se vaporise puis se décompose au contact de la préforme portée à haute température et se dépose ensuite sous forme de carbone pyrolytique (figure I.16).

Le substrat à densifier est placé autour d'un sucepteur graphite chauffé par induction. Les gaz légers produits sont extraits du réacteur, alors que le précurseur est recondensé par un système réfrigérant. On a très peu de pertes et donc de très bons rendements. Pendant la densification, un gradient thermique s'installe entre le liquide en ébullition (~100°C) et la zone chaude (~1000°C), sur seulement quelques millimètres [Bruneton 1997]. La densification s'effectue alors à une vitesse très élevée de l'intérieur de la préforme, au

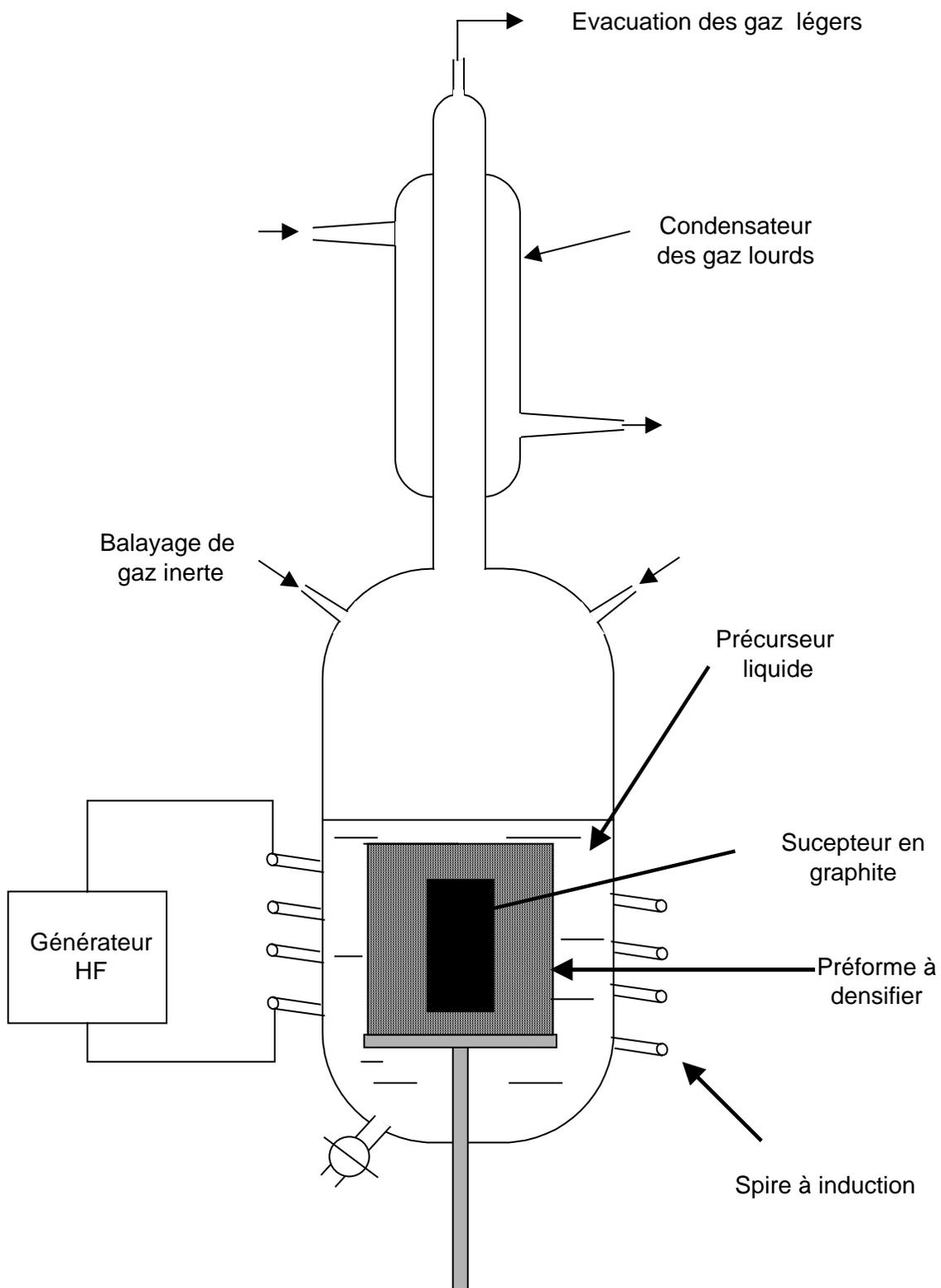


Figure I.16 Schéma de principe de la caléfaction ou Kalamazoo.

contact du sucepteur, vers l'extérieur : on a donc un front de densification qui se déplace dans la préforme.

Les principaux avantages de cette technique sont les suivants:

- La vitesse de densification est multipliée par un facteur 50-100 par rapport à la voie gazeuse isotherme, isobare..
- La densification se fait en une seule étape et en une seule journée.
- le travail s'effectue sous pression atmosphérique et n'utilise pas les techniques du vide.
- ce procédé permet de déposer d'autres matrices que le carbone pyrolytique, telles que des matrices de carbure de silicium ou de nitrure de bore **[David 1993]**.

Cependant, la densification par caléfaction n'a pas encore trouvé un plein essor industriel. Seule la société américaine TEXTRON **[Scaringella 1996]** utiliserait ce procédé pour la production de pièces composites C/C. En effet, de nombreux problèmes restent à résoudre avant de bien maîtriser cette technique.

Les parties extérieures des pièces ont une densité plus faible que le cœur, ce qui impose un surdimensionnement des pièces. En outre, la texture du dépôt n'est pas homogène ce qui est sans doute lié à un mauvais contrôle du gradient thermique en cours de densification.

Pour pallier ces problèmes, des études ont été menées afin d'étudier l'influence de la température sur le procédé **[Narcy 1996]** ainsi que celle du type de précurseur utilisé (cyclohexane, toluène, benzène, bromobenzène, chlorobenzène, chlorocyclohexyl) **[Rovillain 1999]** ou plus récemment celle de la pression au sein du réacteur **[Beaugrand 1999]**.

Enfin, les premiers essais de modélisation de ce procédé ont débuté avec l'utilisation du modèle mathématique du développement asymptotique utilisé en théorie des flammes **[Rovillain 1999]**.

1.2.2.5 Le pyrocarbone déposé par CVD/CVI.

Il existe de nombreux procédés pour obtenir une matrice de pyrocarbone. Même si l'on ne considère que les dépôts obtenus par voie gazeuse, on s'aperçoit vite qu'il n'existe pas un seul pyrocarbone mais des pyrocarbones. Bien que ceux-ci aient de nombreuses caractéristiques communes, leur capacité à se graphitiser ou leur comportement en friction peut varier énormément.

Le carbone pyrolytique obtenu par craquage d'un hydrocarbure est un carbone massif et non cristallin généralement orienté par rapport au substrat. Il se présente sous la forme de carbone turbostratique ayant des défauts d'empilement en T ou 'twist' (figure I.17) plus ou moins important par rapport à la structure cristalline du graphite. Ce sont des carbones graphitiques possédant une structure lamellaire mais avec une distance moyenne entre les plans de graphène (déterminée par la mesure interplanaire d_{002} aux RX) supérieure à celle du graphite.

Microtexture	d_{002} (Å)	Masse volumique (g/cm ³)	Référence
Graphite (Monocristal)	3.354	2.268	
Laminaire Lisse	3.45-3.46	1.87-1.95	[Loll 1976]
	3.465	1.94	[Fillion 2000]
Laminaire Rugueux	3.43	2.05-2.07	[Loll 1976]
	3.464	2.09	[Fillion 2000]

Tableau I.1 Propriétés des différentes microtextures de pyrocarbone comparées à celles du graphite.

Leur étude en microscopie optique permet de déterminer certaines différences de structure entre ces pyrocarbones. Il est possible de quantifier l'anisotropie du dépôt en observant en lumière polarisée, la section transversale polie d'une fibre et de sa matrice. [Doux 1994]. Si le dépôt est anisotrope et que l'analyseur et le polariseur sont croisés (perpendiculaires), quatre extinctions se produisent formant une croix de Malte (figure I.18). S'il est isotrope, le dépôt apparaît sombre. En faisant tourner l'analyseur, les zones d'extinction se déplacent, jusqu'à n'en former que deux à 45° des précédentes. La mesure de l'angle, dit angle d'extinction ou A_e , de l'analyseur à ce stade indique l'anisotropie. Une classification a alors été établie [Dupel 1995] [Trouvat 1996].

- ↷ 18 < A_e < 24 Pyrocarbone de type **Laminaire Rugueux**. (figure I.19)
- ↷ 12 < A_e < 18 Pyrocarbone de type **Laminaire Lisse**. (figure I.20)
- ↷ 4 < A_e < 12 Pyrocarbone de type Laminaire Sombre.
- ↷ 0 < A_e < 4 Pyrocarbone de type Isotrope.

La dénomination Lisse ou Rugueux provient de l'état de la croix de Malte lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés (figure I.18) [Bokros 1969].

Mais cette classification des pyrocarbones par l'angle d'extinction mérite d'être nuancée. En effet, des travaux récents sur des dépôts réalisés par P-CVI avec du toluène comme

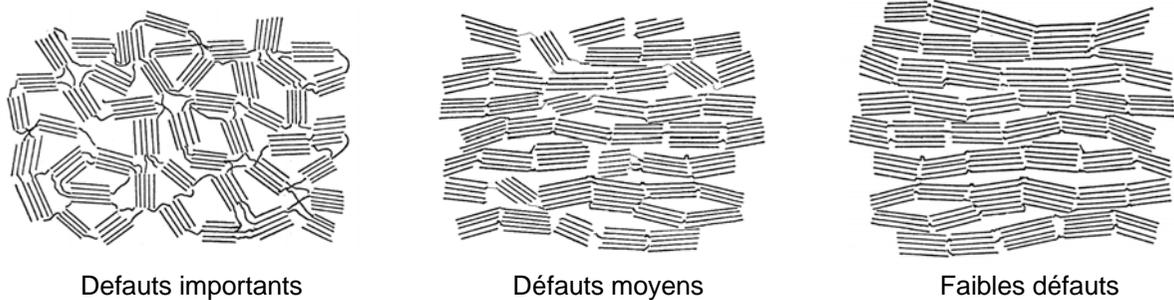


Figure I.17 Representation de défauts d'empilement par rapport à la structure du graphite [Franklin 1951].

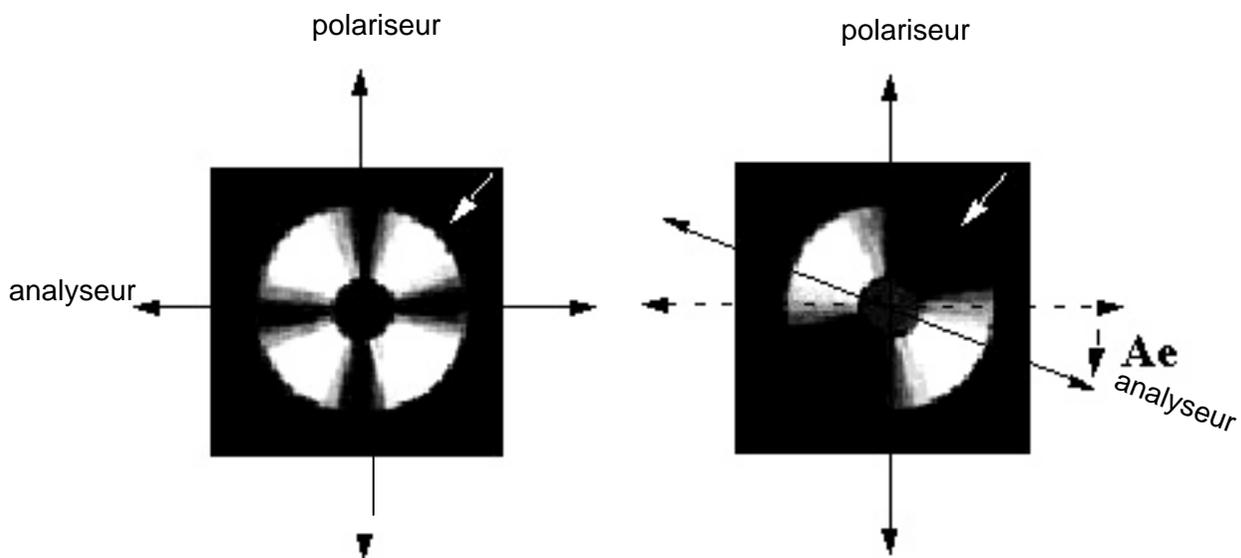


Fig. I.18 Mesure de l'angle d'extinction de pyrocarbones laminaires par microscopie optique en lumière polarisée [Trouvat 1996]

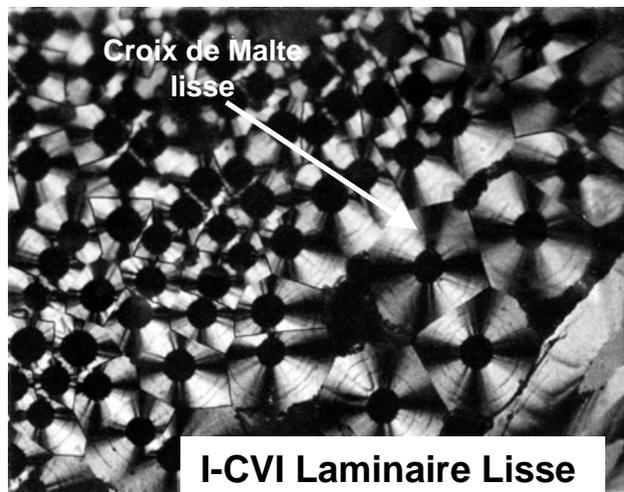


Figure I.19 Microscopie optique en polariseur coisé d'un pyrocarbone Laminaire Lisse.

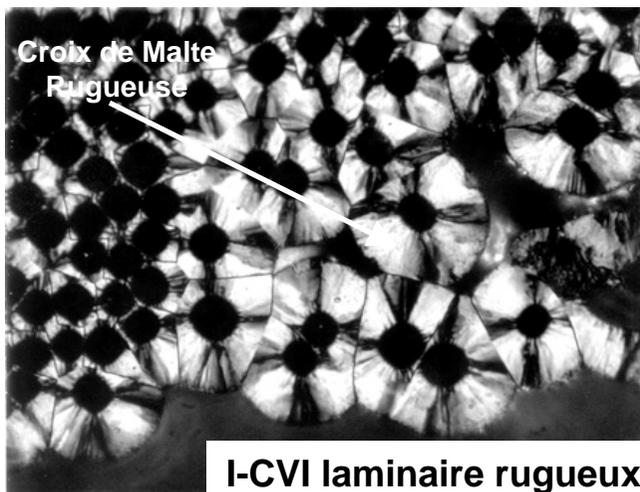


Figure I.20 Microscopie optique en polariseur coisé d'un pyrocarbone Laminaire Rugueux.

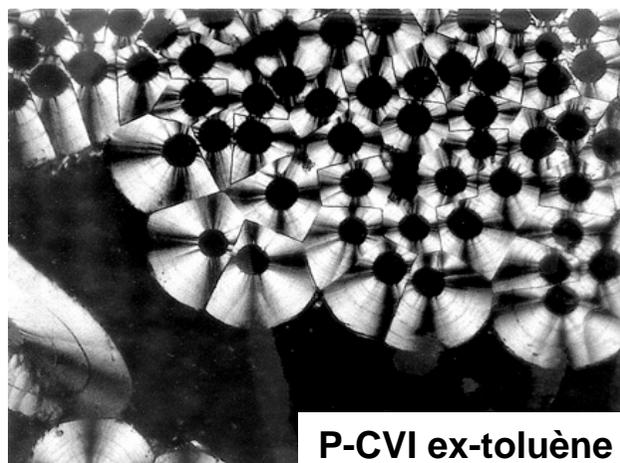


Figure I.21 Microscopie optique en polariseur coisé d'un pyrocarbone ex-toluène élaboré par P-CVI [Fillion 2000].

précurseur ont caractérisé un dépôt de pyrocarbone possédant une croix de Malte lisse mais ayant un angle d'extinction supérieur à 20° et étant graphitisable [Fillion 2000]. Ce pyrocarbone échappe donc à la classification proposée ci-dessus (figure I.21).

En outre, l'étude plus fine de la microstructure par Microscopie Electronique en Transmission montre bien que les deux grands types de pyrocarbones que sont le Laminaire Rugueux et le Laminaire Lisse sont structurellement différents. Bien que leur structure se traduise par une absence d'ordre tridimensionnel, elle se compose de petits domaines cohérents de carbone s'organisant les uns par rapport aux autres avec plus ou moins de défauts (figure I.22). Ceux-ci peuvent être alors caractérisés par leurs dimensions (figure I.23) que l'on peut mesurer soit par rayon X, soit par microscopie électronique en transmission. Ces valeurs de L_c (direction (002)) et L_a (direction (10)) définissent les domaines cohérents bidimensionnels (N nombre de feuillettes des domaines). En fait, les feuillettes sont plus longs que les domaines cohérents et plus ondulés, ayant typiquement des valeurs de 1 à quelques nanomètres.

Les clichés de diffraction électronique diffèrent pour les pyrocarbones lisses et rugueux : les arcs de diffraction sont plus petits pour le laminaire rugueux que pour le laminaire lisse ce qui correspond à une anisotropie plus forte et à un ordre dans l'empilement plus important dans le cas du laminaire rugueux (figure I.24).

Ces variations dans la structure fine des pyrocarbones ne sont pas sans conséquence sur leurs propriétés propres et en particulier sur leur graphitabilité. La graphitabilité est la capacité à se transformer en graphite sous l'action d'un traitement thermique en passant d'un ordre bidimensionnel à un ordre tridimensionnel. Le processus de graphitisation des pyrocarbones est proposé à la figure I.25 [Oberlin 1984].

En effet, un carbone turbostratique présentant de gros défauts d'empilement ne sera pas graphitisable tandis qu'un meilleur ordre entre les domaines cohérents permettra sa graphitisation [Franklin 1951]. Le pyrocarbone laminaire rugueux est susceptible de se graphitiser, contrairement au laminaire lisse.

De plus, ces différences entre le pyrocarbone laminaire lisse et laminaire rugueux engendrent des modifications sur leurs propriétés thermiques et tribologiques [Guilmore 1996]. Sans entrer plus avant dans le détail de ces différences, il convient de noter que de nos jours, le laminaire rugueux possède plus de possibilités d'applications industrielles que le laminaire lisse

I.3 – Le comportement mécanique des Carbone/Carbone sous sollicitation de traction uniaxiale.

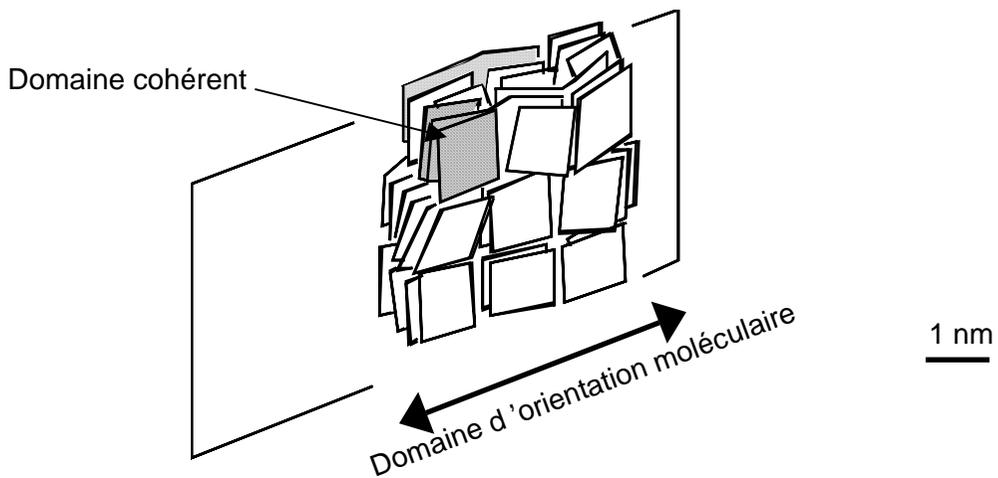


Figure I.22 Modèle d'unité structurale de carbone turbostratique montrant les domaines de cohérence et les domaine d'orientation moléculaire [Bourrat 1986].

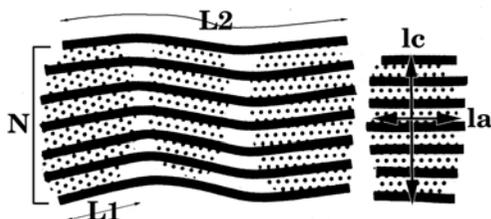
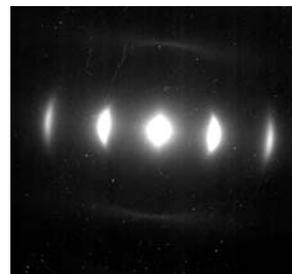


Figure I.23 Dimensions d'un empilement turbostratique de couches de carbone [Bourrat 1993]



a)



b)

Figure 24 Cliché en diffraction électronique d'un pyrocarbone laminaire lisse (a) et laminaire rugueux (b).

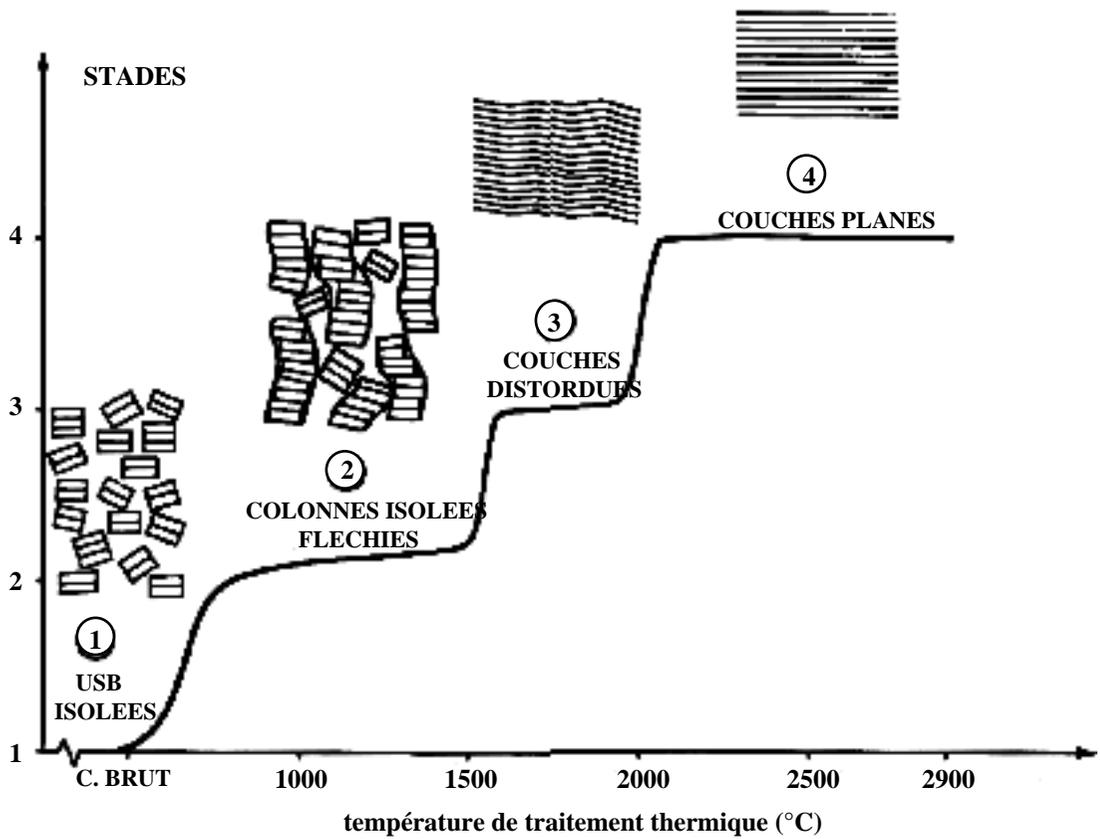


Figure I.25 Modèle de l'évolution de structure durant la carbonisation et la graphitisation de pyrocarbone [Oberlin 1984].

Le comportement mécanique des matériaux composites C/C a fait l'objet de nombreux travaux en traction. Il apparaît que celui-ci est largement tributaire de la fibre utilisée, de l'architecture du renfort et de la méthode de densification (voie liquide ou voie gazeuse). En outre, un autre paramètre influant fortement sur le comportement mécanique des carbone/carbone, la température d'essai, sera plus particulièrement pris en compte.

I.3.1 Comportement mécanique en traction à l'ambiante.

Les composites C/C à architecture fibreuse multidirectionnelle continue présentent globalement un comportement élastique linéaire sous sollicitation de traction uniaxiale suivant les axes de symétrie, et élastique endommageable pour les structures 3D sous compression uniaxiale suivant les axes de symétrie [Reymond 1984]. Mais le comportement devient non linéaire endommageable avec des déformations résiduelles lorsqu'il s'agit d'une préforme tissée.

Les C/C bidirectionnels sont endommagés au cours de leur élaboration. Cet endommagement se produit à deux niveaux [Falk 1993] :

- dans la matrice, où des fissures se forment à l'interface fibre-matrice en raison de la différence entre les coefficients de dilatation de ces deux constituants.
- au sein du fil, en raison de la porosité résultant du retrait matriciel lors des différentes phases d'infiltration (élaboration par voie liquide).

Ainsi, les contraintes matricielles dues à l'élaboration du composite sont plus ou moins relaxées par le développement de cet endommagement initial.

Les mécanismes d'endommagement se développant au sein d'une structure tissée de type satin de huit, sous sollicitation de traction uniaxiale suivant les axes de symétrie ont été déterminés [Yurgartis 1993]. Ils peuvent se classer en trois domaines successifs correspondant à des déformations croissantes :

- initialement des micro-fissures sont créées essentiellement dans les fils transverses.
- puis des fissures se développent dans les fils transverses de moyenne d'orientation orthogonale à la charge.
- Enfin le délaminage est amorcé entre les strates.

De même, une approche micro-macro du comportement d'un composite C/C a permis de caractériser les modes d'endommagement de la matrice lors d'un essai de traction uniaxiale **[Siron 1996]** :

- fissure intra fil ou de mode a.
- fissure inter fil ou de mode b.
- fissuration intra et inter fil ou de mode c.

Ces fissures apparaissent successivement à des états de déformation donnés (figure I.26).

L'influence de la texture fibreuse sur le comportement des matériaux constitués par des fibres ex-PAN et densifiés par voie liquide, mais dont l'architecture fibreuse varie, a été évaluée **[Neumeister 1996]**. Celle-ci est prédominante dans les mécanismes de rupture des composites C/C tissés. En effet, les sollicitations locales en flexion se développant dans les boucles de tissage (zone d'embuvage), sont responsables de la rupture des composites sollicités en traction uniaxiale **[Jortner 1992]**. Pour les composites à matrice CVI, l'influence du tissage sur le comportement à rupture des composites à également été mise en évidence **[Pollock 1990]**. Un angle d'embuvage plus important entraîne une diminution de la contrainte à rupture.

Le type de fibre utilisé dans le matériau composite **[Sato 1989]** ainsi que différents traitements de surface de celle-ci **[Manocha 1988]** influencent aussi le comportement mécanique des C/C.

I.3.2 Influence de la température sur le comportement mécanique.

1.3.2.1 Influence d'un traitement thermique.

Les matériaux C/C sont souvent amenés à subir un traitement thermique haute température (THT) avant leur utilisation. En effet, une haute température va modifier la structure de la matrice et améliorer fortement les propriétés thermiques du matériau.

Mais le traitement thermique modifie également le comportement mécanique. L'influence de la température du THT et la durée du THT ont été étudiées **[Rellick 1993]** sur le comportement en traction. L'allure des courbes ne varie pas en fonction du THT. De plus, il semble que la température du THT n'affecte que très faiblement le module du matériau (figure I.27). D'après les auteurs, l'augmentation du module provenant de la graphitisation

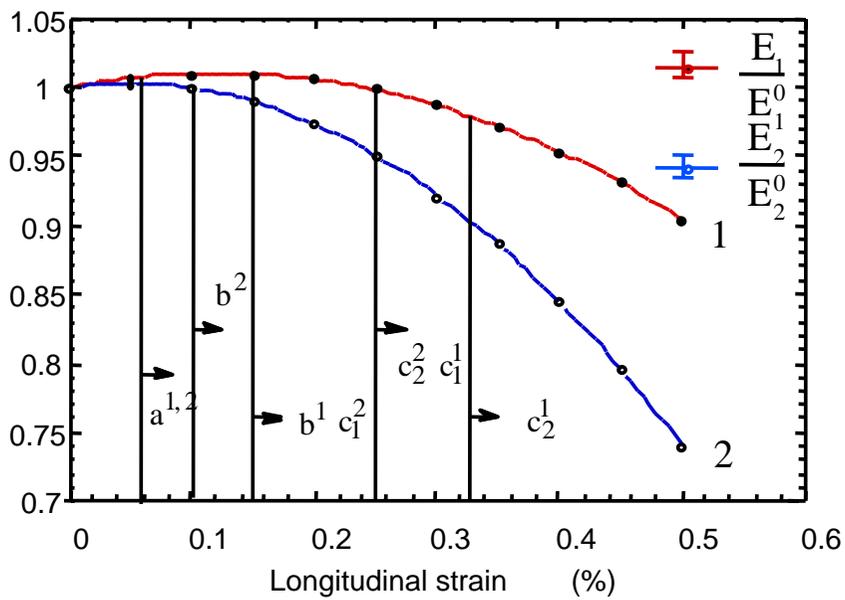


Figure 26 Endommagement et apparition des fissures de mode a, b et c en fonction de la déformation longitudinale [Siron 1996].

est compensée par un allongement des fils et un développement de l'ondulation. Par contre, les valeurs de contrainte et de déformation à rupture ont tendance à légèrement diminuer avec le THT.

Rellick n'a pourtant pas montré d'influence de la durée du traitement thermique alors que les modifications structurales de la matrice doivent être plus importantes après 12h que après 4h de traitement à 2200°C (figure I.28).

1.3.2.2 Influence de la température d'essai.

La température de l'essai mécanique joue aussi un rôle important sur le comportement mécanique du composite. Pour tous les C/C nD élaborés par voie liquide, testés en traction en température, quels que soient les types de fibres et de matrices utilisés, la contrainte à rupture du matériau augmente avec la température d'essai jusqu'à 2000°C puis diminue. Cette tendance ne dépend pas non plus de l'architecture fibreuse (figure I.29). De plus, la déformation à rupture augmente avec la température d'essai.

Par contre, les variations du module d'Young ne sont pas les mêmes suivant le matériau étudié : ce module augmente jusqu'à 1600°C puis diminue (figure I.30) **[Sato 1989]** **[Liangjie 1993]** dans certains cas mais diminue de façon monotone dans d'autres **[Takahashi 1995]** **[Tallaron 1996]**.

En outre, la température d'essai modifie de façon très nette les propriétés à rupture des composites C/C (figures I.31 et I.32)

Pour les matériaux C/C élaborés par CVI et à partir de fibres ex-PAN, plus proches du matériau étudié lors de cette présente étude, on constate que plus la température augmente, plus le comportement se linéarise jusqu'à 1000°C (figure I.33) pour ensuite reperdre leur linéarité après 2000°C **[Tallaron 1996]**.

De plus, on observe une augmentation monotone des valeurs des contraintes et des déformations à rupture en fonction de la température d'essai. Pourtant, sur une texture de matériau, A. Mauchin observe que cette augmentation des propriétés à rupture n'apparaît qu'à partir de la température d'essai de 1000°C **[Mauchin 1998]**. En outre, la température d'essai modifie également d'autres paramètres comme la déformation résiduelle ou la variable d'endommagement **[Mauchin 1998]**.

Figure I.27 Variation du module en traction (a)
 de la contrainte à rupture (b)
 de la déformation à rupture (c)
 d'un composite C/C selon la température et le
 temps du THT [Rellick 1993]

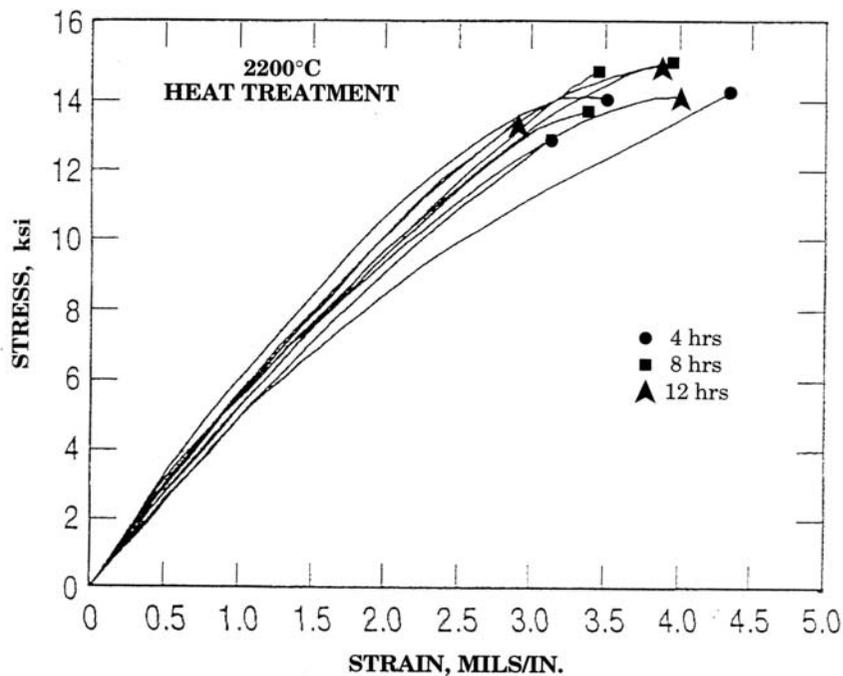
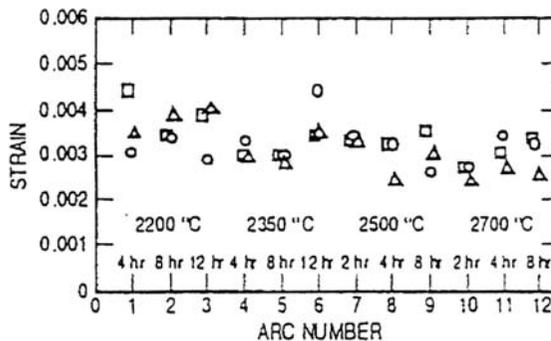
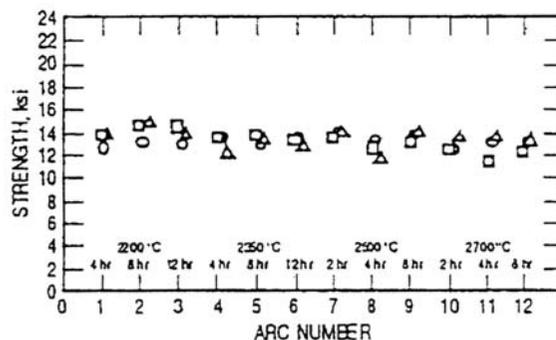
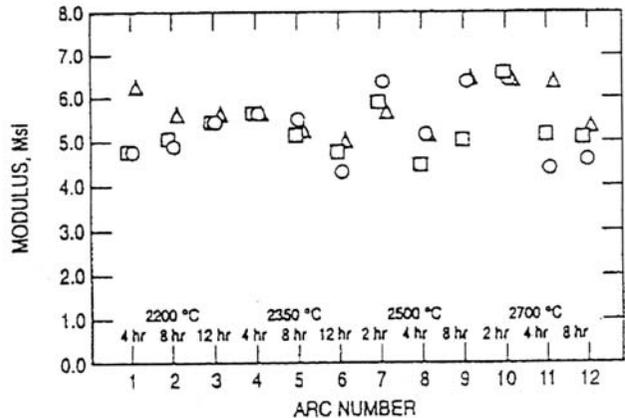


Figure I.28 Comportement en traction
 de C/C traités à 2200°C pendant des
 durées variables [Rellick 1993].

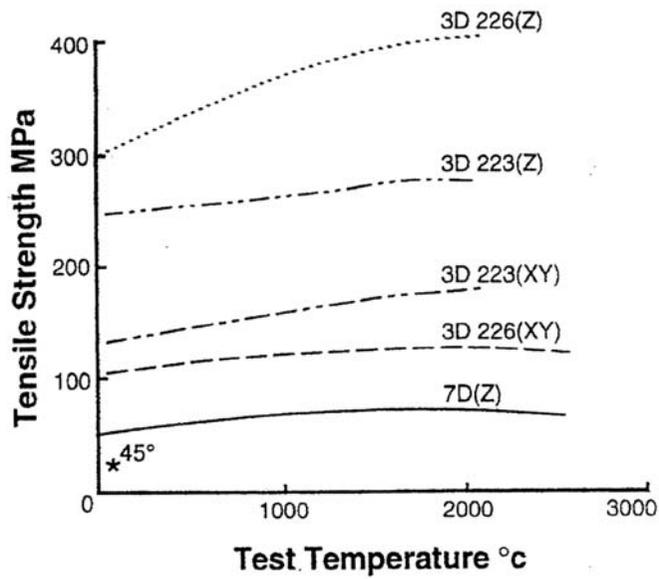


Figure I.29 Contrainte à rupture de composites C/C multidirectionnels en fonction de la température d'essai [Cunningham 1993]

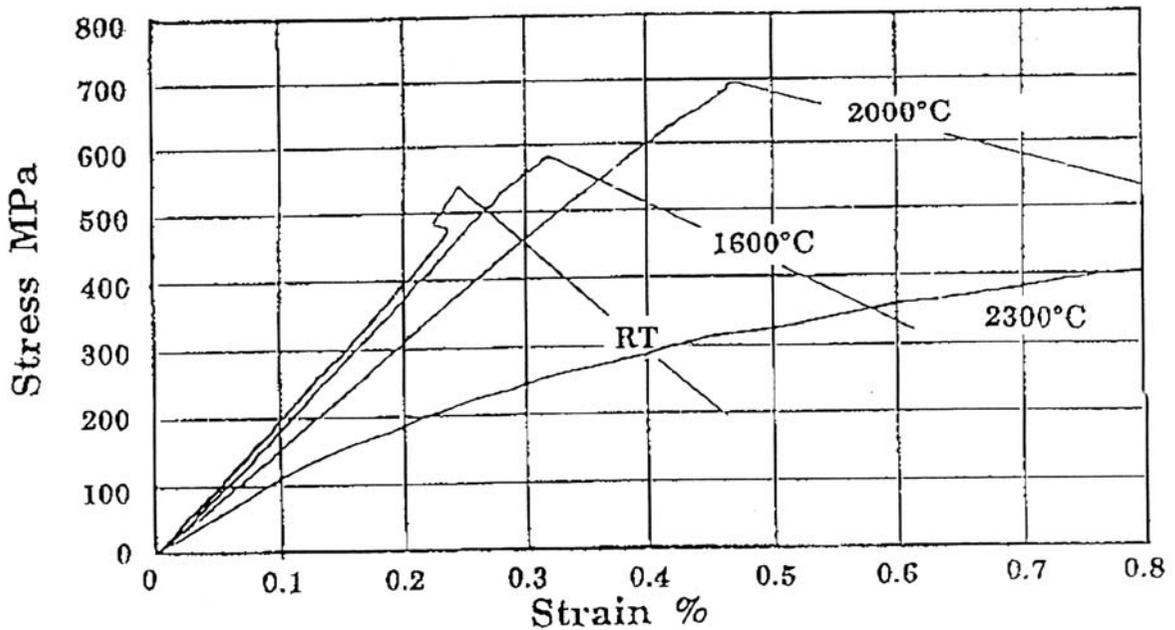


Figure I.30 Courbes de comportement en traction de C/C élaboré par voie liquide [Kiuchi 1995]

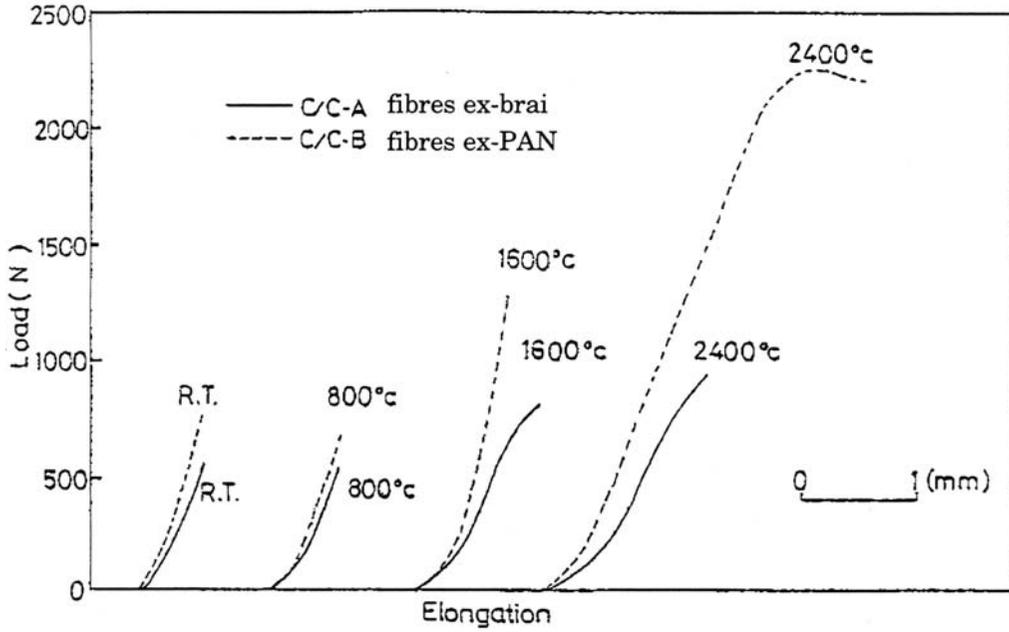


Figure I.31 Courbes force déplacement pour deux matériaux C/C à haute température [Sato 1989].

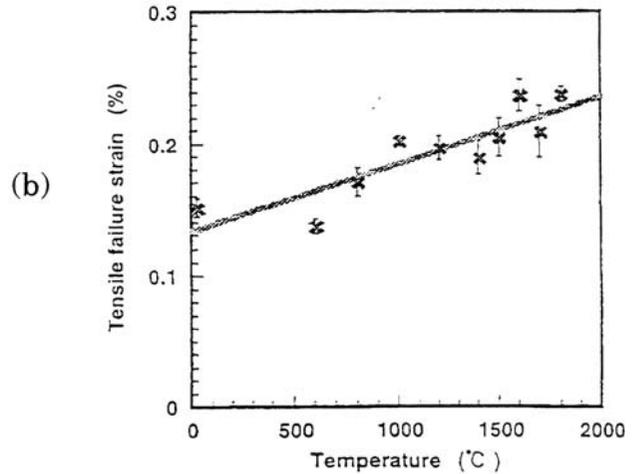
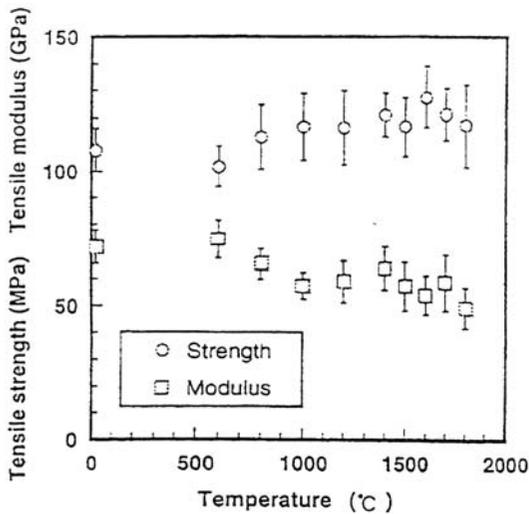


Figure I.32 Evolution en fonction de la température d'essai du module (a) et de la contrainte à rupture (b) d'un C/C 2.5D élaboré par voie liquide [Takahashi 1995].

Température d'essai	[Tallaron 1996] 60°x60°x60°		[SEP 1994] 0°x90°		[Mauchin 1998] 0°x90°			
	$\sigma_R/\sigma_{R20^\circ}$	$\varepsilon_R/\varepsilon_{R20^\circ}$	$\sigma_R/\sigma_{R20^\circ}$	$\varepsilon_R/\varepsilon_{R20^\circ}$	$\sigma_R/\sigma_{R20^\circ}$		$\varepsilon_R/\varepsilon_{R20^\circ}$	
					C/C1	C/C2	C/C1	C/C2
20°C	1	1	1	1	1	1	1	1
1000°C	1.23	1.22	1.35	0.76	1.52	0.9	1.04	0.55
1600°C	1.33	0.88	1.5	0.95	1.63	1.2	1.26	0.63
2000°C	X	X	1.58	1.54	1.79	1.45	1.70	1.05
2500°C	X	X	X	X	2.36	X	5.31	X
2750°C	X	X	0.82	2.85	X	X	X	X

Tableau I.2 Influence de la température d'essai des C/C 2.5D, fibre ex-PAN, matrice I-CVI.

Pour expliquer les variations de comportement sur les matériaux, la relaxation dans les matériaux des contraintes résiduelles créées lors de l'élaboration, a été avancée. Les modifications du comportement selon la température d'essai sont le plus souvent expliquées par : - la modification de l'interface, qui se rigidifie, et permet un rechargement de la matrice [Tallaron 1996] [Cornes 1989].

- les modifications des caractéristiques mécaniques des constituants.
- l'effet des contraintes résiduelles d'origine thermique.

Enfin, un 'fluage' ou plutôt une visco-plasticité des C/C semble apparaître à partir de 2000°C pour les composites élaborés par voie liquide [Kiuchi 1995] ainsi que pour les composites densifiés par CVI (figure I.34).

I.4 - L'interface fibre/matrice dans les Carbone/Carbone.

L'interface fibre/matrice joue un rôle essentiel dans tous les matériaux composites et donc dans les carbone/carbone. En effet, c'est elle qui va permettre un transfert de charge

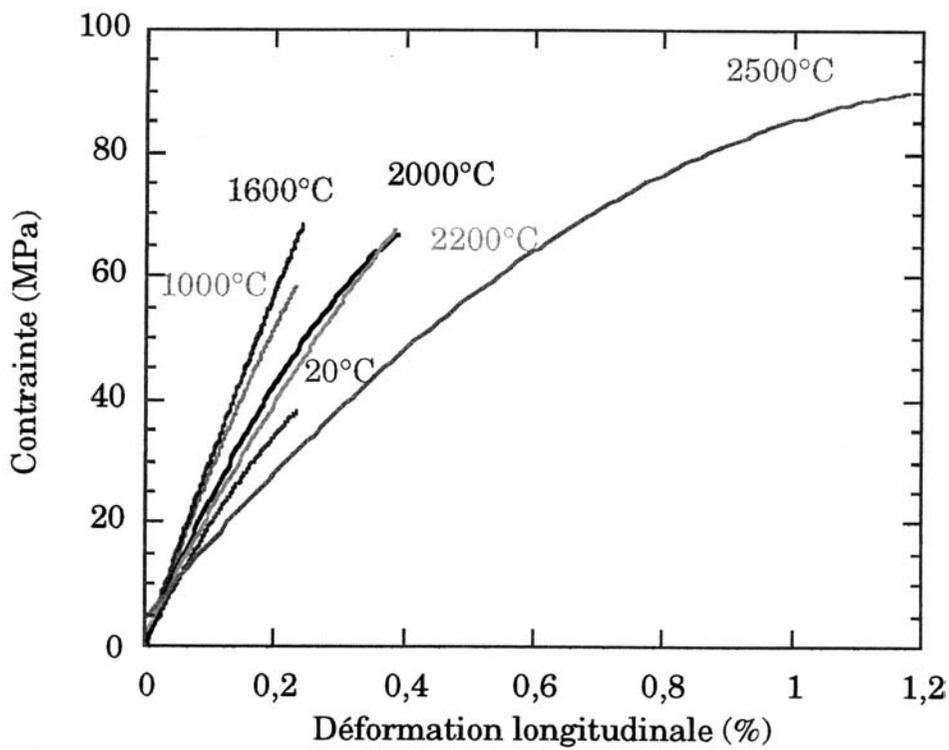


Figure I.33 Courbes contrainte déformation d'un C/C élaboré par CVI ayant subi un THT 2200°C en fonction de la température d'essai [Mauchin 1998]

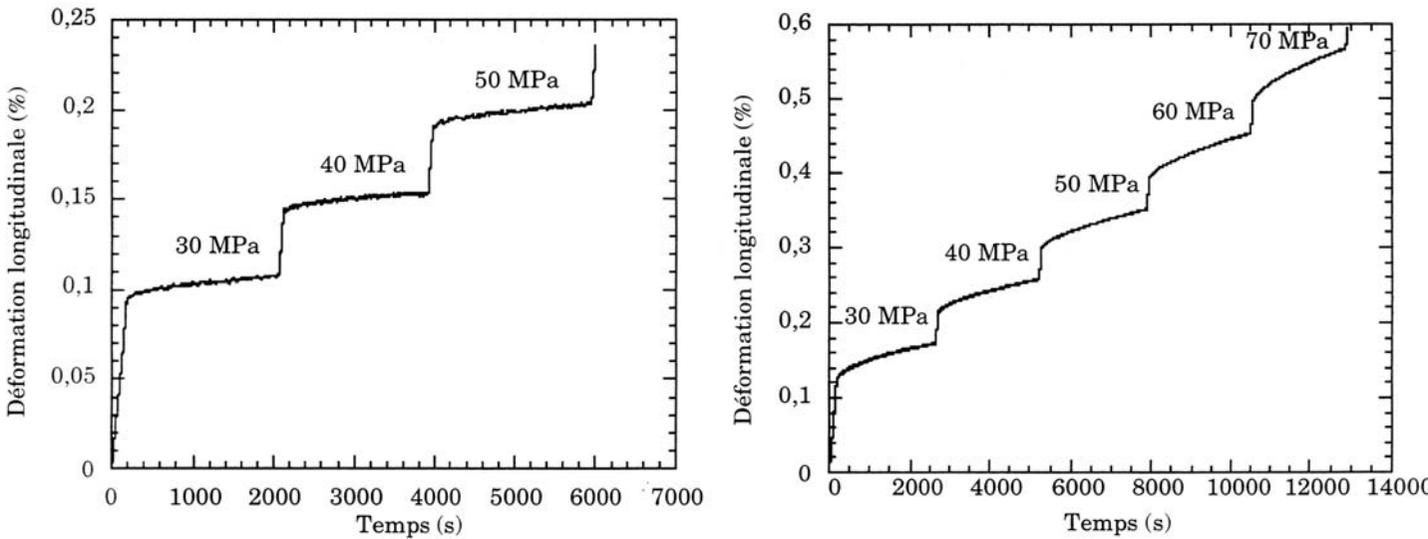


Figure I.34 Comportement en fluage à 1600°C et 2000°C d'un C/C élaboré par CVI [Mauchin 1998].

efficace entre la fibre et la matrice. La maîtrise de l'interphase va modifier les propriétés mécaniques des matériaux en les optimisant selon l'application.

En outre, lors de l'oxydation des carbone/carbone, la diffusion de l'oxygène se fait préférentiellement à l'interface fibre/matrice. Le contrôle et l'inhibition de l'oxydation, qui est l'un des points faibles dans ce type de composites, passent aussi par la maîtrise de la liaison fibre-matrice.

Par conséquent, de nombreux travaux ont été réalisés sur les interfaces fibres matrices de matériaux carbone/carbone.

I.4.1 Les protections contre l'oxydation liées aux interfaces.

L'oxydation du carbone, qui intervient dès 450°C, est un des facteurs limitants des composites carbone/carbone. Pour lutter contre ces phénomènes, une des solutions les plus répandues est de créer un film de protection (coating) du matériau lui-même par une céramique moins sensible à l'oxydation que le carbone [Zhu 2000]. Cette technique a été utilisée notamment pour protéger le nez des navettes spatiales américaines en carbone/carbone par un dépôt de carbure de silicium. Mais l'existence d'une différence de coefficient de dilatation thermique entre le revêtement et le composite conduit à une fissuration du film protecteur [Wen-Jun 1996]. L'oxygène diffuse alors dans les fissures et provoque l'oxydation.

Une autre approche a donc été proposée : la réalisation d'une protection interne par le dépôt d'une interphase sur la fibre de carbone d'une céramique ayant une bonne résistance à l'oxydation. Des dépôts à base de silicium ont été proposés pour la protection anti-oxydation des carbone/carbone : ainsi la silice, SiO_2 , [Dallies 1990], et le carbure de silicium [Labruquère 1998] ont été étudiés. La silice forme une barrière limitant très fortement la diffusion de l'oxygène et par conséquent l'oxydation. Mais une fois franchie, elle développe une oxydation activée du carbone avec une cinétique élevée.

De meilleurs résultats ont été obtenus avec des interphases à base de bore permettant ainsi la formation d'un verre B_2O_3 . Pourtant, l'oxyde de bore présente l'inconvénient d'être sensible à l'humidité de l'air. C'est pour cela que des études ont amené au dépôt d'interphases de B_4C et de SiC offrant une protection à l'oxydation par la création d'un verre borosilicaté qui a une meilleure résistance à l'humidité [Piquero 1995]. En outre, les procédés de protection par des interphases multicouches (B_4C ou SiBC + SiC) permettent d'obtenir un matériau auto-cicatrisant efficace lorsque le matériau est soumis à des efforts mécaniques sous atmosphère oxydante [Van-Den-Bulcke 1996]. Le verre borosilicaté formé par l'oxydation des couches de Si-B-C et SiC va migrer par capillarité dans le composite et boucher les fissures ouvertes par la sollicitation mécanique.

Certains composites C/C à interphases (SiC, Si-B-C et B-C) ont fait l'objet de caractérisations mécaniques afin de connaître l'influence de ces interphases sur le comportement mécanique d'un matériau C/C 3D [Labruquère 1998]. Les différents dépôts n'améliorent, ni ne modifient les mécaniques des matériaux composites étudiés (figure I.35). Après traction à l'ambiante, les valeurs de déformation, de contrainte à rupture, et du module d'Young, sont sensiblement égales. Seule l'interphase de B-C permet une nette augmentation de la contrainte à rupture, et une chute de la déformation à rupture. Cette interphase crée une interface très faible entre la fibre et la matrice et le transfert d'effort ne se faisant plus, provoque un fort déchaussement des fibres après rupture.

I.4.2 Influences de l'interface fibre-matrice sur les propriétés mécaniques.

I.4.2.1 Comportement mécanique des composites et rôle de l'interface fibre/matrice.

Lors d'une sollicitation mécanique, lorsque la déformation à rupture du constituant le plus fragile est atteinte, la première fissure apparaît au sein de ce constituant. Si cette première rupture ne conduit pas immédiatement à la rupture globale du matériau (surcharge de l'autre constituant), il y a rupture multiple dans le constituant au sein duquel s'est amorcée la rupture. Les conditions de multifissuration, au sein d'un composite unidirectionnel, sont illustrées par les courbes en trait plein de la figure I.36, selon que la matrice est plus ou moins fragile que les fibres [Quenisset 1988]. Les comportements mécaniques de différents types de matériaux composites unidirectionnels, sollicités en traction et ayant un V_f amenant à la rupture multiple, sont représentés schématiquement à la figure I.37. Ils peuvent se subdiviser en deux groupes :

les **composites inverses** avec $\varepsilon_{R,m} < \varepsilon_{R,f}$

les **composites réguliers** avec $\varepsilon_{R,m} > \varepsilon_{R,f}$

Les valeurs critiques de fraction volumique de fibres (V_{fmin} , V_{fmax}) déduites des courbes de la figure I.36 et conduisant à la distinction, rupture unique ou multiple, ne tiennent pas compte des effets d'entaille liés à la rupture du constituant le plus fragile. Ceux-ci sont susceptibles de diminuer le niveau de contrainte à rupture de l'autre constituant, et donc de modifier les valeurs de taux de fibre critique (courbes en pointillé de la figure I.36 auxquelles sont associés des taux critiques différents : V'_{fmin} et V'_{fmax})

Par ailleurs, des mécanismes de dissipation d'énergie, tels que la décohésion à l'interface fibre matrice et/ou le glissement avec frottement lorsque la fissure arrive à l'interface, rendent possible, par exemple, la multifissuration de la matrice pour des $V_f < V'_{fmin}$. Dans ce cas, la comparaison entre l'énergie, pouvant être dissipée à l'interface et l'énergie de rupture de la

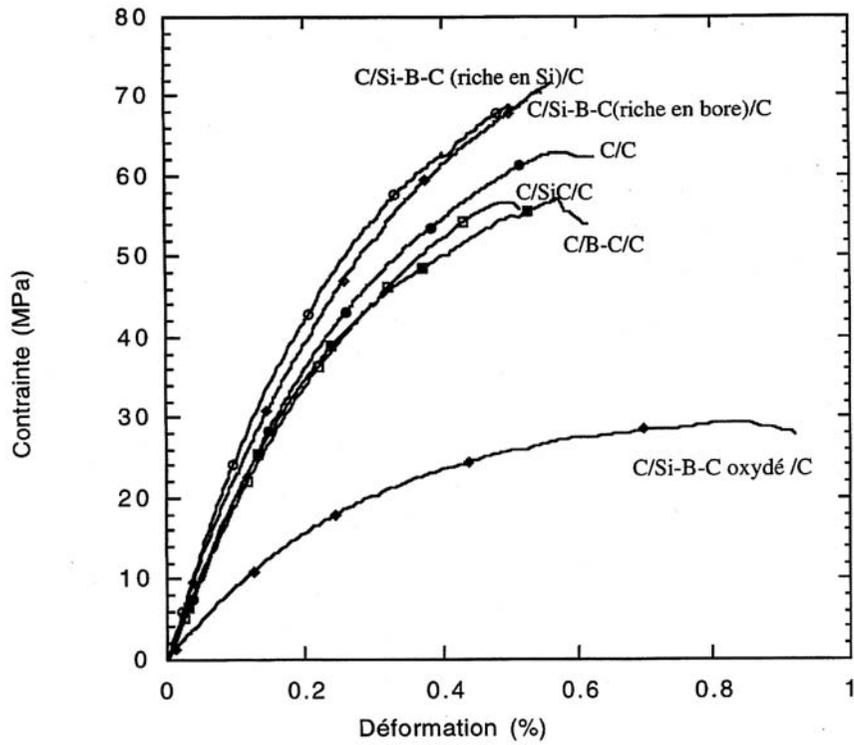
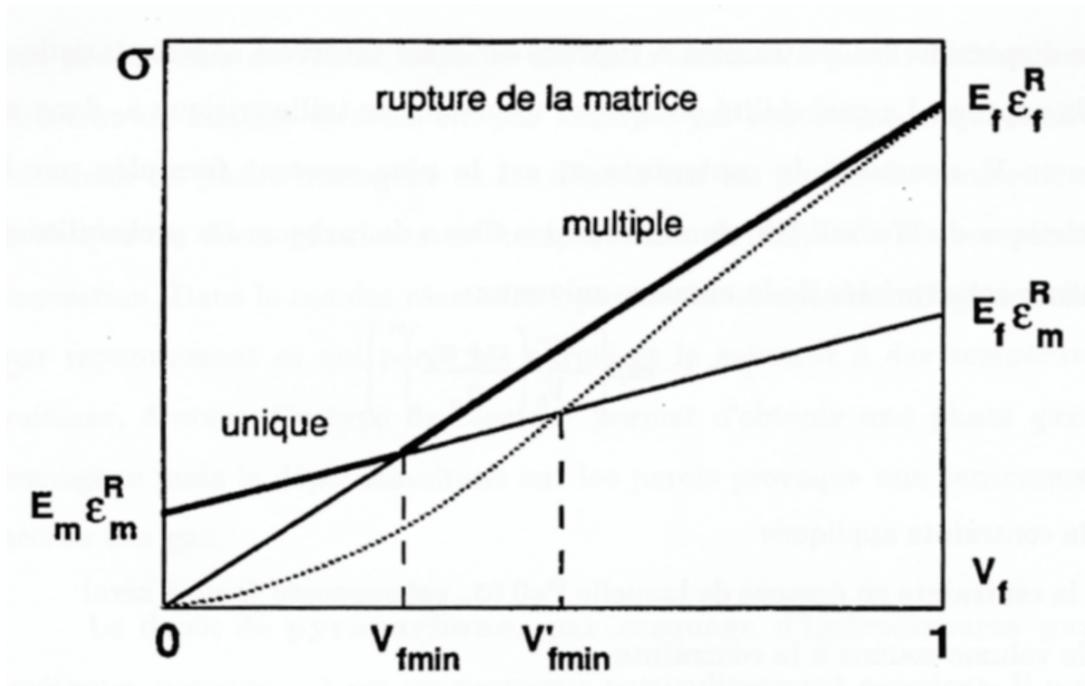
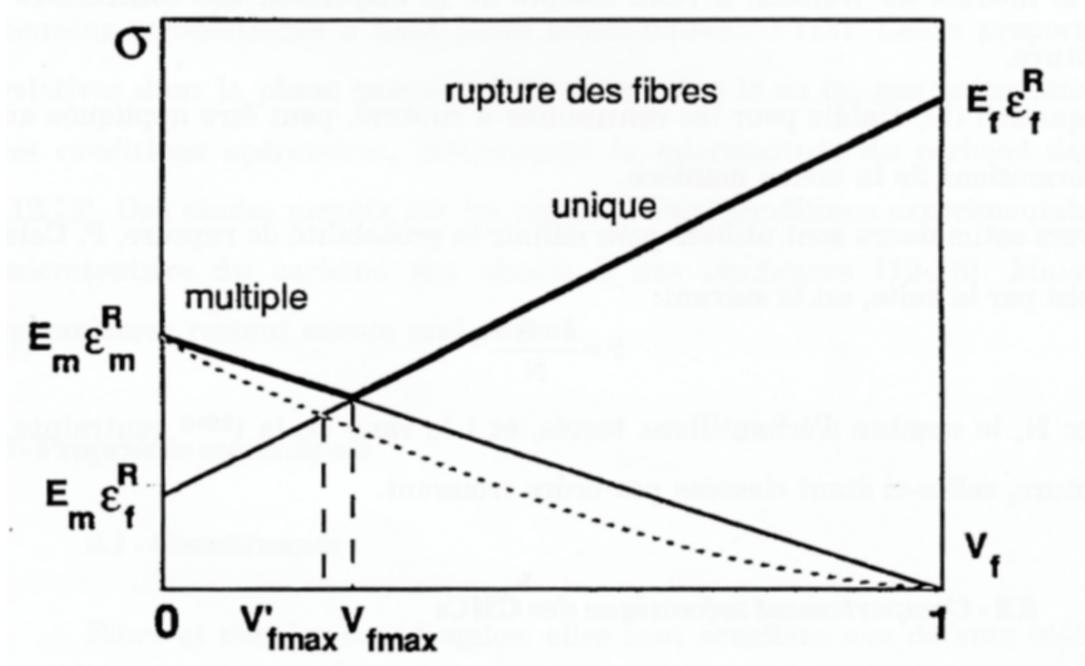


Figure I.35 Comportement en traction de C/C 2.5D élaboré par CVI avec différentes interfaces fibre matrice [Labruquère 1998].

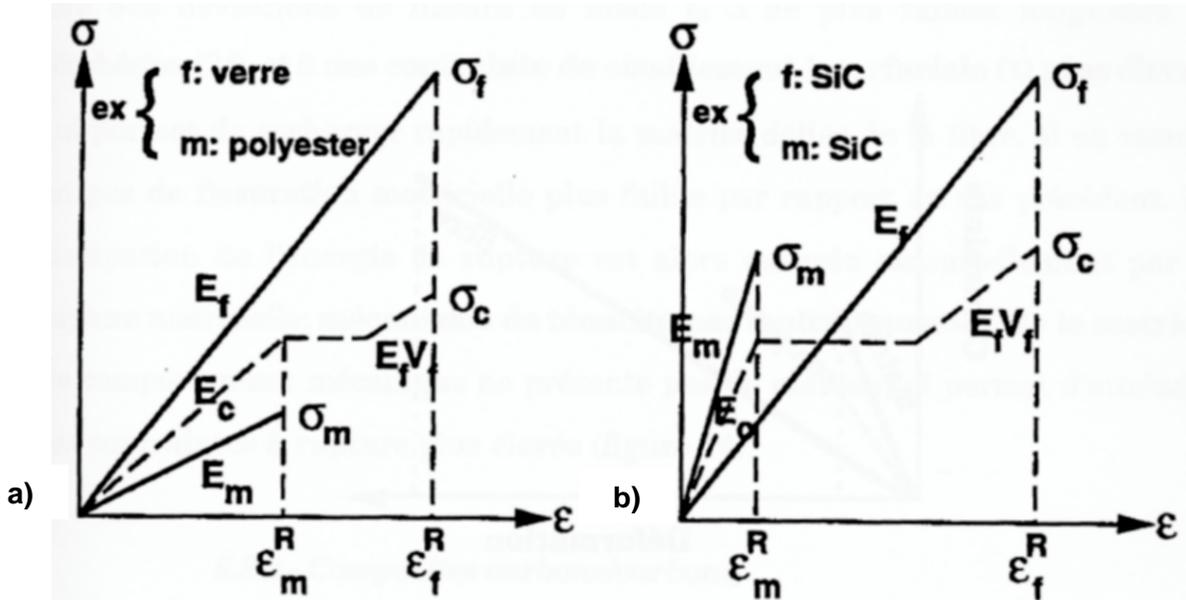


$$\epsilon_{R,m} < \epsilon_{R,f}$$

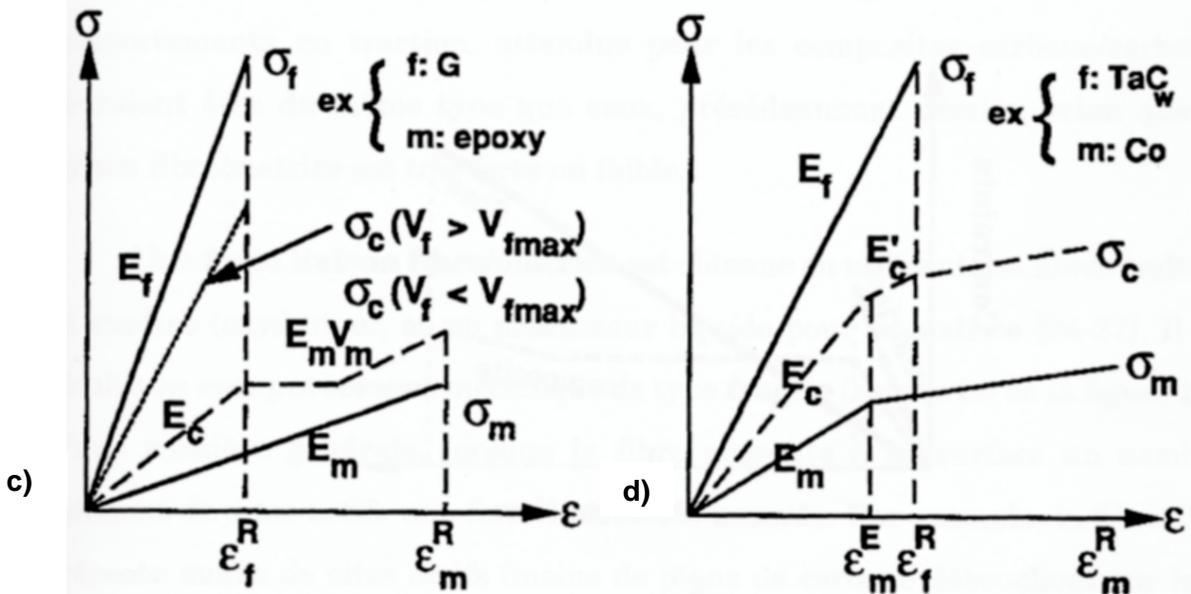


$$\epsilon_{R,m} > \epsilon_{R,f}$$

Figure I.36 représentation schématique des conditions de rupture unique ou multiple dans les composites unidirectionnels fragile-fragile [Quenisset 1988].



subdivision de la matrice ($V_f > V_{fmin}$)



subdivision des fibres ($V_f < V_{fmax}$)

Figure I.37 représentation schématique du comportement endommageable de matériaux composites unidirectionnels [Quenisset 1988].

a) et b) $\epsilon_{R,m} < \epsilon_{R,f}$; c) et d) $\epsilon_{R,m} > \epsilon_{R,f}$

la fibre permet de prévoir s'il y aura rupture de la fibre, donc du composite, ou décohésion interfaciale [**Outwater 1969**].

On conçoit donc l'intérêt d'affaiblir la liaison interfaciale afin de disposer d'un domaine d'endommagement dans le comportement du composite (augmentation du travail de rupture du composite).

Les mécanismes de dissipation d'énergie à l'échelle de la micromécanique, dans le cas d'une matrice plus fragile que la fibre sont les suivants :

- la fissuration matricielle.
- la décohésion fibre/matrice.
- le pontage par les fibres, et la résistance par frottement des fibres intactes.
- la rupture de fibre en arrière du front de fissure.
- l'extraction de fibre en arrière du front de fissure, après rupture de la fibre.

Dans le cas des carbone/carbone, la matrice est plus fragile et moins rigide que le renfort. Le rapport des modules est inversé en comparaison à d'autres composites comme les SiC/SiC. Ce sont les fibres qui contrôlent la rigidité du matériau. Les comportements en traction, attendus pour les matériaux carbone/carbone, devraient être du même type que ceux, précédemment décrits, selon que la liaison fibre/matrice soit forte ou faible.

I.4.2.2 Les carbone/carbone obtenus par voie liquide.

L'interface fibre/matrice joue un rôle très important sur les propriétés mécaniques des matériaux composites en particulier dans le cas du carbone/carbone. En effet, une interface forte va amener un comportement fragile du matériau alors qu'une interface faible permet une décohésion et un glissement fibre/matrice qui introduit une non linéarité dans les courbes contrainte-déformation. Mais cette interface faible engendre une perte de transfert de charge entre la fibre et la matrice et par conséquent une diminution des capacités mécaniques d'un tel matériau.

De nombreuses études ont été menées sur les interfaces dans les composites carbone/résine. Pour ces matériaux, la matrice a un comportement plastique. Une interface forte est donc souhaitable afin d'exploiter au maximum les capacités mécaniques du renfort et de la matrice. Un des moyens les plus courants pour augmenter la force de la liaison interfaciale dans ce type de composite est de traiter en surface les fibres de carbone afin de multiplier les possibilités d'accrochage chimique et physique [**Huttner 1980**]. Ceci a permis d'utiliser à 90-95% la contrainte des fibres de carbone dans ces composites, contrairement aux composites carbone/carbone où l'on n'atteint que 20-50% des possibilités mécaniques calculées par la loi des mélanges.

Des efforts ont été réalisés afin de tenter de retrouver toutes les capacités mécaniques espérées pour de tels matériaux. Pour les carbone/carbone, le problème n'est plus le même puisque la fibre et la matrice ont des comportements fragiles. Une interface faible est donc souhaitable afin de ne pas avoir de rupture catastrophique mais plutôt un comportement tenace par décohésion et par frottement à l'interface.

En effet, l'augmentation de la force de la liaison interfaciale par traitement de surface des fibres de carbones n'a pas permis une amélioration des propriétés **[Manocha 1988]**. Ces traitements, réalisés sur des fibres ex-PAN, améliorent l'accrochage de la matrice et assurent un meilleur transfert de charge. En revanche, les composites conservent un comportement fragile et de faibles valeurs de contrainte en flexion. Par contre, si les matériaux sont graphitisés à des températures supérieures à 2400°C, la différence de coefficient de dilatation entre les constituants provoque une perte de toutes les liaisons interfaciales **[Domnanovich 1996]** et de tout transfert de charge. Par conséquent, la rupture se fait avec une forte décohésion fibre/matrice amenant à des contraintes à rupture faibles. Au contraire, les composites densifiés à partir de fibres traitées conservent une liaison interfaciale, et donc un transfert de charge vers la matrice. Les propriétés en flexion augmentent alors pour les composites ayant des fibres préoxydées. (figure I.38).

D'autres recherches se sont portées sur l'affaiblissement de la liaison afin de provoquer les décohésions de la matrice lors de la mise en charge. Ces mécanismes vont permettre une augmentation de la ténacité des C/C. En revanche, si la liaison est trop faible, les contraintes à rupture resteront faibles du fait d'un transfert de charge quasiment nul.

Le moyen le plus utilisé est le traitement thermique qui va induire des changements dans la matrice (retrait, réorientation des plans parallèlement à la surface de la fibre) **[Zaldivar 1993] [Takano 1993]**. Pourtant, des travaux réalisés sur des fibres ex-brai sans traitement de surface, ont montré une augmentation de la contrainte de cisaillement interfaciale (tests de «pull-out») avec la graphitisation d'une matrice issue d'une résine furanique **[Fujita 1999]**.

Une autre alternative possible est l'oxydation des composites **[Ahearn 1996]**. Comme on l'a vu au paragraphe précédent, celle-ci se fait préférentiellement aux interfaces fibre/matrice, et va donc affaiblir les liaisons interfaciales.

Un dernier moyen de modifier l'interface est le dépôt entre la fibre et la matrice d'une interphase thermiquement stable qui pourra réduire les interactions et les contraintes thermiques par un coefficient de dilatation proche de celui de la fibre. Un dépôt de TiO₂ par sol-gel a été réalisé comme interphase dans un carbone/carbone 2D à base de fibres ex-

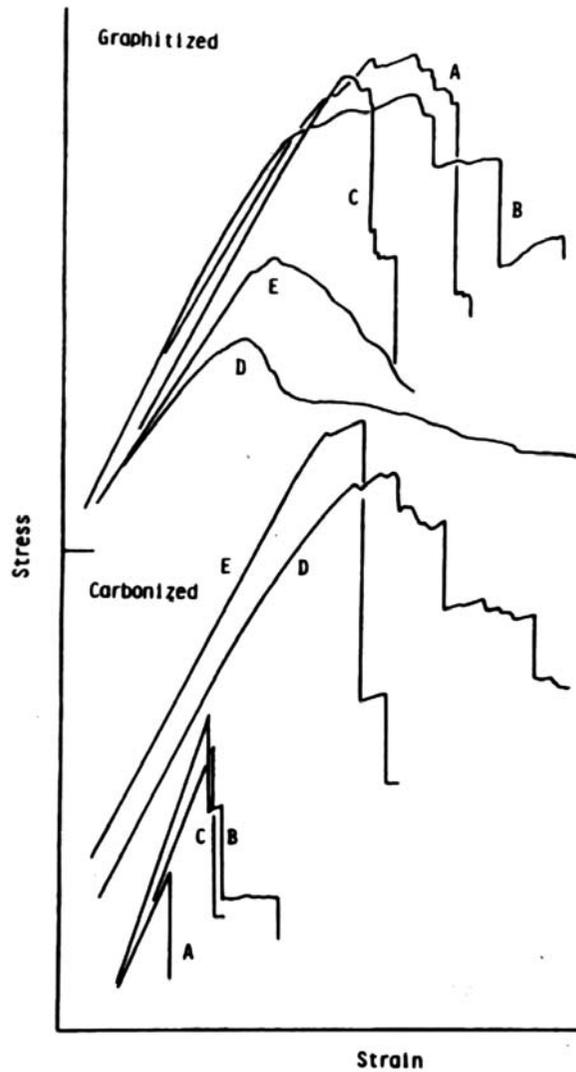


Figure I.38 Comparaison des propriétés mécaniques de composites C/C élaborés par voie liquide à partir de fibre avec (A,B et C) sans (E et D) traitement de surface après carbonisation ($T < 1600^{\circ}\text{C}$) et graphitisation ($T > 2400^{\circ}\text{C}$) [Manocha 1989].

PAN T-300 par voie liquide pour connaître son influence sur les propriétés en flexion **[Dhakate 2000]**. Les effets de l'interphase ne se font sentir qu'après la carbonisation de la matrice phénolique, où une interphase de 150 nm de TiO_2 fait progresser le module en flexion de 90 GPa à 110 GPa et la contrainte à rupture de 150 MPa à 250 MPa. En revanche, quand l'épaisseur de TiO_2 est portée à 225 nm, on ne retrouve pas cet effet interphase, avec en outre, une chute du module en flexion à 50 GPa.

Le carbone pyrolytique présente de nombreuses micro-textures. On peut supposer que, dans un carbone/carbone, un coke de structure différente de celle de la matrice peut jouer le rôle d'une interphase compliant qui limiterait la préfissuration du matériau due aux contraintes thermiques. C'est ce qui a été étudié dans un composite carbone/carbone 2D obtenu par imprégnation/pyrolyse d'une résine phénol-formaldéhyde **[Tzeng 1999]**. Différentes épaisseurs d'interphase ex-brai ont été préalablement déposées sur le renfort composé de fibres ex-PAN. Des essais de flexion ont ensuite été réalisés après une carbonisation à 1000°C. Les auteurs ont montré que la liaison fibre/matrice variait, d'une liaison forte avec rupture fragile du composite sans interphase à une liaison faible lors de la présence de l'interphase. Une épaisseur d'interphase faible (obtenue avec une concentration de brai de 0.15mg/l dans du toluène lors de son élaboration) semble le plus optimiser les propriétés mécaniques du composite.

De même, une interphase de pyrocarbone obtenue par CVI sur des C/C unidirectionnels réalisés par imprégnation-pyrolyse d'une résine phénolique a permis d'améliorer les propriétés mécaniques toujours obtenues par flexion des matériaux composites carbone/carbone **[Monthieux 1999]**.

1.4.2.3 Les carbone/carbone obtenus par voie gazeuse.

Pour les matrices obtenues par voie gazeuse, la liaison interfaciale dépend directement de la microstructure du pyrocarbone au contact de la fibre de carbone **[Kimura 1981]**. Un pyrocarbone isotrope adhère aux fibres, et une structure de matrice isotrope+Laminaire Rugueux donne une rupture fragile, alors que matrice LaminaireLisse+LaminaireRugueux engendre une délamination parallèlement aux fibres. Ainsi, des modifications dans les conditions de dépôt, telles la concentration en propane, font varier la texture du dépôt et donc la force de la liaison interfaciale **[Oh 1989]**.

Mais la texture du carbone pyrolytique au contact de la fibre n'est pas toujours la même que celle de la matrice. Un dépôt réalisé sur deux types de fibre ex-PAN (une fibre haut module T-50, et une fibre haute résistance T-300) comporte une structure plus organisée sur les premières couches que dans le reste de la matrice **[Rong Shi 1998]**. En

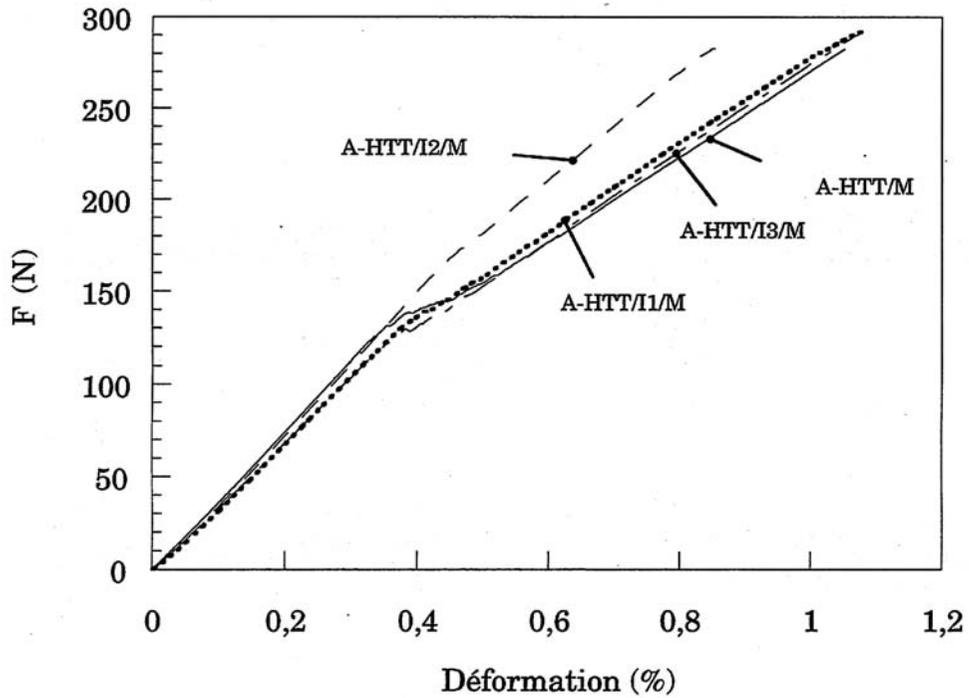


Figure I.39 Courbe force-déplacement en traction de minicomposites de CC avec différentes interfaces fibre matrice [Trouvat 1996]

outre, plus la surface de la fibre est organisée, plus cette zone interfaciale est ordonnée et épaisse. De même, une différence de structure de dépôt sur les premières couches a été observée sur des composites C-C/SiC obtenus par F-CVI [Appiah 2000]. Dans ce cas là, cette interphase a une anisotropie plus faible que dans le reste du dépôt.

L'influence sur les propriétés mécaniques de matériaux carbone/carbone modèles (microcomposites et minicomposites), d'une interphase de carbone pyrolytique peu organisé, déposée par I-CVI, a été déterminée par des essais de traction et des calculs de contrainte de cisaillement interfacial [Trouvat 1996]. Il a été montré que ce type d'interphase permet de conserver les propriétés mécaniques d'une fibre de carbone après un traitement haute température à l'intérieur d'un microcomposite et donc de "cicatriser" les défauts engendrés par le traitement haute température sur la fibre. En outre, une interphase de pyrocarbone de texture plus désordonnée que la matrice a permis, sur minicomposite, d'obtenir un comportement mécanique différent avec une déviation de la fissure à l'interface matrice/interphase et une contrainte de cisaillement interfacial associée plus élevée. Dans ce cas, la courbe contrainte/déformation ne présente pas, comme dans le cas référence sans interphase, un domaine accidenté mais seulement un changement de pente. La matrice reste donc chargée jusqu'à la rupture (Figure I.39).

I.5 – Conclusion sur la recherche bibliographique, et objectifs de l'étude.

L'interface fibre/matrice joue un rôle déterminant, que ce soit sur le comportement vis à vis de l'oxydation ou de la mécanique tant pour les composites à matrice céramique, que pour les carbone/carbone.

Mais au contraire des composites inverses, de type SiC/SiC, où le module de la matrice SiC (CVI) est plus élevé que celui des fibres (Nicalon), le rôle d'une interphase ne sera pas aussi crucial pour les carbone/carbone puisque dans ce cas c'est la fibre qui contrôle le comportement.

Le mode d'élaboration (C.V.I.) et la structure lamellaire de la matrice de pyrocarbone qui nous intéresse, vont engendrer des décohésions fibre/matrice qui ne permettent pas d'obtenir des propriétés mécaniques aussi élevées que laisseraient supposer les valeurs de celles des fibres de carbone. Le rôle de l'interphase sera donc cohésif afin de permettre de reconstruire ou de maintenir une liaison suffisamment forte, malgré les contraintes

résiduelles d'origine thermique dont ces liaisons sont la cible lors de l'élaboration du composite. Mais cette liaison ne doit pas être trop forte afin d'autoriser les déchaussements et les glissements des fibres pendant les sollicitations et d'éviter ainsi une rupture précoce du composite.

En outre, la grande diversité de pyrocarbone laisse envisager que le dépôt d'une interphase de pyrocarbone de microstructure contrôlée peut être un moyen original de contrôler cette zone interfaciale différent de ceux habituellement utilisés dans ce domaine (traitement de surface des fibres, traitement thermique ou oxydation contrôlée).

Ces hypothèses ont été vérifiées par B.Trouvat sur des composites modèles. Le dépôt d'une interphase de pyrocarbone de type laminaire lisse dans un minicomposite C/C a permis de modifier son comportement mécanique et d'obtenir une multifissuration matricielle.

Ce travail avait pour objectif de retrouver ce comportement antérieurement observé sur des composites modèles, sur des composites réels, 3D tissés aiguilletés, afin d'en améliorer leurs propriétés mécaniques.

Dans une première partie, l'élaboration des différentes interphases de pyrocarbone sera exposée. Les conditions de dépôt pour obtenir une interphase de structure donnée de façon homogène sur toute une préforme fibreuse. La caractérisation par microscopie électronique montrera les différences structurales apportées par les interphases sur le composite.

Dans une seconde partie, différentes sollicitations à température ambiante seront étudiées afin de caractériser le comportement mécanique des composites de carbone/carbone ainsi élaborés. Les comportements de composites sans interphase seront comparés à ceux de composites dont la liaison fibre/matrice a été modifiée par la présence d'une interphase. Les deux modes de sollicitation étudiés sont la traction uniaxiale et la compression uniaxiale. L'influence d'un traitement thermique à haute température sur la liaison interfaciale fibre/matrice sera explicitée.

Enfin, un quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la température d'essai sur le comportement en traction uniaxiale des composites carbone/carbone. Deux température d'essais sont étudiées : 1000°C, correspondant à une température voisine de celle de l'élaboration du composite, et 1800°C, température supérieure à celle de stabilisation thermique des fibres de carbone. L'importance de la liaison fibre/matrice sur les comportements en température sera mise en évidence ainsi que celle de la présence d'une interphase de pyrocarbone.

CHAPITRE II

ELABORATION DES MATERIAUX

II - Elaboration des matériaux.

II.1 - Introduction.

L'étude consiste à évaluer l'influence de l'interface fibre/matrice sur les propriétés mécaniques d'un matériau composite C/C 3D. Pour cela, une interphase de pyrocarbone choisie de type laminaire lisse est déposée à la surface des fibres avant la densification (par I-CVI) par une matrice de type laminaire rugueux. En effet, la présence d'une interphase modifie les conditions locales de transfert d'effort entre le renfort et la matrice. Afin de contrôler la microstructure et l'épaisseur des interphases, celles-ci sont elles aussi élaborées par I-CVI, cette technique étant la plus adaptée pour déposer des couches minces, les épaisseurs les plus fines étant de l'ordre 100 nm.

Mais les conditions d'élaboration doivent être mises au point pour obtenir une microstructure et une épaisseur donnée d'interphase de façon homogène sur les préformes de fibre de carbone. De plus, il est nécessaire de caractériser ces faibles dépôts, ce qui, étant donné leur dimension ne peut se faire que par microscopie électronique en transmission (M.E.T.).

Dans une première partie, les caractérisations structurales, thermiques et mécaniques des différents constituants seront présentées. Ensuite les conditions opératoires de dépôt de chaque interphase donnant des dépôts homogènes en nature et en épaisseur sont décrites, les dépôts étant caractérisés en microscopie optique (Ae) et par pycnomètre hélium. Enfin, une fois les interphases réalisées, celles-ci seront caractérisées par M.E.T. pour confirmer l'épaisseur de dépôt et la microstructure par diffraction électronique confirmant à la fois les épaisseurs attendues et leur microstructure de type laminaire lisse.

II.2 - Nature et caractérisation du matériau référence.

II.2.1 La fibre HTA.

Les matériaux carbone/carbone considérés dans de cette étude, ont été élaborés à partir de **fibres HTA**. Cette fibre fait partie des fibres de carbone ex-PAN Haute Résistance, ayant subi un traitement de carbonisation à 1600°C.

II.2.1.1 Etude structurale de la fibre HTA.

L'observation en microscopie électronique à balayage donne une idée assez précise de la forme de la section droite de cette fibre ainsi que de son diamètre (figure II.1). Celui-ci est de 6-7 μm selon la fibre considérée, et sa section est circulaire.

Une caractérisation en microscopie électronique en transmission (figure II.2) montre bien la structure isotrope de ce type de fibre de carbone (figure I.4). Les plans de graphène sont regroupés en petites unités structurées, n'ayant pas d'ordre entre elles. On obtient donc en diffraction électronique un anneau de diffraction autour de la tache centrale sans orientation privilégiée.

Bien qu'elle soit composée de plans de graphène possédant une organisation au premier ordre, la structure de la fibre HTA reste globalement isotrope et donc non graphitisable. La figure de diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS) ne varie pas malgré un traitement thermique à 2200°C (figure II.3).

Ceci est confirmé par une étude aux rayons X de la fibre. En effet, la distance interréticulaire d_{002} est de **347,2 pm** ce qui supérieur à la valeur obtenue pour du graphite monocristallin ($d_{002} = 335,7 \text{ pm}$). De plus, la mesure du L_c donne une valeur de **2,2 nm** soit un empilement moyen selon l'axe c des domaines cohérents de 6 plans de graphène. La fibre de carbone HTA est donc bien composée d'unités structurales de petites tailles sans ordre entre elles d'où l'isotropie observée en DEAS.

Un traitement thermique à 2200°C permet d'améliorer l'organisation structurale des plans de graphène par l'élimination de défauts de structure (hétéroatomes, lacunes) [Oberlin 1984]. La distance interréticulaire diminue, $d_{002} = 343,1 \text{ pm}$, et la taille des domaines cohérents dans l'axe c augmente, $L_c = 5.3 \text{ nm}$, soit 15 plans de graphène. Pourtant, une observation en DEAS ne montre pas d'amélioration de l'anisotropie de la fibre HTA malgré le traitement thermique.

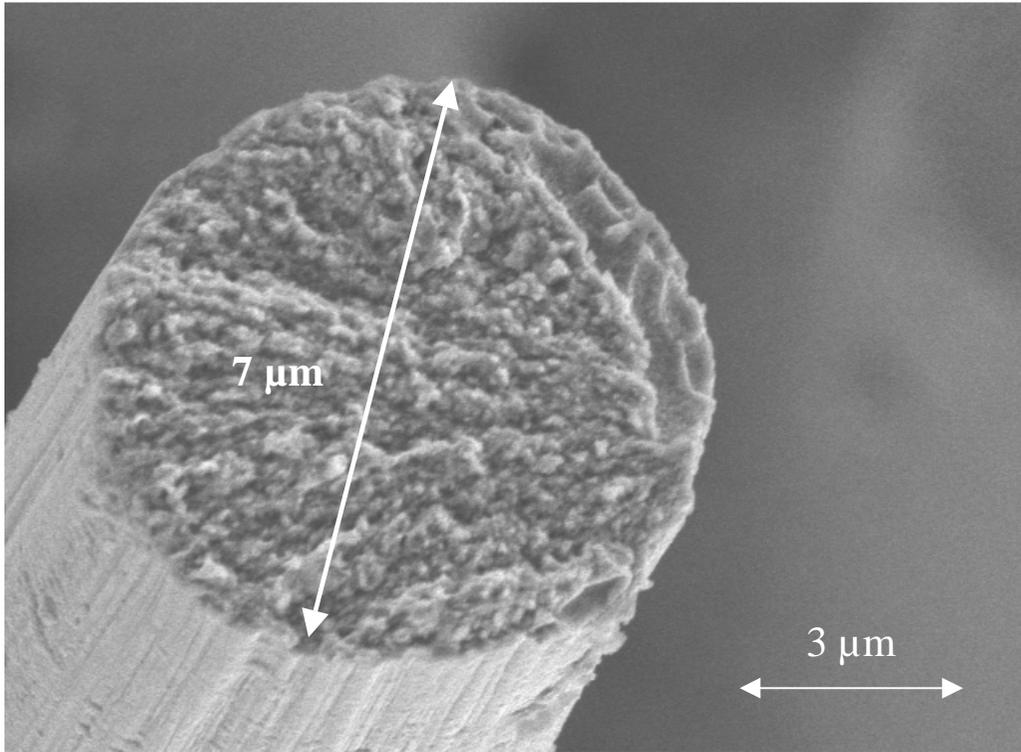


Figure II.1 Cliché en microscopie électronique à balayage d'une fibre HTA.

II.2.1.2 Etude mécanique de la fibre.

Ces fibres ex-PAN sont des fibres Haute Résistance. Elles ont donc subi un traitement thermique autour de 1600°C (figure I.5) afin d'optimiser leurs propriétés mécaniques en contrainte. Leur comportement mécanique est de type fragile. Une courbe classique de contrainte-déformation pour cette fibre est donnée à la figure II.4, sur laquelle on observe bien un comportement linéaire. Le tableau répertorie donne les principales caractéristiques mécaniques de la fibre HTA.

Fibre	Diamètre (μm)	Densité	Module (GPa)	ϵ_R	σ_R
HTA	6.9	1.73	255	1.58	3992
HTA 1600°C	6.7	1.77	316	1.27	3995
HTA 2200°C	6.5	1.83	398	0.84	3336

Tableau II.1 Caractéristiques mécaniques de la fibre HTA selon le traitement thermique.

Ces caractéristiques évoluent en fonction de la température de traitement thermique de la fibre avec une nette augmentation du module mais une diminution des propriétés à rupture. Pourtant, le traitement thermique à 2200°C ne modifie pas la structure de la fibre. Le cliché en diffraction électronique est le même après traitement et la figure diffraction X n'évolue pas non plus.

II.2.1.3 Etude thermique de la fibre.

Afin de comprendre les contraintes d'origine thermique des matériaux C/C, il est nécessaire de connaître les coefficients de dilatation de chaque constituant et par conséquent des fibres de carbone. Du fait de leur structure, les fibres de carbone présentent des propriétés différentes selon qu'elles sont mesurées radialement ou longitudinalement (figure I.4). C'est pour cela qu'il convient de définir plusieurs coefficients de dilatation.

Coefficient de dilatation longitudinale :

On peut déterminer grâce à un capteur de déplacement, les allongements, dans le sens longitudinale, d'une fibre HTA placée entre deux mors de graphite. La fibre est chauffée par effet Joule dans une enceinte sous vide (pression résiduelle inférieure à 10^{-3} Pa). Sa

Figure II.3 Cliché en DEAS d'une fibre HTA amincie.

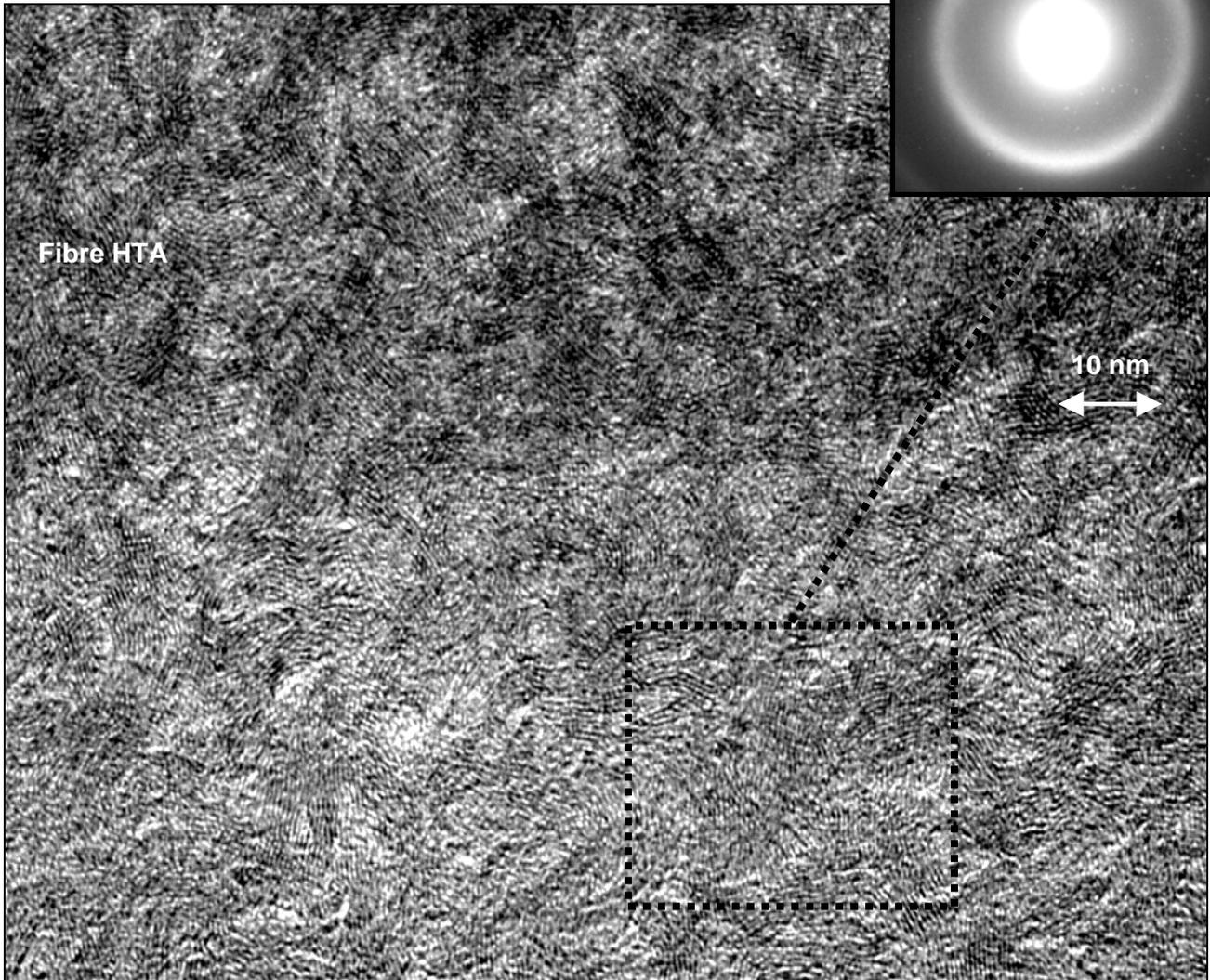


Figure II.2 Cliché en microscopie électronique en transmission d'une section amincie d'une fibre HTA, et du cliché de diffraction électronique correspondant.

dilatation longitudinale est mesurée ce qui permet de calculer son coefficient de dilatation longitudinal ainsi que son évolution en température [Sauder 2000].

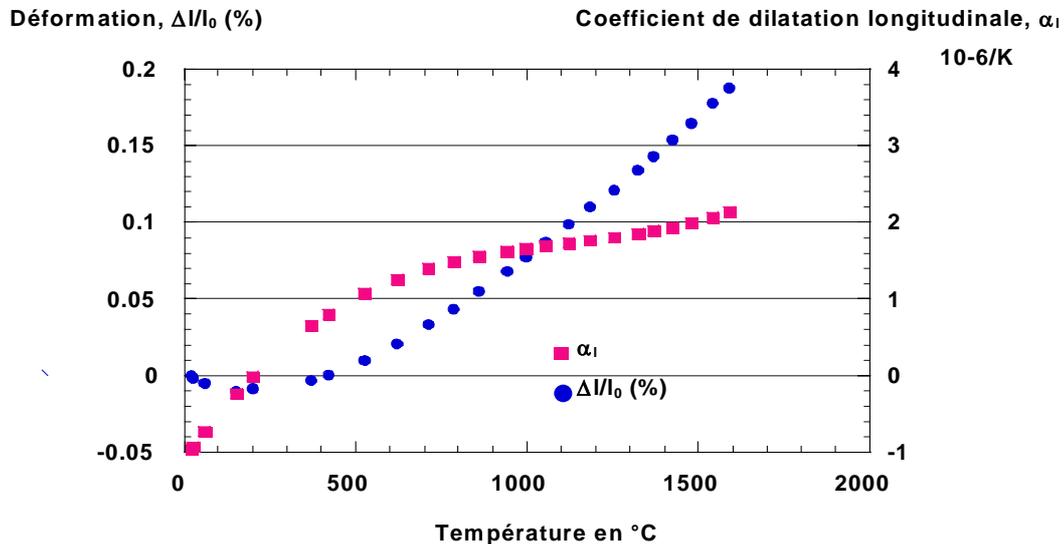


Figure II.4 Déformation et Coefficient de dilatation longitudinale de la fibre ex-PAN HTA.

Une courbe classique pour une fibre ex-PAN est alors obtenue avec une dilatation négative pour des températures inférieure à 500°C puis un coefficient stable ($1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$) au dessus de 1000°C (figure II.4). Les valeurs au delà de la température de traitement thermique de la fibre ($T = 1600^\circ C$) n'ont pas été mesurées.

Coefficient de dilatation radiale :

α_r , coefficient de dilatation radiale, est difficile à mesurer. En effet, le diamètre d'une fibre de carbone (autour de $10 \mu m$) ainsi que l'ordre de grandeur du coefficient de dilatation ($10 \times 10^{-6} m \cdot ^\circ C^{-1}$), imposent une mesure de dilatation de $10^{-10} m \cdot ^\circ C^{-1}$ ce qui est difficilement réalisable. Les deux techniques permettant de telles mesures sont, soit des mesures de diffraction optique, soit de la microscopie électronique. Les valeurs de coefficient de dilatation radiale figurant dans la littérature sont rassemblées à la figure II.5. Mais aucune technique ne semble assez précise pour donner une valeur en température sans trop d'incertitude.

Les différentes méthodes de mesure qui ont été employées pour obtenir ces résultats peuvent être classées en selon trois catégories :

<i>Fibre</i>	<i>Coefficient d expansion x10-6</i>	<i>Auteur</i>
AS-1	12,5	Sheaffer
G50	13,1	Sheaffer
HM-3000	10,9	Sheaffer
MPP	5,8	Rozploch
P100	8,4-13,8	Diefendorf & Tzeng
P100/1962H	9,4	Wagoner & Bacon
P100/1962L	9,5	Wagoner & Bacon
P120	6,2-17,3	Diefendorf & Tzeng
P55	12	Sheaffer
P55/1962H	12,1	Wagoner & Bacon
P55/1962L	11,6	Wagoner & Bacon
P55s	12,1	Diefendorf & Tzeng
P55s	11	Villeneuve
P55x	5,5-13,9	Diefendorf & Tzeng
P75/1962H	12,2	Wagoner & Bacon
P75/1962L	12,7	Wagoner & Bacon
P75s	15,9	Diefendorf & Tzeng
P75	12,9	Villeneuve
P100	9,7	Villeneuve
T300	8,8	Diefendorf
T300	8,6	Ishikawa
T300/9B 17	8,9	Wagoner & Bacon
T300/9B 87	8,8	Wagoner & Bacon
T300X/9B	7	Wagoner & Bacon
T300	6,8	Villeneuve
T50/934H	6,6	Wagoner & Bacon
T50/934L	6,8	Wagoner & Bacon
T650/42/9B	7,8	Wagoner & Bacon
T800	26,6	Rozploch
T900	15	Delhaes
3K75	9,7	Villeneuve
3K100	9	Villeneuve
WYB-EXPS/9B	5	Wagoner & Bacon

Figure II.5 Tableau des valeurs de coefficient de dilatation transverse de diverses fibres de carbone

- Les mesures directes du coefficient de dilatation

R.C. Fanning et J.N. Fleck [**Fanning 1971**] ont effectué la mesure sur une fibre Thornel 50 au moyen d'un dilatomètre à quartz et a obtenu les variations du coefficient en température (de 25°C à 1000°C).

P. Sheaffer [**Sheaffer 1987**], S.S. Tzeng et R.J. Diefendorf [**Tzeng 1995**] ont travaillé en diffraction laser. Ils ont placé la fibre dans un four sous atmosphère d'argon puis ont étudié la diffraction d'un faisceau laser passant sur la fibre. Il est à noter que Sheaffer a stabilisé ses fibres à 2500°C sous argon avant chaque mesure. S.S. Tzeng et R.J. Diefendorf ont balayé une plage de température de 25 à 1000°C tandis que Sheaffer a travaillé de 25 à 1800°C.

Un autre moyen de déterminer le coefficient de dilatation transverse est de réaliser un four à atmosphère contrôlée sous un microscope. Ce sont les méthodes mises au point par F. W. Marciniak et Rozploch [**Rozploch 1986**] ainsi que par J.-F. Villeneuve [**Villeneuve 1991**] en installant un four sous un M.E.T. et par P. Delhaès [**Delhaès 1995**] en faisant de même mais sous un M.E.B.

- Les mesures indirectes du coefficient de dilatation

H.G. Van Schooneveld et R.J. Diefendorf [**Van Schooneveld 1980**] ont réalisé des microcomposites avec plusieurs valeurs de fraction volumique de fibres. Les mesures de dilatation ont été faites sur chaque microcomposite puis la valeur à 100% de fibres est obtenue par extrapolation des moindres carrés de la courbe. Ils ont ainsi déterminé la valeur du coefficient de dilatation transverse d'une fibre de carbone T-300.

- Calcul de la valeur du coefficient de dilatation

G. Wagoner et R. Bacon [**Wagoner 1989**] ont évalué ce coefficient en mesurant les constantes élastiques et les coefficients de dilatation d'un composite unidirectionnel Fibre/Epoxyde et sur une matrice époxyde seule. Un modèle mathématique (modèle CCA) leur a permis de calculer la valeur du coefficient de dilatation transverse de la fibre de carbone. De même, Menessier et al ont mesuré le coefficient de dilatation radiale de différentes fibres de carbone entre 20-430°C, à partir de composites 1D C-SiO₂(B₂O₃) [**Menessier 1989**].

II.2.2 La texture fibreuse.

Comme pour l'élaboration de tout composite Carbone/Carbone, les fibres ne sont pas disposées aléatoirement. Elles sont regroupées sous formes de fils (figure II.6) de 3000 fibres courtes torsadées entre elles. On dit que les fils sont **méchés et torsadés**.



Figure II.6 Représentation d'une mèche torsadée.

Ces fils sont ensuite tissés sous une forme de **satins 8**, constituant ainsi des **nappes** (figure II.7).

Ce tissage crée alors un embuvage des fils de carbone et donc une perte de leur linéarité. Cette embuvage est caractérisé par un angle, appelé angle d'embuvage (figure II.8).

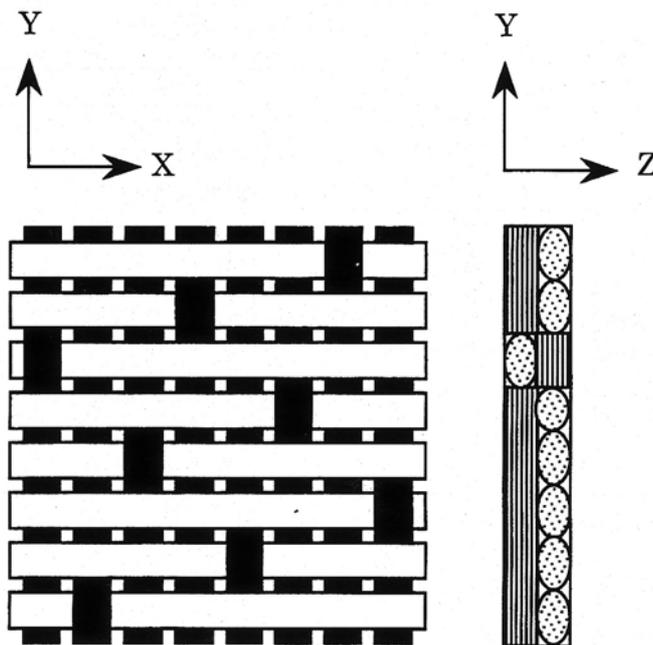


Figure II.7 Représentation schématique d'un Satin 8.

Celles-ci sont posées les unes sur les autres selon un angle de 90° puis aiguilletées (figure II.9) pour éviter les problèmes de délaminage interpli du matériau. Les préformes donneront des matériaux **3D (0,90) Tissés Aiguilletés** de fibres HTA.

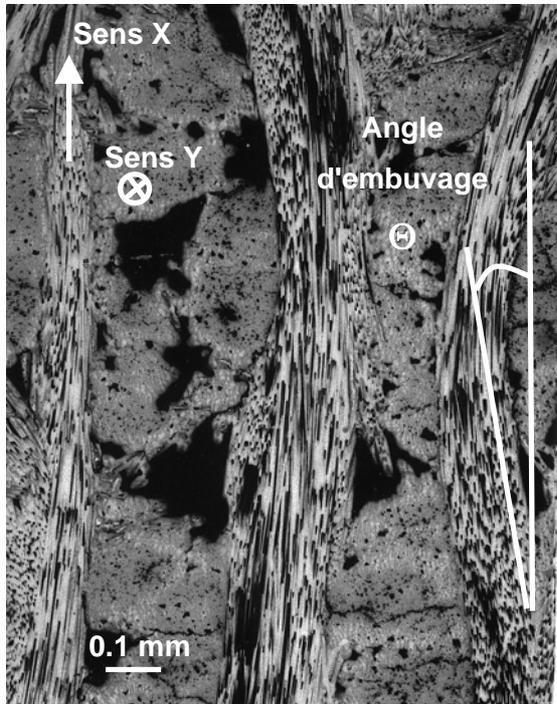


Figure II.8

Cliché en Microscopie optique de l'architecture fibreuse de la préforme.

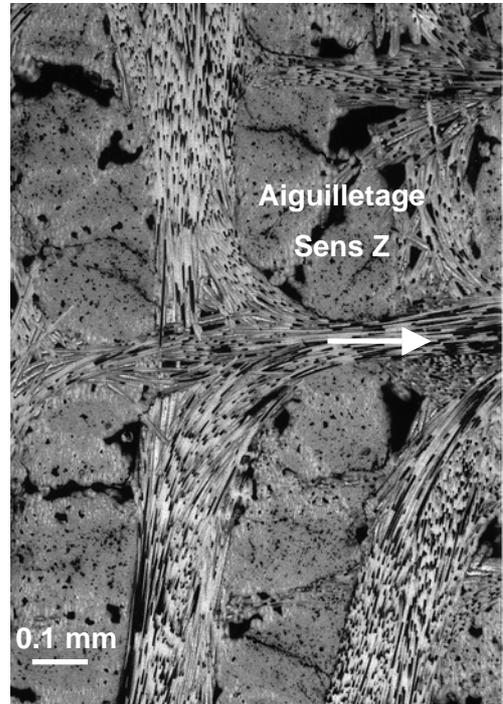


Figure II.9

Cliché en microscopie optique de l'aiguilletage dans le sens Z.

Le volume de fibres est calculé à partir de la masse et du volume des plaques de préformes. Il est de **25%** soit une porosité de 75%.

Les dimensions de chaque plaque pour la réalisation de matériaux composites C/C à interface fibre-matrice contrôlée sont de 250x110x25 mm³, afin d'optimiser les usinages des futures éprouvettes de traction à l'ambiante et de traction à haute température.

II.2.3 La matrice de pyrocarbone.

Pour tous les matériaux réalisés, la matrice est un pyrocarbone déposé par I-CVI. Celle-ci doit être de type Laminaire Rugueux ce qui implique une forte anisotropie ainsi qu'une bonne graphitabilité afin de se rapprocher le plus possible des matériaux élaborés

industriellement à la SNECMA. La microstructure lamellaire du pyrocarbone est illustrée à la figure II.10 où le dépôt est visible sous forme de feuillets.

II.2.3.1 Caractérisation microscopique.

Microscopie optique.

L'étude microstructurale a été effectuée par microscopie. En effet, l'étude par microscopie optique d'une surface polie de matériau permet de donner l'Angle d'extinction. Cette valeur est caractéristique de l'organisation des plans de graphène du dépôt (cf Chap I). Les clichés de la matrice en polariseur croisé et à l'extinction sont données à la figure II.11. Cette extinction se produit pour un angle $A_e = 22^\circ$ ce qui correspond bien, selon la classification donnée au chapitre I, à un dépôt de type Laminaire Rugueux. En outre, on observe bien un aspect rugueux de la croix de Malte.

Microscopie électronique.

Une étude structurale plus fine en microscopie électronique en transmission a permis de confirmer que le dépôt possède la forte anisotropie des pyrocarbones de type Laminaire Rugueux (figure II.12). Les plans de graphène forment des empilements très bien organisés avec peu d'orientation les uns par rapport aux autres ce qui confère un semblant d'ordre à grande distance. Le dépôt est partiellement organisé et est donc graphitisable. Les clichés en diffraction électronique confirment cette organisation avec non plus des anneaux de diffraction comme dans le cas de la fibre mais des arcs de diffraction plus ou moins ouverts. On peut quantifier cet angle par la mesure de l'ouverture angulaire (O.A.) des arcs d_{002} du cliché de diffraction. Cet angle est relié à la désorientation des plans de carbone par rapport au plan d'anisotropie (lui-même parallèle à la surface de la fibre). Cette mesure se fait grâce à un logiciel de traitement d'image mis au point sous Labview® (figure II.13). Après une numérisation du cliché de diffraction et une correction de la courbe des niveaux de gris, le logiciel détermine le centre de la diffraction ainsi que les deux maxima d'intensité. Après une superposition de l'anneau de 'Debye-Scherrer' sur le cliché, il trace l'intensité de diffraction de cet anneau en fonction de l'angle azimutal. Enfin, un fittage par deux gaussiennes, permet de déterminer la largeur à mi-hauteur de chaque pic et ainsi l'ouverture azimutale.

Pour la matrice de pyrocarbone laminaire rugueux étudiée, on trouve un $OA^\circ = 23^\circ$. Cette valeur est en accord avec un angle d'extinction optique de 22° . En outre, le logiciel permet

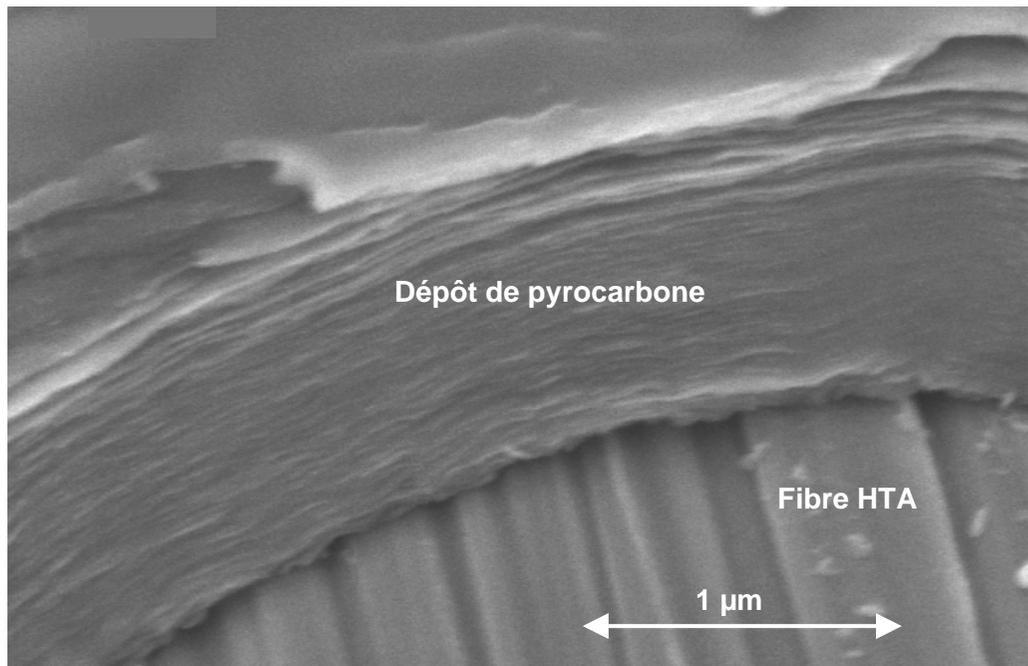


Figure II.10 Cliché MEB de la structure lamellaire d'un dépôt de pyrocarbone

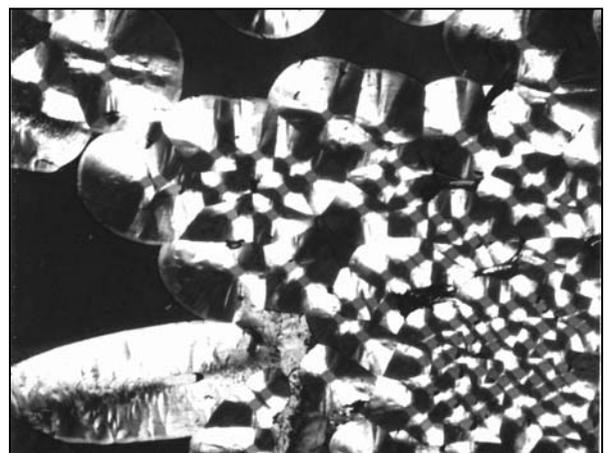
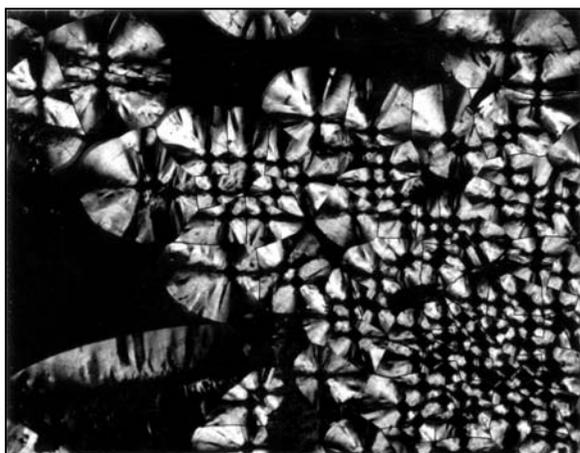


Figure II.11 Cliché en microscope optique d'une surface polie d'une préforme densifiée par une matrice Laminaire Rugueux

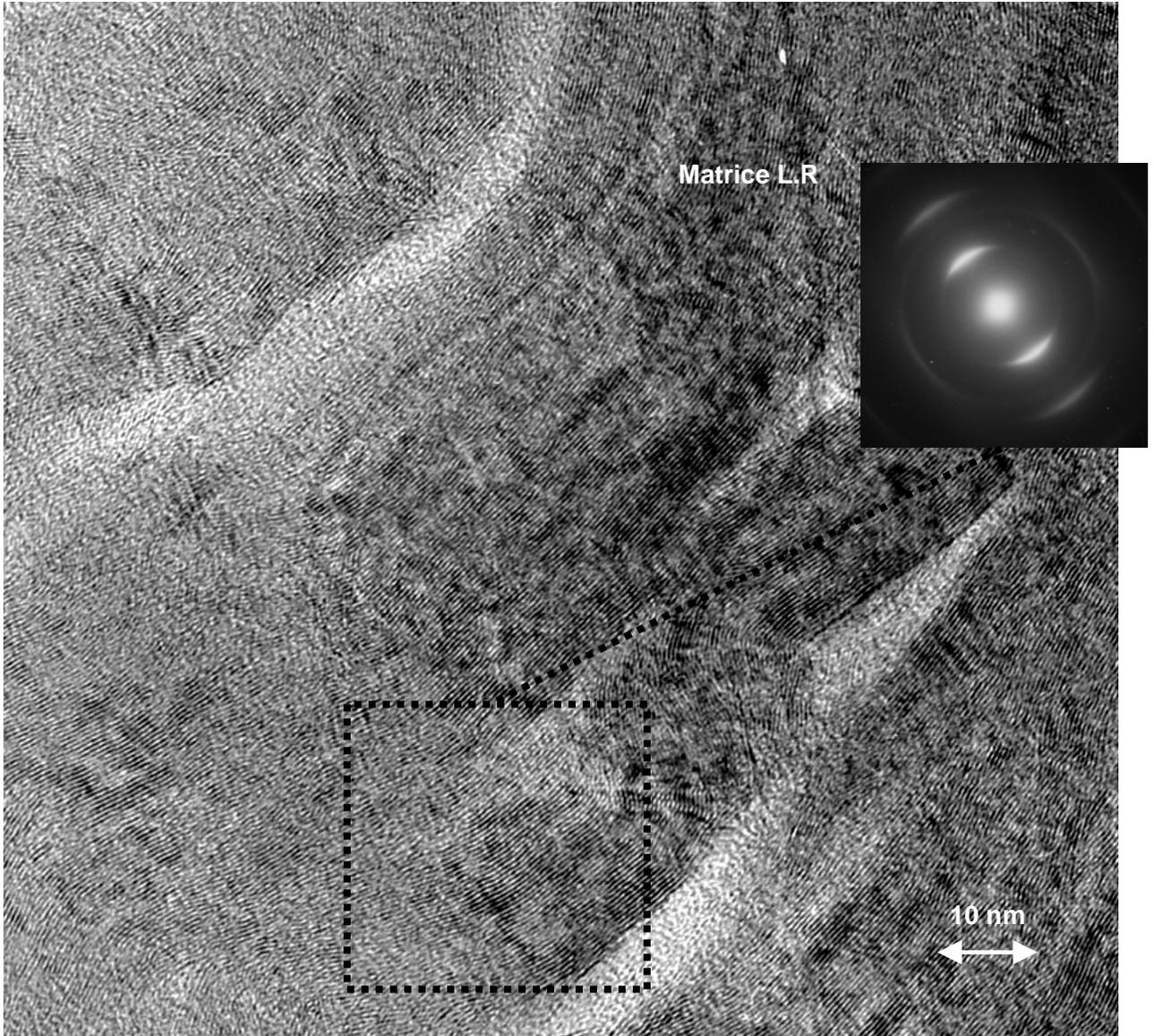


Figure II.12 Cliché en microscopie électronique en transmission d'une section amincie de la matrice Laminaire Rugueux, et du cliché de diffraction électronique correspondant.

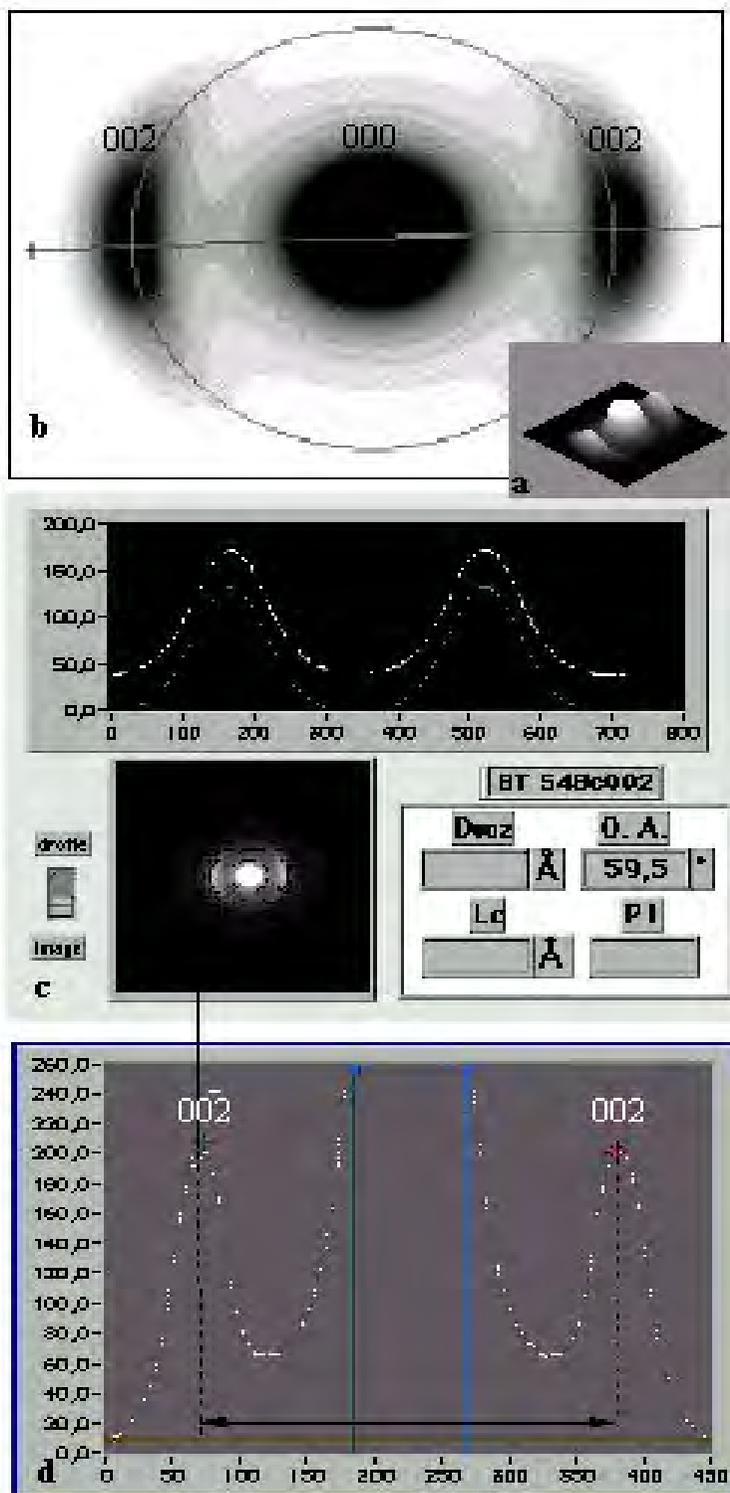


Figure II.13 Logiciel ANADIF sous Labview permettant de calculer les paramètres structuraux des dépôts de pyrocarbone (Ouverture Angulaire).

de calculer les valeurs **Lc**, hauteur de l'empilements de plans de graphène formant des domaines cohérents du pyrocarbone (tableau II.2).

Matrice	OA °	d ₀₀₂ en pm	Lc nm
Pyrocarbone L.R	23 ± 2	345,9 ± 1,5	2,7 ± 0,4

Tableau II.2 Caractéristiques structurales de la matrice de Pyrocarbone L.R.

Les mesures présentent une assez forte dispersion. En effet, les clichés sont obtenus à partir de petites zones de matrice. Les valeurs sont donc locales et ne sont pas représentatives d'une moyenne sur l'ensemble du matériau. C'est pour cela que la simple présence d'une nanoporosité et d'un empilement mieux organisé dans la zone observée engendre une dispersion. On réalise alors au minimum cinq clichés différents pour avoir un OA, un d₀₀₂ et un Lc représentatifs.

II.2.3.2 Caractérisation au pycnomètre à hélium.

Afin de mieux caractériser la matrice, des mesures de densité ont été réalisées à l'aide d'un pycnomètre à hélium. Le remplissage d'une cuve de mesure par un volume d'hélium sous température et pression données, en présence ou non de l'échantillon, permet par différence de connaître le volume de celui-ci. La densité de l'échantillon est ensuite calculée connaissant sa masse. Le gaz utilisé est de l'hélium car la petite taille des molécules lui permet de remplir la plupart des microporosités.

La mesure se faisant sur les composites, il faut tenir compte de la présence de la texture fibreuse. La valeur de la densité de la matrice est donnée par la formule suivante.

$$d_{matrice} = \frac{\Delta m}{\frac{100 + \Delta m}{d_{mesure}} - \frac{100}{d_{fibre}}}$$

avec Δm = prise de masse

d_{mesure} = densité du composite

d_{fibre} = densité de la fibre

La densité de la matrice est de **d = 2,04**, différente de celle du graphite d = 2,22, à cause des nanoporosités engendrées par les erreurs d'empilement de la structure laminaire rugueux.

II.2.3.2 Influence d'un traitement haute température à 2200°C.

Influence sur la microstructure.

Comme cela a été mentionné plus haut, la matrice de pyrocarbone étudiée est de type Laminaire Rugueux et est donc susceptible de se graphitiser. La microstructure va être modifiée durant le traitement thermique pour tendre vers celle du graphite comme cela a été montré sur la figure I.25 .

Pour étudier cette modification des paramètres, deux méthodes ont été employées :

1. L'étude par diffraction X.

La taille importante du faisceau de rayons X ne permet pas la seule analyse de la matrice des composite C/C indépendamment des fibres. Les fibres et la matrice étant de même nature chimique cela peut poser quelques problèmes d'interprétation. Mais comme cela a été vu lors de l'analyse des fibres seules, leur organisation est faible (d_{002} élevé et L_c faible) par rapport à l'organisation classique d'un pyrocarbone laminaire rugueux. En outre, leur quantité (25% en volume du composite) est elle aussi faible. Pour ces deux raisons, on supposera que la contribution des fibres est négligeable pendant la diffraction.

Les résultats obtenus sur la matrice de pyrocarbone brut et après un traitement thermique à 2200°C sont donnés au tableau suivant.

Matériau	d_{002} en pm	L_c en nm (nombre de plans de graphène)	L_a en nm
Graphite 2H [Bacon 1950]	335,4	71	
Matrice L.R.	346,4	4,9 (14)	
Matrice L.R. après THT	339,7	17,2 (50)	21

Tableau II.3 Distances interréticulaires et longueur de cohérence des empilements de plan de (002) de différents carbone.

On retrouve les valeurs de d_{002} calculées à partir de clichés de DEAS. En revanche, celle du L_c est plus importante en diffraction X qu'en diffraction électronique.

On constate bien un ré-arrangement des plans de graphène entre eux avec la température. La distance interréticulaire diminue et la taille des domaines cohérents augmente. La structure de la matrice se rapproche de celle du graphite ce qui permet de

supposer que ses autres propriétés (mécaniques plus particulièrement) vont elles aussi se rapprocher de celle du graphite avec la température.

2. La microscopie électronique en transmission.

Une étude par microscopie électronique en transmission a permis de confirmer les résultats de diffraction des rayons X. Les figures en DEAS montrent des arcs de diffraction beaucoup plus resserrés pour la matrice de pyrocarbone après un traitement thermique à 2200°C. La structure se rapproche de celle d'un réseau cristallin. Les domaines cohérents grandissent et s'organisent de plus en plus, ce qui a pour effet de ne plus donner un arc diffus de diffraction, mais une juxtaposition de petits réseaux cristallins (figure II.14). Il est alors impossible de déterminer une ouverture azimutale et de calculer le paramètres L_c et d_{002} .

Influence sur les propriétés thermiques.

L'une des conséquences les plus importantes d'un traitement thermique à 2200°C est une très nette amélioration des propriétés thermiques des composites et en particulier de la diffusivité thermique. Ce phénomène est lié à la graphitisation de la matrice de pyrocarbone qui avec la température permet d'acquérir des propriétés thermiques proches de celles du graphite (figure II.15). De ce fait, un C/C ayant une matrice de type laminaire rugueux et donc graphitisable, possède après un traitement thermique des propriétés thermiques (conductivité thermique) plus de deux fois supérieures à celles d'un composite avec une matrice de type laminaire lisse [Curlee 1973].

Ce traitement thermique est donc très important industriellement.

Des mesures de diffusivité thermique des composites C/C avant et après THT 2200°C ont été réalisées (figure II.16). Elles montrent clairement l'évolution de la diffusivité thermique liée à la modification structurale de la matrice.

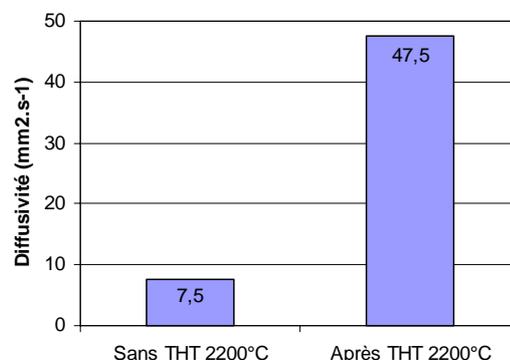
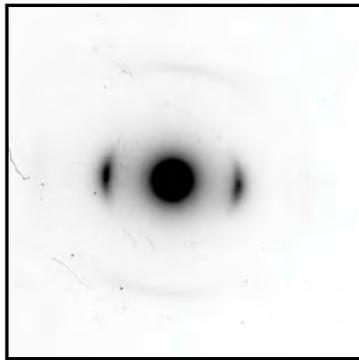
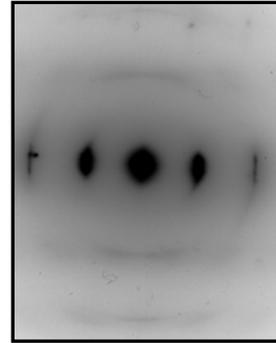
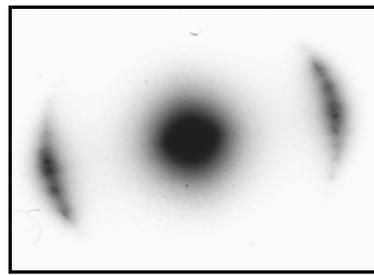


Figure II.16 Evolution de la diffusivité à température ambiante des C/C avec la température de traitement (sens X).



avant THT 2200°C



après THT 2200°C

Figure II.14 Evolution de la graphitisation de la matrice de pyrocarbone en DEAS.

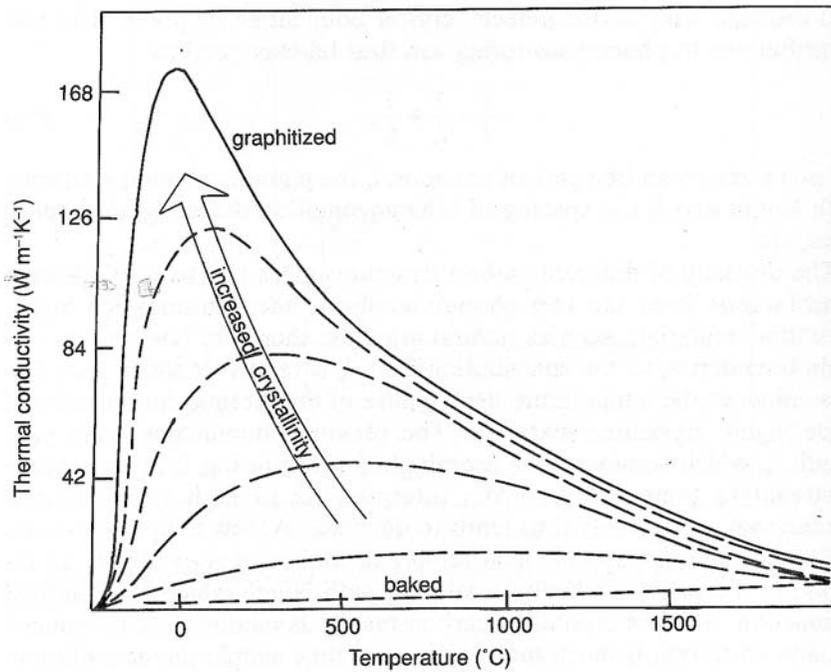


Figure II.15 Influence de la température de traitement thermique sur les propriétés thermiques des C/C.

II.3 – Elaboration des interphases de pyrocarbone.

Des interphases de microtexture (de type laminaire lisse) et d'épaisseur (100 nm) contrôlées ont été déposées et ceci de façon homogène sur des préformes. Deux précurseurs ont été choisis pour élaborer ces interphases : le propane et le toluène. Deux températures de dépôt ont été utilisées pour l'élaboration de deux interphases ex-propane appelées **I1** et **I2**. Les dépôts ex-toluène qui sont, eux, structurellement différents des dépôts ex-propane, ont conduit à une interphase appelée **I_{tol}**.

Les préformes se présentent sous la plaques constituées de dix nappes de tissu aiguilletées de dimension 250x110x25 mm³.

II.3.1 Le four de CVI.

Le four utilisé est un four de I-CVI à paroi chaude par chauffage par induction (figure II.17). Le courant haute fréquence est fourni par un générateur apériodique de 25 kW. Le suscepteur en graphite a un diamètre de 130 mm et une hauteur de 320 mm, ce qui permet d'obtenir une zone chaude homogène de plus de 200 mm de hauteur (figure II.18). Il faut noter que la présence de la préforme dans le four homogénéise la répartition de la chaleur et permet d'obtenir une hauteur de zone chaude suffisante.

Les parties basse et haute des plaques voient des températures légèrement inférieures à la température de consigne ce qui est sans grande conséquence étant données que ces zones correspondent aux talons des éprouvettes qui seront usinées ultérieurement dans les plaques (§ II.2.3).

Dans le cas du propane, cet hydrocarbure étant présent sous forme de gaz aux conditions normales de température et de pression, son introduction dans le four se fait simplement grâce à un débitmètre massique placé en aval d'une bouteille de propane liquide. En revanche, le toluène dans les mêmes conditions est liquide. Il a donc été nécessaire de le placer dans un réservoir mis sous pression par de l'azote. Ainsi, le toluène liquide est introduit dans le four, passant préalablement par un débitmètre, où il s'évapore en raison de la faible pression du four. Il convient de réchauffer la conduite d'arrivée du toluène par un cordon chauffant afin d'éviter toute condensation du toluène par le refroidissement crée par son évaporation.

II.3.2 Les conditions de dépôt des interphases.

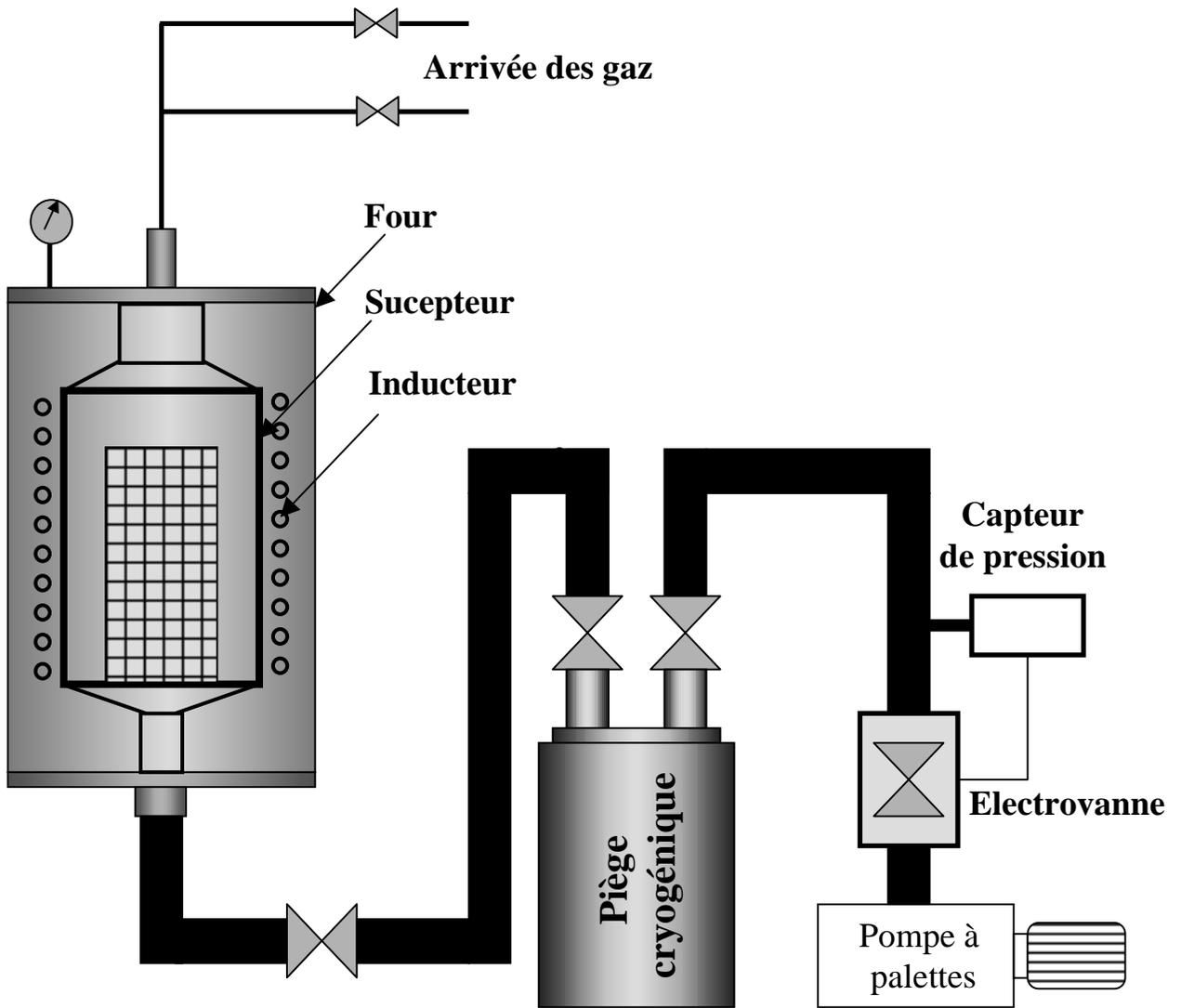


Figure II.17 Schéma de l'installation de I-CVI.

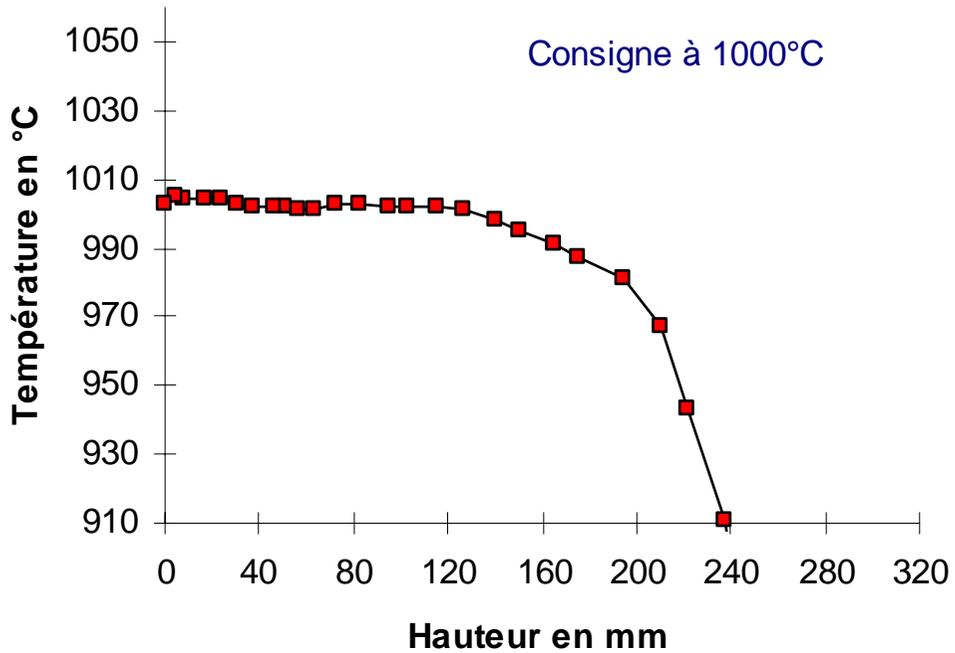
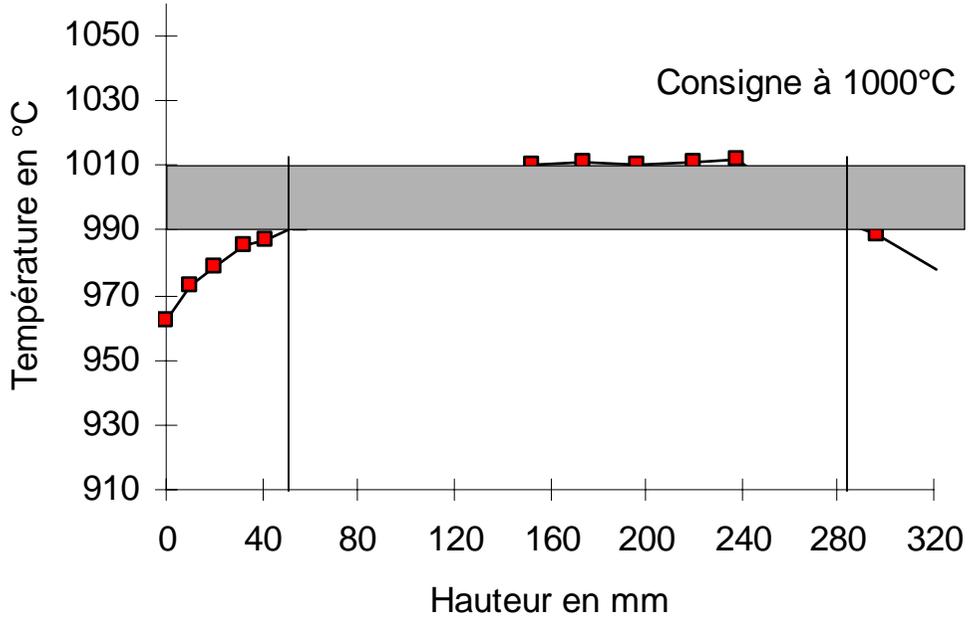


Figure II.18 Profil thermique du four de I-CVI sans préforme (a) et avec une préforme à l'intérieur.

II.3.2.1 L'interphase ex-propane élaborée à 900°C, I1.

Pour le dépôt de l'interphase, les conditions suivantes ont été choisies :

- Température = 900°C.
- Précurseur = Propane.
- Pression = 2 kPa.
- Débit = 2.5 l/min.

ce qui donne un temps de séjour, $t_s = 0.44$ s.

Un dépôt a été réalisé dans ces conditions afin de déterminer la cinétique de dépôt grâce à la prise de masse et à la microscopie optique d'une part, et sa microstructure par la pycnométrie à hélium et microscopie optique à lumière polarisée, d'autre part.

Une expérience de soixante et onze heures a permis d'obtenir un dépôt suffisant (d'épaisseur supérieur à 1 μm) pour le caractériser. Un prélèvement de plusieurs échantillons dans la plaque a été réalisé afin d'obtenir une cartographie de l'homogénéité des densités et des angles d'extinction du dépôt (figure II.19). Ainsi chaque échantillon a été découpé en deux parties, l'une étant destinée à la mesure de densité, l'autre étant enrobée dans de la résine époxyde puis polie pour la caractérisation en microscopie optique.

Les cartographies obtenues pour l'interphase I1 sont données à la figure II.20. Le dépôt est globalement homogène aussi bien en densité qu'en microstructure. L'angle d'extinction est homogène autour d'une valeur de $A_e=16^\circ$. Selon la classification de Bokros, le dépôt est de type laminaire lisse avec une bonne organisation. La densité est légèrement plus élevée que celle généralement obtenue pour un dépôt laminaire lisse, puisqu'elle est en moyenne de 2.05 au lieu d'être inférieure à 2.00. Ceci est dû au calcul à partir de la densité du composite obtenue par le pycnomètre à hélium qui surévalue la densité de l'interphase. Mais celle-ci est relativement homogène. Un dépôt de laminaire lisse d'angle d'extinction 16° a été déposé à 900°C avec une cinétique de $0.02 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$.

Il faut noter un phénomène d'appauvrissement durant l'infiltration. En effet, la microstructure du dépôt en surface de préforme n'est pas la même qu'à cœur. Le dépôt de la matrice nécessite un écroutage de 1 ou 2 mm de la surface, ce qui élimine cette différence entre la microstructure de l'interphase à la surface et à cœur de la préforme.

II.3.2.2 L'interphase ex-propane élaborée à 1000°C, I2.

Une interphase de pyrocarbone Laminaire Lisse a été déposée à partir du propane mais à une température de 1000°C afin de pouvoir modifier les contraintes d'origine thermique qui se créent lors du refroidissement du composite. Des conditions de débit et de

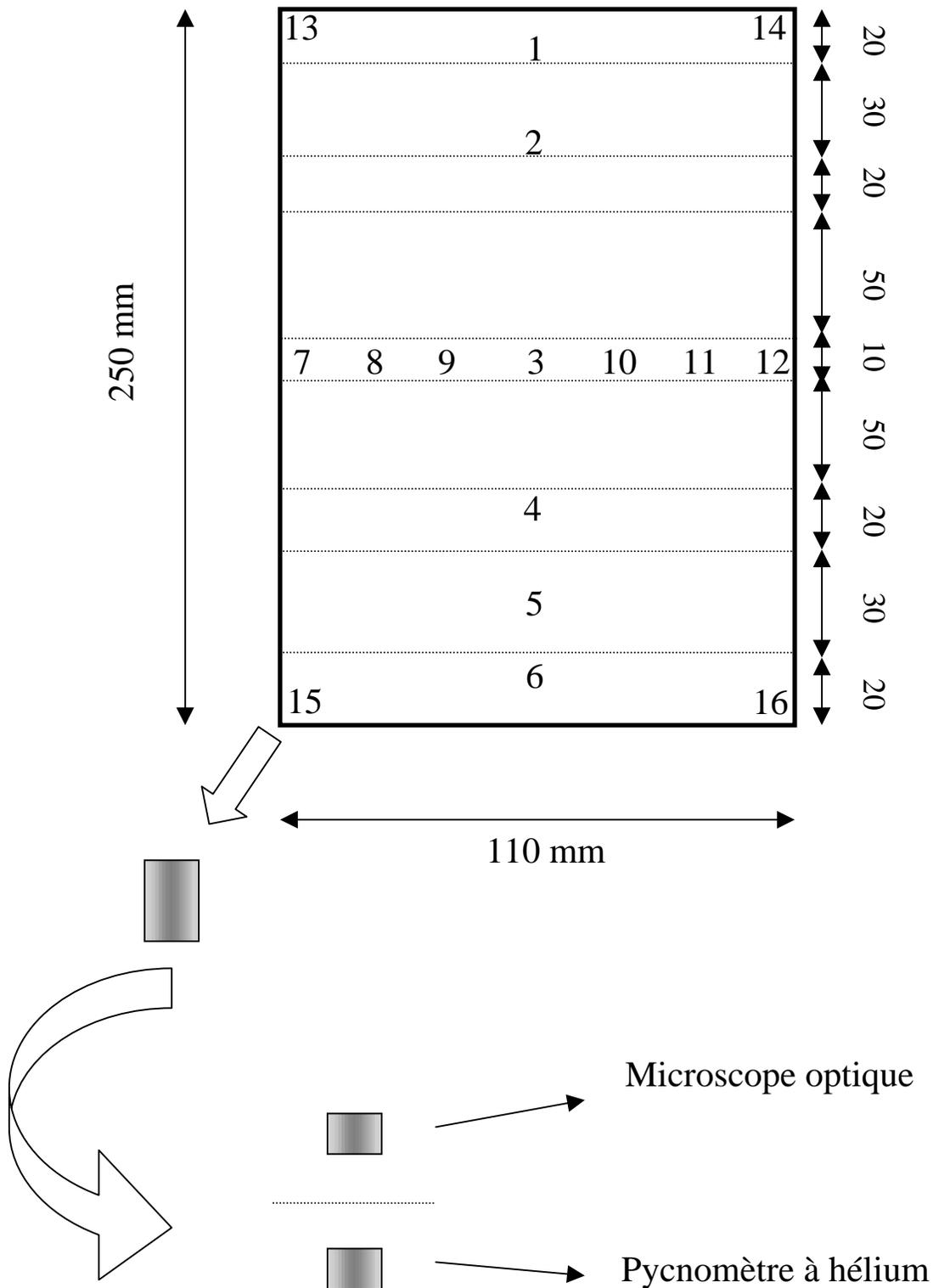
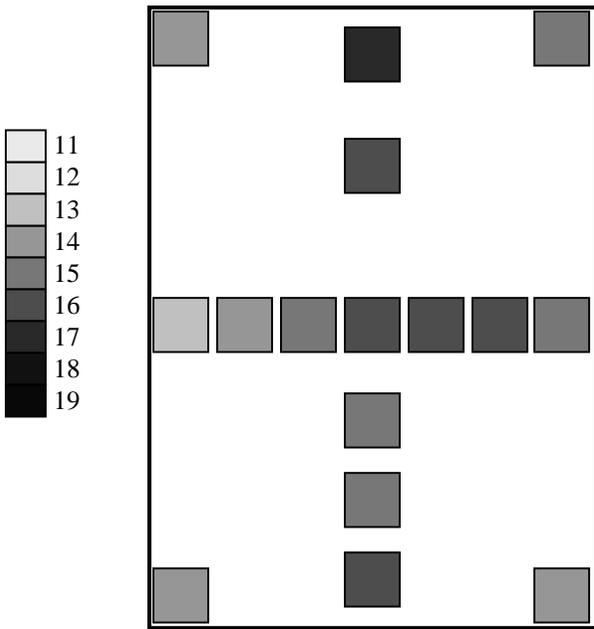
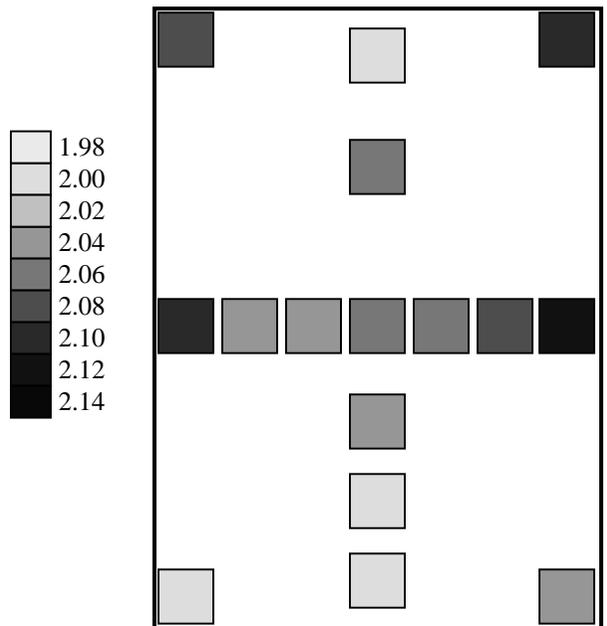


Figure II.19 Descriptif du prélèvement des échantillons pour la caractérisation en microscopie optique et au pycnomètre à hélium des interphases.



Cartographie de l'angle d'extinction du dépôt sur une plaque.



Cartographie de la densité du dépôt sur une plaque.

Figure II.20 Homogénéité du dépôt de l'interphase I1.

pression identiques ont été conservées pour l'élaboration de cette interphase **I2**, soit 2 kPa et 2,5 l.min⁻¹ de propane. Une cartographie des densités et des angles d'extinction du dépôt dans la plaque a été faite selon la même méthode que celle décrite ci-dessus. Elle a permis de mettre en évidence une nette hétérogénéité du dépôt : celui-ci s'est fait de façon plus rapide avec une microstructure plus organisée en haut de plaque (Ae=19°) qu'en bas de plaque (Ae=13). Ceci est dû à un phénomène d'appauvrissement des espèces mûries en phase gazeuse lors de la densification. A 1000°C, la cinétique de création des espèces mûries et de leur pyrolyse sont augmentées. Celles-ci vont donc être pyrolysées préférentiellement en entrée de four (c'est-à-dire en haut de plaque) et donner un pyrocarbone assez organisé. En sortie de four, seules les espèces moins mûries vont former le dépôt qui est donc moins organisé. Un gradient se crée alors dans la préforme.

Pour éviter ce phénomène, le temps de résidence a été diminué afin de forcer les espèces les plus mûries à migrer en sortie de four. La pression a été diminuée et le débit augmenté :

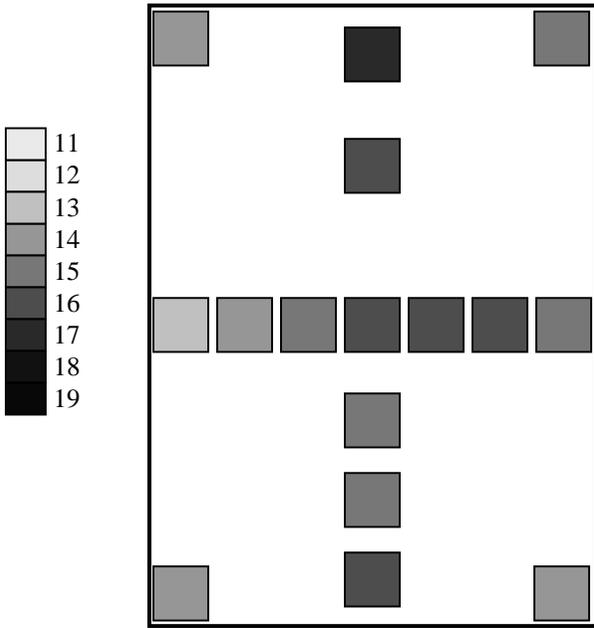
- Température = 1000°C.
- Précurseur = propane.
- Pression = 1 kPa.
- Débit = 3 l.min⁻¹.

Le temps de résidence est alors de **t_s = 0.17s**. En outre, les grilles de maturation placées en entrée de four ont été supprimées pour limiter la maturation des gaz réactifs avant leur arrivée au contact de la préforme.

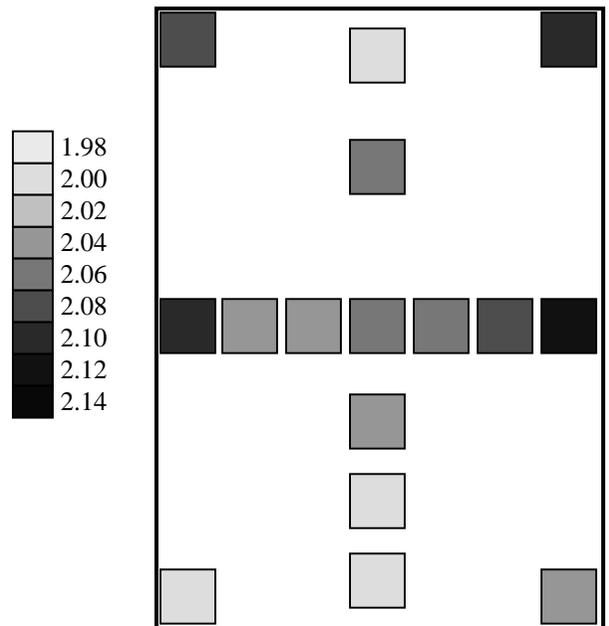
Dans ces conditions de dépôt, une nouvelle cartographie a été réalisée permettant de mettre en évidence un dépôt homogène sur toute la plaque (figure II.21). L'angle d'extinction est homogène autour d'une valeur de **Ae=13°**, ce qui place l'interphase I2 parmi **les laminaires lisses** selon la classification de Bokros. Cette valeur inférieure à celle de l'interphase I1 montre que la microstructure de l'interphase I2 est plus désordonnée que celle de I1. La densité du dépôt est comprise entre 2,04 et 2,08 ce qui comme pour l'interphase I1 correspond à une valeur plus élevée que ce qui est généralement obtenu pour des dépôts de type laminaire lisse.

En conclusion, une interphase de pyrocarbone laminaire lisse a été déposée à 1000°C de façon homogène avec un angle d'extinction, **Ae=13**, donc avec une microstructure plus désordonnée que I1, sur toute la plaque avec une vitesse de dépôt de **0,08 µm .h⁻¹**.

II.3.2.3 L'interphase ex-toluène, I_{tol}.



Cartographie de l'angle d'extinction du dépôt sur une plaque.



Cartographie de la densité du dépôt sur une plaque.

Figure II.21 Homogénéité du dépôt de l'interphase I2.

Une interphase ayant pour précurseur le toluène, I_{tol} , a été réalisée. Comme cela a été dit au paragraphe II.2.1, une modification a été apportée sur l'arrivée des gaz dans le four.

Les caractéristiques du pyrocarbone ex-toluène:

Le pyrocarbone ex-toluène possède des propriétés qui ne permettent pas de le classer en tant que laminaire rugueux ou laminaire lisse. En effet, lorsqu'une surface polie d'un tel dépôt est observée en microscopie optique en lumière polarisée, la croix de Malte est lisse d'où une classification en laminaire lisse (figure I.21). En revanche, l'angle d'extinction d'un tel dépôt est de $A_e=20^\circ$ ce qui le place parmi les laminaires rugueux. En outre, il possède une bonne graphitabilité. Ce pyrocarbone semble échapper à la classification de Bokros ce qui en fait une microstructure tout a fait originale qui a déjà été étudiée plus en détail par microscopie électronique en transmission et par RX [Fillion 2000].

L'interphase de pyrocarbone ex-toluène a été déposée dans les conditions suivantes :

- Température = 1050°C.
- Précurseur = Toluène
- Pression = 2 kPa.
- Débit = 2.5 l/min composée à 20% N_2 et 80% C_7H_8 .

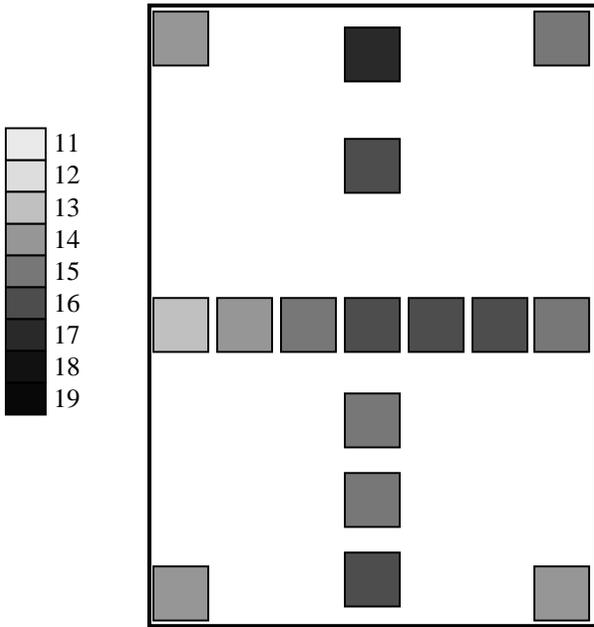
Le temps de résidence des gaz introduit est alors de $t_s = 0.61$ s.

La cinétique de ce dépôt est relativement élevée puisqu'une expérience de neuf heures a suffi à donner une épaisseur supérieure au micron nécessaire pour les caractérisations optiques. De même que pour les deux autres interphases, une cartographie en angle d'extinction et en densité du dépôt a été effectuée (figure II.22). Le dépôt a été obtenu de façon homogène avec un angle d'extinction de $A_e=20^\circ$ et une densité de $d=2.05$. La vitesse de dépôt de cette interphase est de $0.16 \mu m.h^{-1}$.

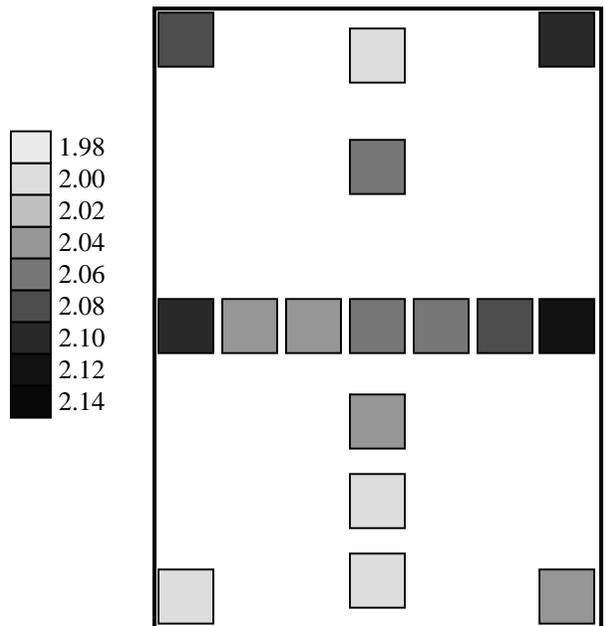
II.3.3 L'élaboration des interphases.

Une fois les conditions de dépôts mises au point pour les trois interphases I_1 , I_2 et I_{tol} , et connaissant les cinétiques de dépôt, différentes plaques ont été élaborées en faisant varier la nature de l'interphase et son épaisseur.

Interphase I_1 : Plaque 3 avec 0.1 μm d'épaisseur.
 Plaque 4 avec 0.1 μm d'épaisseur.
 Plaque 5 avec 0.1 μm d'épaisseur.
 Plaque 6 avec 0.3 μm d'épaisseur.



Cartographie de l'angle d'extinction du dépôt sur une plaque.



Cartographie de la densité du dépôt sur une plaque.

Figure II.22 Homogénéité du dépôt de l'interphase I1.

	Plaque 7 avec 1 μm d'épaisseur.
<u>Interphase I₂</u> :	Plaque 8 avec 0.1 μm d'épaisseur. Plaque 9 avec 0.1 μm d'épaisseur. Plaque 10 avec 0.1 μm d'épaisseur. Plaque 11 avec 0.5 μm d'épaisseur. Plaque 12 avec 1 μm d'épaisseur.
<u>Interphase I_{tol}</u> :	Plaque 13 avec 0.1 μm d'épaisseur. Plaque 14 avec 0.1 μm d'épaisseur.

Les dépôts de matrice de pyrocarbone ont été élaborées en différents lots correspondant à différents cycles d'infiltration dans les fours industriels de la Snecma. Pour chaque lot, des plaques sans interphase ont été déposées à côté des plaques à interface modifiée. Ces dernières serviront de référence pour les différentes caractérisations des composites.

Les lots sont les suivants :

Lot 1 : Etude de l'influence de la température d'élaboration de l'interphase.

Deux plaques de référence, notées C/C1 et C/C2

Plaques 3, 4, 8 et 9

Lot 2 : Etude de l'épaisseur d'interphase.

Une plaque de référence, notée C/C 3

Plaques 5, 6, 7, 10, 11 et 12.

Lot 3 : Etude de l'interphase ex-toluène.

Une plaque de référence, notée C/C 4

Plaques 13 et 14.

Le premier lot a été densifié lors de deux cycles de densification, le deuxième lot en quatre cycles et le troisième lot en trois. Entre chaque cycle, les plaques sont ramenées à température ambiante, écroûtées puis remises dans les fours de densification.

II.4 – La caractérisation des interphases de pyrocarbone par microscopie électronique en transmission.

La microscopie électronique en transmission est la technique qui a été choisie pour déterminer les épaisseurs des interphases ainsi que leur microstructure. Cependant, elle nécessite la préparation d'échantillons spécifiques dont la préparation fait beaucoup travailler les interfaces fibre-matrice et risque de détériorer certaines de leurs propriétés.

II.4.1 La microscopie électronique en transmission.

Toutes les observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique (PHILIPS CM 30) de 300kV. Celui-ci permet d'obtenir des grossissements de plus de x500 000 ainsi que de caractériser les dépôts de pyrocarbone par plusieurs techniques : le Fond Clair Contrasté, le Fond Noir, le Haute Résolution et la Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (DEAS). Mais le principal garant d'une observation riche en renseignements est la réussite de la préparation d'un bon échantillon. Dans le cas des composites carbone/carbone, l'obtention de lames minces, c'est-à-dire inférieures à 100 nm, s'est faite, après un premier préamincissement mécanique, puis par un bombardement d'ions primaires qui érode progressivement l'échantillon.

Une photographie prise par microscopie électronique à balayage d'une préparation correctement réalisée est donnée à la figure II.23. Dans ce cas, l'observation de la zone interfaciale fibre-matrice est relativement aisée. En revanche, les échantillons peuvent réagir différemment à l'amincissement ionique, soit en présentant de véritables effondrements de la zone amincie laissant alors place à des épaisseurs trop importantes pour permettre la transmission du faisceau électronique (figure II.24.a), soit en amincissant de façon inégale la fibre et la matrice, ce qui complique l'analyse de la zone interfaciale (figure II.24.b). Dans les deux cas, il est quasiment impossible de réaliser des photos suffisamment contrastées pour mettre en évidence les différences de structures qui doivent exister aux interfaces.

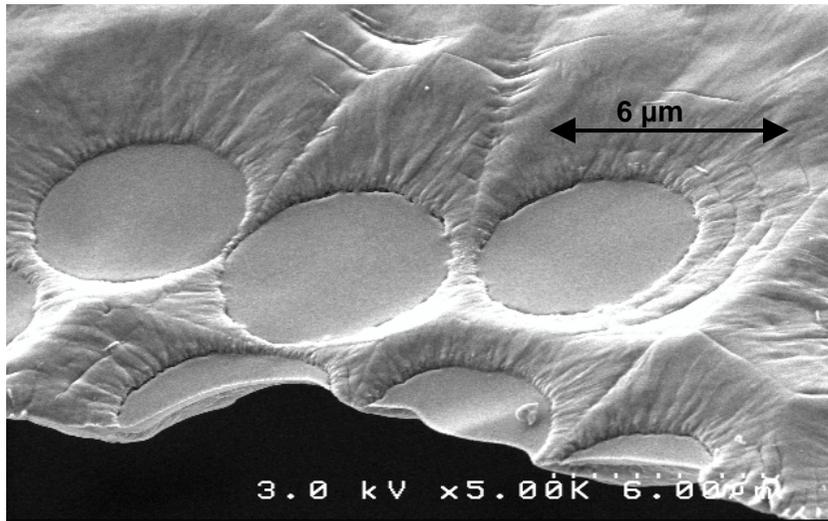
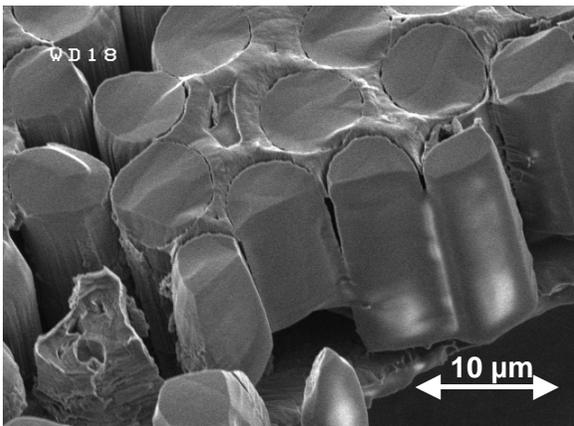
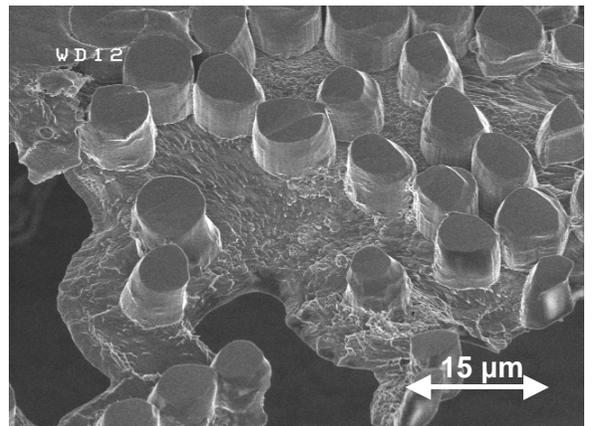


Figure II.23 Zone d'un C/C aminci pour observation MET observée au MEB.



a)



b)

Figure II.24 Problèmes rencontrés lors des amincissements des échantillons MET
a) effondrement d'une partie de la zone amincie
b) différence d'amincissement entre la fibre et la matrice

II.4.2 Le matériau référence.

La caractérisation de la fibre ex-PAN et de la matrice de pyrocarbone (de type Laminaire Rugueux) a déjà été présentée. Il reste à caractériser l'interface fibre-matrice du matériau référence avant d'étudier les différentes interphases déposées.

L'observation de la zone interfaciale par la technique du Fond Noir permet de constater que le dépôt de la matrice ne s'est pas fait de façon homogène (figure II.25). En effet, une zone plus désorganisée est obtenue en début de densification pouvant être considérée comme une interphase. L'épaisseur de celle-ci peut être estimée entre 200 et 400 nm. Sa relative désorganisation est caractérisée par une multitude de petits cônes de croissance conférant au dépôt un **aspect granulaire**. Une analyse en DEAS confirme cette plus faible anisotropie à l'interface où l'on obtient une figure de diffraction différente de celle de la matrice avec des anneaux d_{002} ayant une ouverture angulaire de **OA = 60°** (figure II.26).

Il apparaît donc que, lors du dépôt de la matrice, une zone de faible anisotropie se forme en surface de fibre. Ce n'est qu'après environ 200 nm de dépôt que le pyrocarbone de type Laminaire Rugueux se forme de façon continue.

La même étude en MET a été réalisée sur un matériau référence mais après traitement à haute température ($T = 2200^{\circ}\text{C}$). La matrice étant de type Laminaire Rugueux, elle possède la faculté de se graphiter après un tel traitement contrairement aux dépôts moins bien orientés de type laminaire lisse ou isotrope. Ces observations confirment la modification de structure de la matrice avec une meilleure organisation des plans de graphène et une figure de diffraction qui tend vers celle d'un réseau cristallin (figure II.14). Mais la zone interfaciale a elle aussi évolué. Le traitement thermique a permis de lui conférer une meilleure organisation. Un cliché réalisé en Haute-Résolution (figure II. 27) montre que le dépôt a une structure de type Laminaire Rugueux. Il s'avère, par conséquent, que ce dépôt plus faiblement organisé observé à l'interface fibre/matrice, n'est pas un pyrocarbone de type Laminaire Lisse mais Laminaire Rugueux. Sa croissance s'effectue avec régénérescence des cônes de croissance. Au-delà de 200nm, ce phénomène s'arrête et les derniers cônes donnent au pyrocarbone laminaire son aspect habituel (cône traversant).

II.4.3 Les interphases ex-propane I1 et I2.

L'étude des interphases I1 et I2 du point de vue structural (par microscopie optique) et cinétique s'est faite à partir d'épaisseurs supérieures au micron et après des temps de dépôt assez longs. Il reste donc à vérifier par microscopie électronique en transmission la

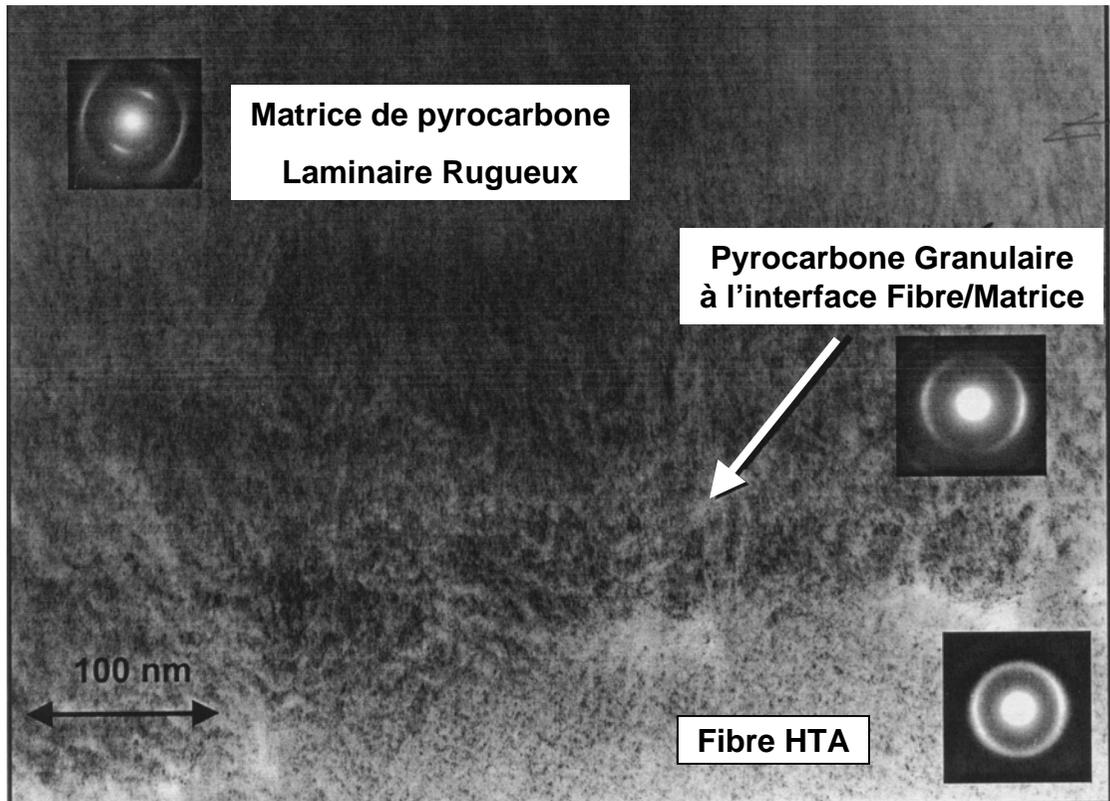


Figure II.25 Zone interfaciale d'un C/C de référence sans interphase en M.E.T. (Fond Clair Contrasté) et les clichés en DEAS des différentes zones observées.

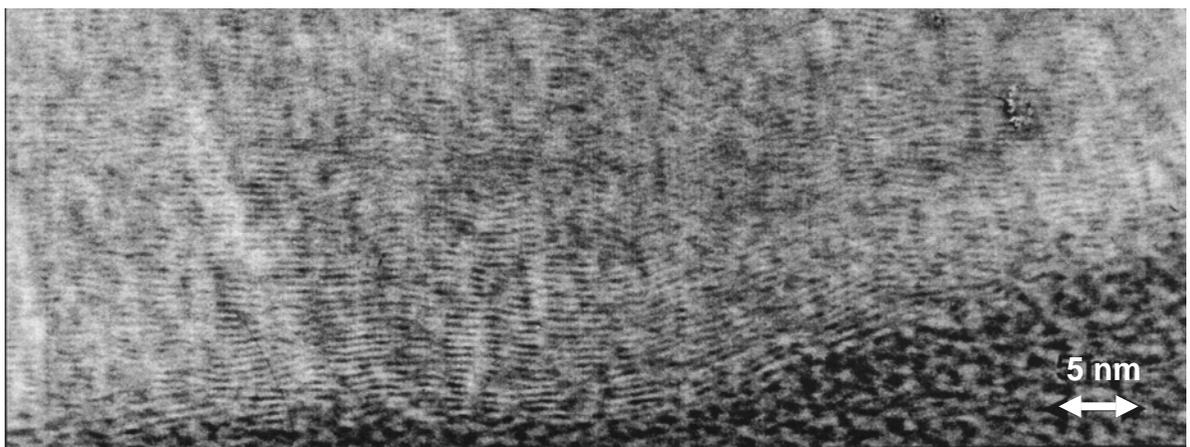


Figure II.26 Cliché en Haute Résolution de la zone interfaciale d'un C/C de référence après un THT-2200°C.

véracité de l'hypothèse selon laquelle les dépôts se seraient faits de façon uniforme et principalement lors de la réalisation des interphases d'épaisseur de 100 nm.

II.4.3.1 L'interphase I1.

Des échantillons des matériaux C/C avec la présence de l'interphase I1, ayant une épaisseur supposée de 100 nm, avec et sans traitement thermique à 2200°C ont été préparés en lame mince pour l'analyse en MET.

Pour les composites sans THT 2200°C, une zone plus désorganisée apparaît à l'interface fibre-matrice en Fond Noir (figure II.27) avec une épaisseur qui peut être estimée entre 100 et 200 nm. Celle-ci a été caractérisée par DEAS et Haute Résolution afin de déterminer sa microstructure. Les échantillons n'ont pas permis de réaliser des clichés en Haute Résolution suffisamment contrastés pour pouvoir conclure sur l'organisation de l'interphase. En revanche, l'analyse en DEAS fournit des clichés de diffraction avec des anneaux d_{002} largement ouverts. Le logiciel de traitement ANADIF permet de mesurer l'ouverture angulaire de l'interphase ce qui donne des valeurs de **OA = 50°**. Cette valeur correspond bien à un pyrocarbone désorganisé de type Laminaire Lisse ce qui se corrèle bien avec la valeur de l'angle d'extinction de **Ae = 16°** déterminé en microscopie optique.

Un traitement THT 2200°C doit accentuer les différences de structure qui existent entre l'interphase et la matrice. En effet, cette dernière de type Laminaire Rugueux est graphitisable tandis que l'interphase ne l'est pas. Ceci a pour conséquence d'accentuer le contraste entre les deux phases en fond clair contrasté. Ceci permet de confirmer la présence d'une interphase, plus désorganisée que la matrice, d'une épaisseur de 100 à 200 nm qui ne subit que peu de modifications structurales par traitement thermique.

II.4.3.2 L'interphase I2.

La même étude que pour l'interphase I1 a été faite pour l'interphase I2. Des échantillons ont été préparés à partir de matériau C/C en présence de l'interphase I2 avec et sans traitement thermique à 2200°C.

L'analyse en microscopie électronique en transmission a permis de confirmer que le dépôt d'une interphase, d'environ 100 nm et de microstructure moins anisotrope que celle de la matrice avait été préalablement déposée, en particulier par la technique du fond clair (figure II.28) et en frange de réseau (figure II.29). Les photos des interfaces fibre-matrice après le THT 2200°C (figure II.30) montrent une différence de contraste qui apparaît clairement entre, la zone interfaciale qui n'a pas graphité (le dépôt étant un pyrocarbone laminaire lisse), et le

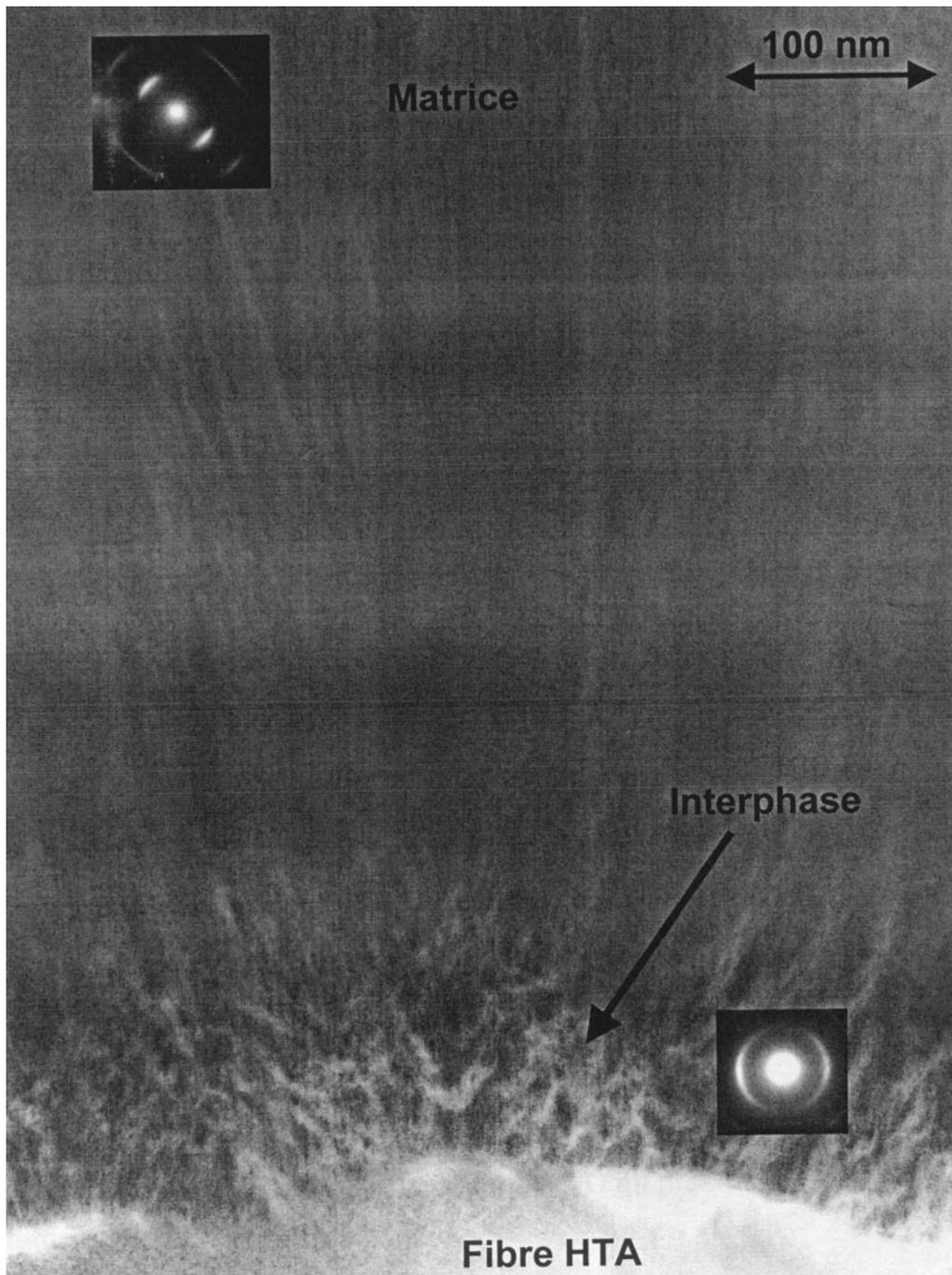


Figure II.27 Caractérisation de l'interphase I1 par un cliché en Fond Noir par MET.

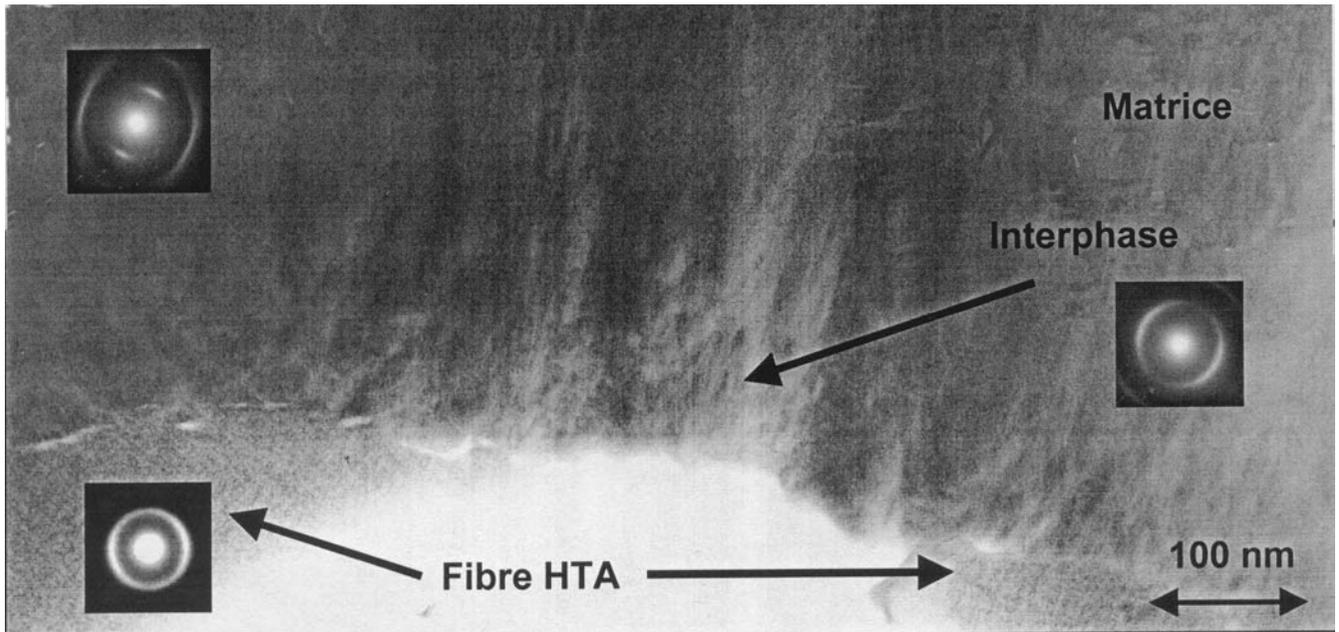


Figure II.28 Caractérisation de l'interphase I2 par un cliché en Fond Noir par M.E.T. et les clichés en DEAS des différentes zones observées.

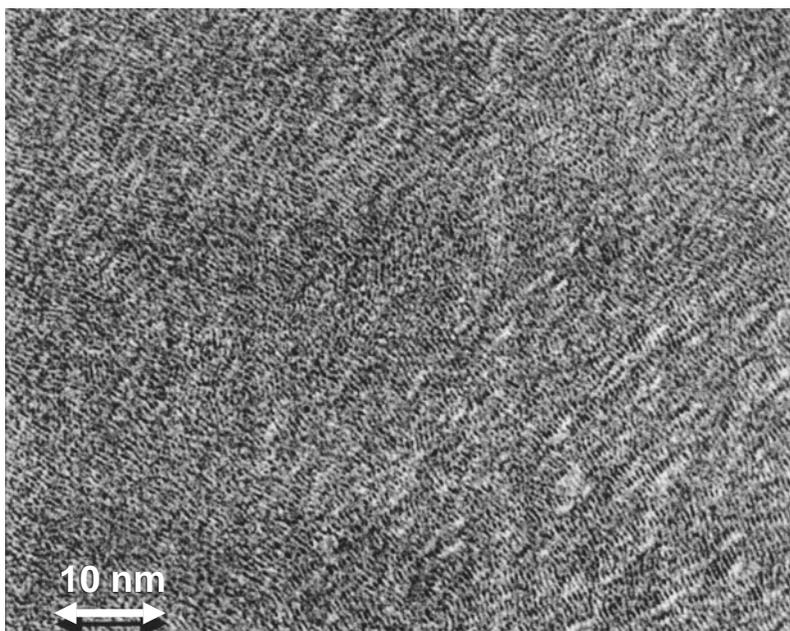


Figure II.29 Caractérisation de l'interphase I2 par M.E.T. en Haute Résolution.

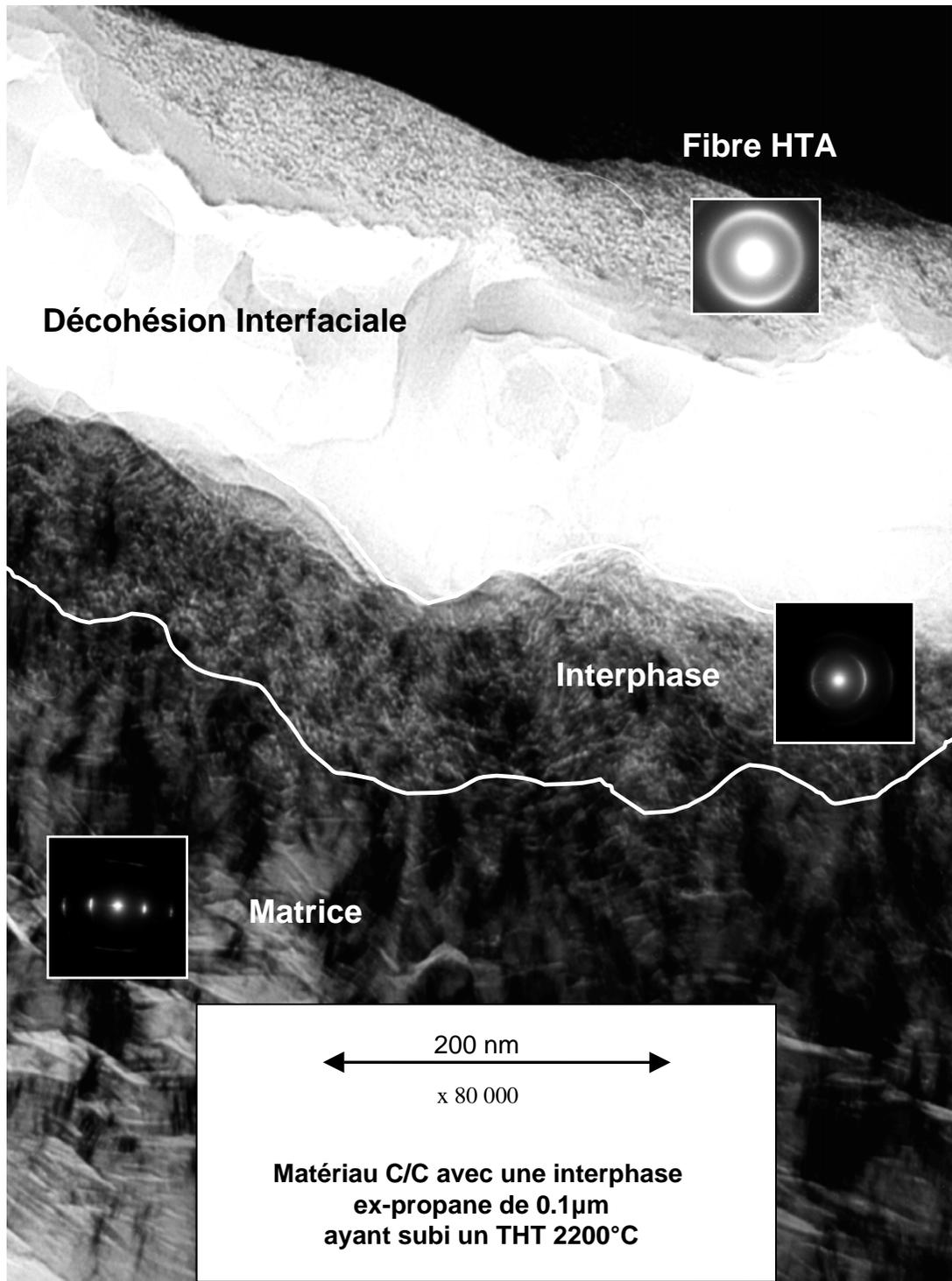


Figure II.30 Cliché en fond clair contrasté du matériau C/C/C 1000.1 après un THT 2200°C.

reste de la matrice qui a évolué vers une structure plus proche de celle du graphite. L'épaisseur de l'interphase pouvant alors être mesurée est de l'ordre de 150 nm.

L'étude de l'interphase I2 en DEAS a permis de caractériser la microstructure avec une ouverture angulaire des anneaux de diffraction de $\theta = 60^\circ$. Cette mesure corrobore la différence d'angle d'extinction observée en microscopie optique pour les deux interphase. Bien que I1 et I2 soit des pyrocarbones laminaires lisses, il existe une différence de structure entre les deux interphase avec un dépôt, I1, possédant une meilleure anisotropie.

II.4.4 L'interphase ex-toluène I_{tol}.

L'étude en microscopie électronique en transmission de l'interphase I_{tol} n'a pas pu être correctement réalisée. En effet, une mauvaise préparation des échantillons (par amincissement ionique) n'a pas permis d'obtenir de clichés suffisamment contrastés pour mettre en évidence la présence de cette interphase.

Par conséquent, seule la mesure de la prise de masse, équivalente aux interphase I₁ et I₂, et l'observation des ces mêmes interphase en microscopie électronique en transmission permet de supposer que l'interphase I_{tol} a été déposée de façon uniforme et avec une épaisseur de l'ordre de 100nm. Mais aucune confirmation par microscopie électronique en transmission n'a pu être donnée.

II.5 – Conclusion.

L'élaboration de composites carbone/carbone à interface fibre/matrice modifiée a été obtenue par dépôt d'interphases de pyrocarbone de microstructure et d'épaisseur contrôlées. Celles-ci ont été déposées de façon homogène par I-CVI sur des plaques d'une texture fibreuse tissée en satin 8, méchée, aiguilletée, de fibres de carbone HTA stabilisées à 1600°C. La matrice de pyrocarbone de type Laminaire Rugueux (**Ae = 22°** et **OA = 23°**) a ensuite été déposée jusqu'à obtenir une densité finale de composite de **d = 1,80**.

Les interphases présentent trois microstructures différentes :

- **I1** est une interphase ex-propane de type Laminaire Lisse (**Ae = 16** et **OA° = 50°**) élaborée à 900°C
- **I2** est une interphase ex-propane de type Laminaire Lisse (**Ae = 13** et **OA° = 60°**) élaborée à 1000°C. Ce pyrocarbone est donc plus désordonné que celui de l'interphase I1.
- **ItoI** est une interphase ex-toluène dont la structure diffère des pyrocarbones élaborés à partir du propane. L'analyse par microscopie optique montre un pyrocarbone d'aspect laminaire lisse mais dont l'extinction est atteinte pour un angle **Ae = 20°**.

De plus, plusieurs épaisseurs d'interphase I1 et I2, ont été élaborées.

A partir de ces plaques de composites, des éprouvettes de caractérisation mécaniques ont été usinées. Différentes sollicitations mécaniques ont été appliquées afin de connaître quelle est l'influence de ces diverses interphases sur le comportement et les propriétés mécaniques des carbone/carbone.

CHAPITRE III

SOLLICITATIONS UNIAXIALES A TEMPERATURE AMBIANTE

III – Sollicitations uniaxiales à température ambiante.

III.1 Introduction.

Différentes couches minces de pyrocarbone ont été déposées à l'interface fibre/matrice de composites par dépôt chimique en phase vapeur. Ces interphases varient par leur structure (trois pyrocarbones différents sont étudiés) et leur épaisseur. Pour les composites C/C, cette zone interfaciale est un endroit singulier du matériau tant du point de vue de la mécanique (lieu des transferts de charge entre le renfort et la matrice ainsi que des déviations de fissures matricielles) [Trouvat 1996] que de celui de l'oxydation éventuelle (en service) [Labruquère 1998].

L'écart de module entre la fibre de carbone et la matrice de pyrocarbone ainsi que l'existence de paramètres architecturaux tels que la présence d'un embuvage et d'un aiguilletage vont eux aussi jouer un rôle important dans le comportement mécanique à température ambiante des C/C. Cette étude a pour but de montrer l'influence de la liaison fibre/matrice sur le comportement mécanique de composite C/C. Deux sollicitations à température ambiante ont été étudiées mettant en jeu des comportements mécaniques du C/C différents: **la traction uniaxiale** et **la compression uniaxiale**.

Après avoir décrit la procédure expérimentale d'application des différentes sollicitations mécaniques, le comportement d'un matériau C/C de référence sans interphase a été défini et explicité pour chacune de ces caractérisations, puis des essais ont été réalisés sur des matériaux élaborés avec des nuances d'interface fibre/matrice différentes et les résultats comparés à ceux des composites de référence. Un premier chapitre explicite les résultats obtenus à partir de sollicitations en traction uniaxiale, puis un second chapitre s'attache à expliquer les comportements observés en compression uniaxiale.

Enfin, une dernière partie est consacrée à l'influence d'un **traitement thermique à 2200°C** (THT 2200°C) sur le comportement mécanique en traction uniaxiale à température ambiante d'un matériau composite C/C. Il s'agit d'étudier le rôle d'une interphase de pyrocarbone en tant que matériau "compliant" thermique entre fibre et matrice et son effet sur les propriétés mécaniques du composite.

III.2 – Procédure expérimentale.

III.2.1 Appareillage de sollicitation mécanique.

Les caractérisations par sollicitations uniaxiales sont de deux types : traction et compression. Dans les deux cas, le sens de la sollicitation est le sens X (sens de trame du tissu), le sens Z étant celui de l'aiguilletage du matériau. Toutes les études ont été réalisées à l'aide d'un montage à mors hydrauliques sur un appareillage INSTRON (figure III.1).

Les déformations longitudinales ont été mesurées à l'aide d'extensomètres à contact, l'écartement entre les couteaux étant de 20 mm. Pour chaque essai, deux extensomètres ont été placés en vis-à-vis sur l'éprouvette. Lorsqu'un trop grand écart des valeurs données par les deux extensomètres apparaît (une différence supérieure à 15 %), l'essai est rejeté.

L'asservissement en déplacement est contrôlé par un des deux extensomètres longitudinaux. La vitesse de sollicitation est fixée à **0.1 mm/min**.

III.2.2 Les éprouvettes.

Les éprouvettes prélevées dans les plaques densifiées sont de type 'haltère'. Leurs dimensions données à la figure III.2, ont été choisies afin d'obtenir un volume utile suffisamment représentatif. Le fût est de 30 mm avec une section de 60 mm². Leur épaisseur a été fixée à 6 mm afin de pouvoir usiner deux éprouvettes dans l'épaisseur de la plaque. Les dimensions du fût ont été conservées pour les éprouvettes destinées à être testées à haute température.

La densité (d) de chaque éprouvette a été mesurée par une double pesée à l'eau permettant aussi l'accès à la porosité (v_p) de chaque matériau : $d \approx 1.80$ et $v_p \approx 8.50\%$.

III.2.3 Les essais avec cycles de charge-décharge.

Certains essais ont été réalisés avec des cycles de charge-décharge tous les 0.1% de déformation. Leur modélisation permet de calculer un **paramètre d'endommagement** et d'en suivre son évolution en cours d'essai, d'évaluer les **déformations résiduelles** et les **frottements internes** du composite en calculant **l'aire de chaque cycle**.

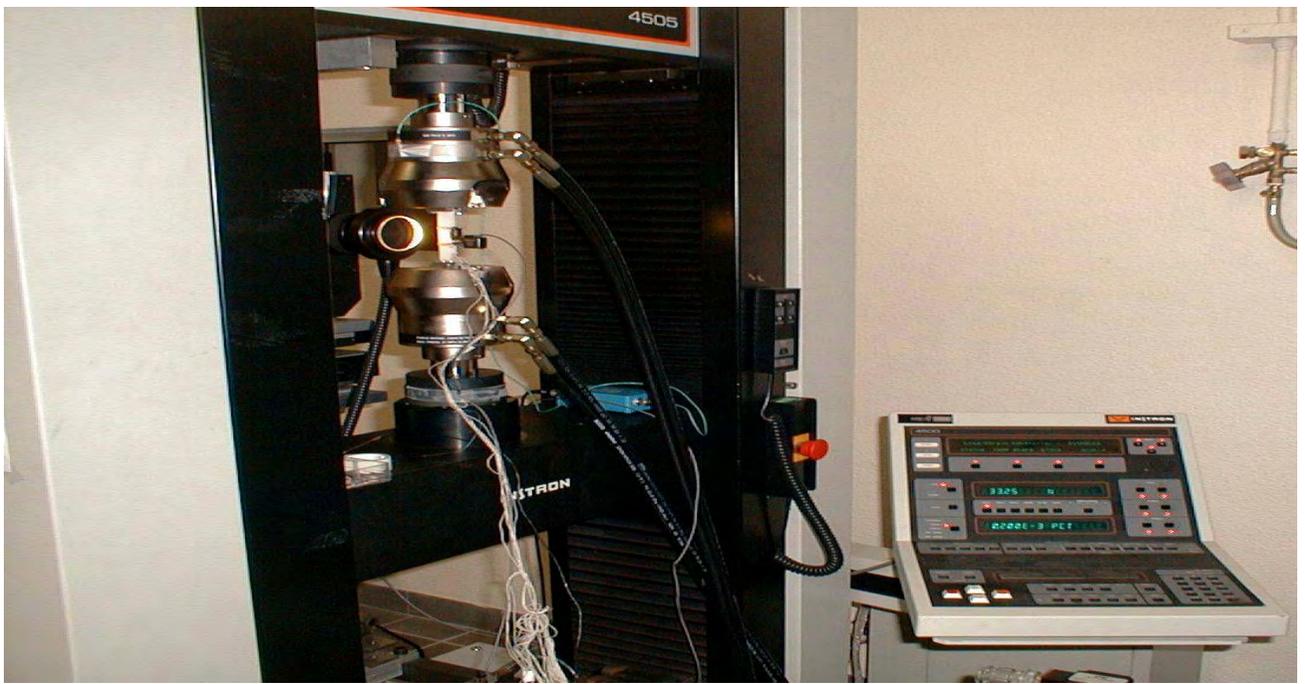


Figure III.1 Montage de sollicitation uniaxiale à l'ambiante

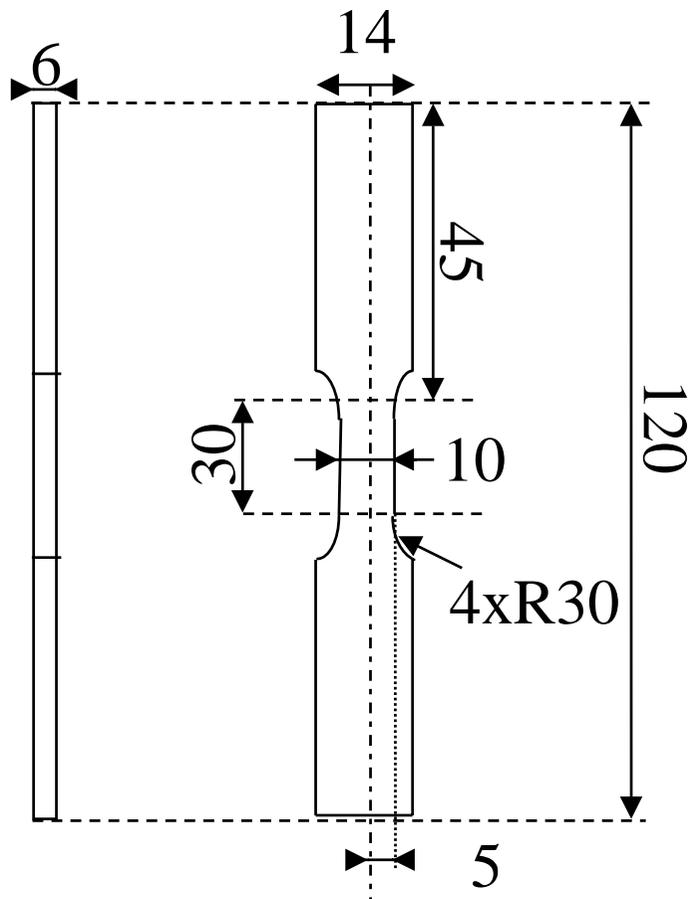


Figure III.2 Schéma des éprouvettes de sollicitation à l'ambiante.

Les cycles de charge-décharge permettent de déterminer un **paramètre d'endommagement [Kachanov 1958]:** $D = E/E_0$

avec E = le module sécant du cycle.

E_0 = le module d'Young.

Le calcul du module sécant est obtenu par une régression linéaire de l'ensemble des points composant le cycle. En effet, le cycle n'étant pas symétrique (la recharge se faisant de façon plus linéaire que la décharge), il n'est pas possible de faire une détermination géométrique. La pente de la droite de régression donne donc le module sécant E .

Grâce à ces essais cyclés, la **déformation résiduelle** du matériau lors de la sollicitation peut être déterminée par la déformation à contrainte nulle qui existe à la décharge totale du cycle. Elle traduit le caractère irréversible de l'endommagement subi par le matériau C/C.

L'aire des cycles de charge-décharge est proportionnelle à l'énergie dissipée par **frottement interne** au cours de cet essai dans le matériau référence. Un calcul de ces aires par intégration numérique permet de tracer leur évolution en fonction de la déformation correspondant au début de la décharge du cycle. Les frottements, qui apparaissent au niveau des fissures, peuvent être de deux types :

- Frottement entre deux fils.
- Frottement entre fibre et matrice.

Enfin, si les droites sécantes à chaque cycle sont prolongées, elles se trouvent être toutes concourantes en un point. Ce point caractérise la nature des contraintes résiduelles se produisant dans le composite lors de son retour à température ambiante après son élaboration. Plus ce point est éloigné de l'origine, plus ces contraintes résiduelles sont importantes.

III.2.4 Emission acoustique.

En parallèle, l'émission acoustique est enregistrée grâce à un capteur piézo-électrique résonnant à 800 kHz (5R80, PAC), relié à un préamplificateur de bande passante 600-1200 kHz et de gain 40 dB. Celui-ci est relié à une chaîne d'acquisition de type Locan 320 dont le gain est réglé à 20 dB. Le capteur est placé sur le fût de l'éprouvette . L'enregistrement de l'émission acoustique permet d'avoir une indication sur la fissuration de l'éprouvette durant la sollicitation.

III.2.5 Etude des faciès de rupture.

Après chaque sollicitation, les faciès de rupture des éprouvettes ont été observés au microscope électronique à balayage pour mieux comprendre le comportement interfacial fibre/matrice en fonction de chaque type d'essai. L'étude des faciès de rupture permet de mieux appréhender les modes d'endommagement qui se produisent dans le composite. En effet, l'étude au microscope électronique à balayage montre l'état de décohésion fibre/matrice après la rupture. S'il y a peu de décohésion fibre/matrice et que la surface de rupture du fil est plate, l'interface **fibre/matrice est forte** : la propagation de la fissure matricielle a engendré un rupture catastrophique de l'éprouvette. Au contraire, si le faciès de rupture présente de nombreuses décohésions et de fortes longueurs de déchaussement, **l'interface est faible**. Elle joue alors un rôle de déviateur des fissures matricielles en protégeant le renfort de la rupture (tant que sa propre déformation à rupture n'est pas atteinte).

III.2.6 Suivi «in situ» d'un essai de traction.

Un suivi de l'essai de traction «in situ» a été réalisé grâce au montage mis en place au LCTS et représenté à la figure III.3 [Guillaumat 1994]. Il nécessite le polissage, grâce à différents disques diamantés, d'une des faces de l'éprouvettes. Ce montage inclut un microscope optique (grandissements utilisés x187, x295, x416) reposant sur une platine à trois degrés de liberté en translation. L'ensemble est couplé à un système d'enregistrement vidéo comprenant une caméra CCD et une acquisition de données sous logiciel Labview®. Six vues sont prises (à partir d'une éprouvette préalablement polie) tous les 0.1 % de déformation jusqu'à la rupture puis recomposées en une seule image. Cet appareillage a été utilisé afin de caractériser les endommagements de C/C de référence par traction uniaxiale.

En outre, un traitement d'image sous logiciel Labview®. permet de déterminer les champs de déformation locale du matériau [Tardif 1998] [Dufour 2000].

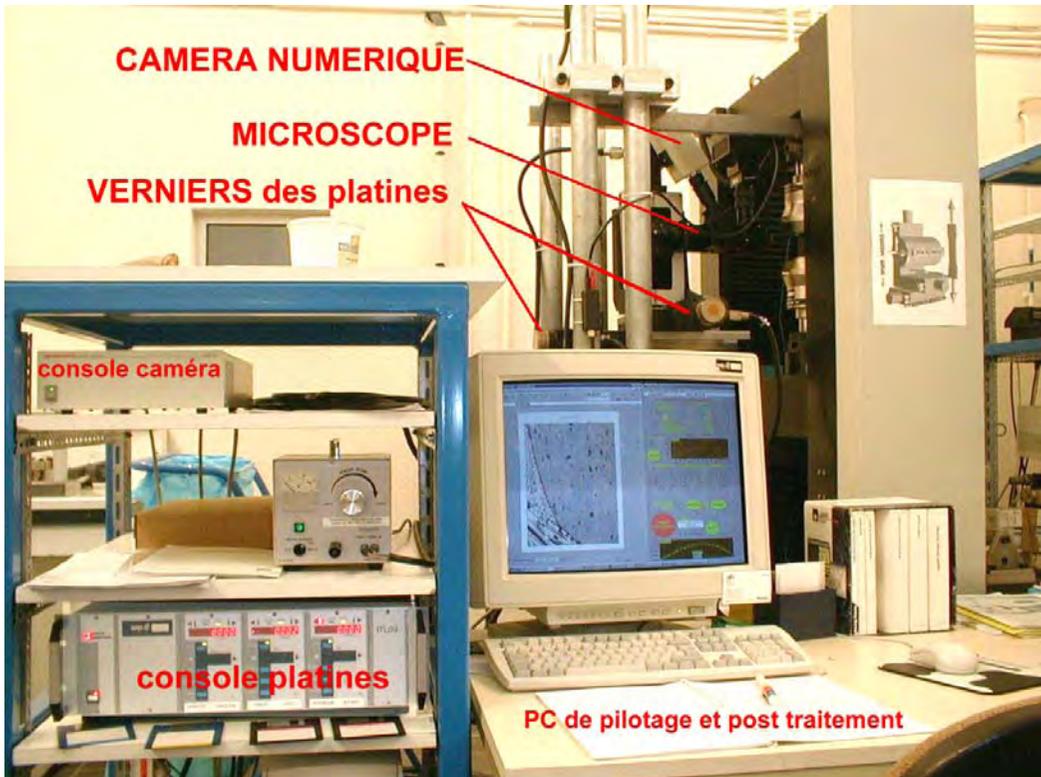
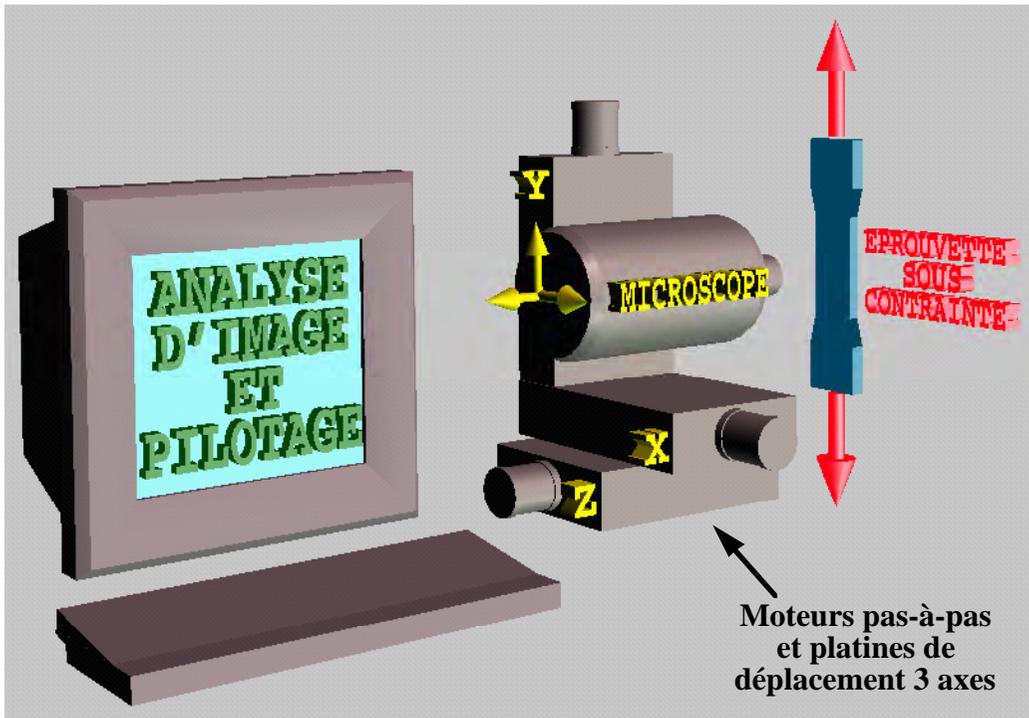


Figure III.3 Schéma et photographie de l'expérience d'observation in-situ par une acquisition numérique d'un essai mécanique de sollicitation uniaxiale .

III.3 – Sollicitation de traction uniaxiale.

III.3.1 Le matériau référence.

III.3.1.1 Comportement mécanique en traction.

Quatre éprouvettes ont été testées en traction uniaxiale selon l'axe X (sens du tissage, cf. chapitre II) du matériau. Ces éprouvettes proviennent des deux plaques de référence du premier lot de densification (C/C1 et C/C2) et de la plaque de référence du deuxième (C/C3). Leurs caractéristiques sont données au tableau III.1 :

Plaque	Eprouvette	Porosité ouverte	Densité vraie	Densité apparente
C/C 1	11	9,1%	1,97	1,79
	12	10,6%	1,98	1,77
C/C 2	21	8,0%	1,98	1,82
	22	8,1%	1,97	1,81
C/C 3	71	5,3%	1,90	1,80
	72	5,4%	1,86	1,77

Tableau III.1 Caractéristiques des éprouvettes de référence.

Les courbes de contrainte/déformation sont données à la figure III.4.

Les essais sont peu dispersés et reproductibles particulièrement ceux effectués sur les éprouvettes du premier lot de densification. En effet, les deux éprouvettes obtenues à partir de la plaque de référence du deuxième lot de densification ont des valeurs de contrainte et de déformation à rupture légèrement plus élevées (**177 ±11 MPa, 0.81±0.07 %**) que les autres (**161 ±3 MPa, 0.61 ±0.01 %**). Ceci peut être expliqué par une élaboration différente (quatre cycles de densification au lieu de deux) ce qui se traduit par une porosité ouverte de ces deux éprouvettes plus faible que pour les quatre autres. Quelques caractérisations thermiques (diffusivité thermique) ont aussi montré une différence entre ces mêmes lots de densification.

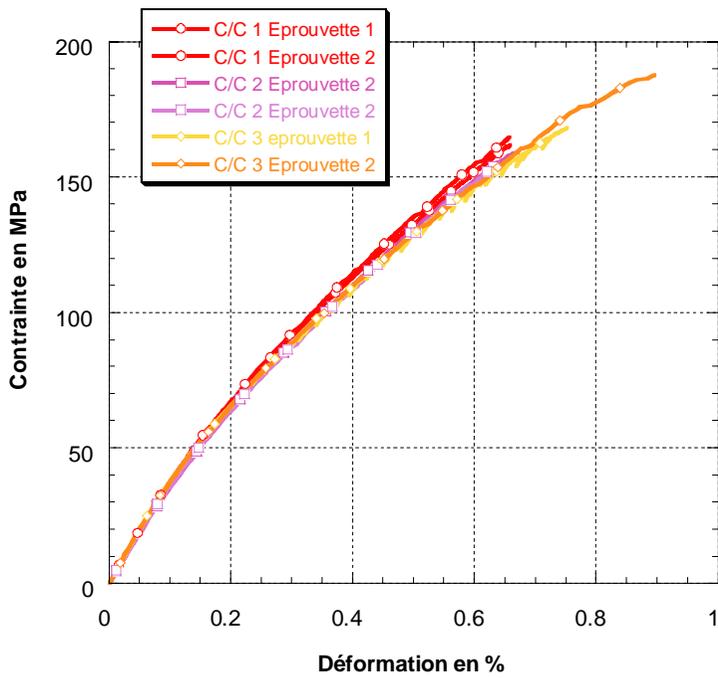


Figure III.4 Courbe contrainte-déformation en traction de composites C/C 2.5D sans interphase.

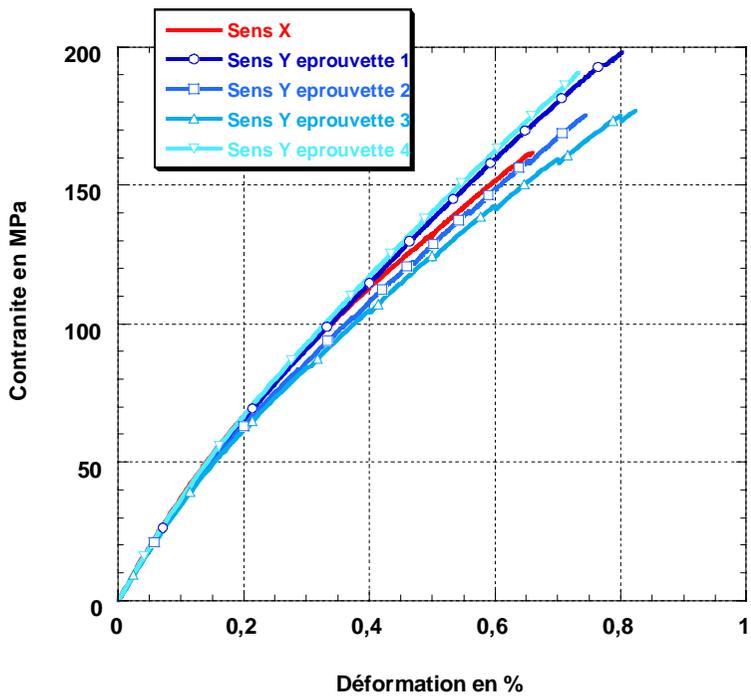


Figure III.5 Courbe contrainte-déformation de composites C/C 2.5D sans interphase dans le sens Y et dans le sens X.

Le comportement est **non élastique, non linéaire, endommageable** avec apparition de déformations résiduelles lors de l'essai. Le calcul des différents modules d'Young (tangente à l'origine de la courbe contrainte-déformation) donne une valeur très reproductible pour tous les essais de **$E = 40.7 \pm 0.3$ GPa**. Ce comportement est classique pour un tel composite C/C. Le mode de fissuration et d'endommagement a déjà été décrit [**Siron 1996**] [**Tallaron 1996**] [**Pailhès 1999**].

Des essais dans le sens Y ont été réalisés sur la plaque C/C 1 afin de déterminer si le matériau est bien équilibré. Ces essais de traction ont été réalisés selon la même procédure expérimentale que pour le sens X (Figure III.5). Le matériau semble équilibré puisqu'il n'y a que peu d'écart entre les résultats obtenus selon les deux axes de sollicitation. Seules les valeurs de contrainte et de déformation à rupture sont légèrement supérieures dans le sens Y (**$\sigma_R = 185 \pm 12$ MPa** et **$\epsilon_R = 0.78 \pm 0.04$ %**) car les mèches dans ce sens ont été placées en tension lors de l'aiguilletage dans le sens Z. En outre, cette mise en tension dans le sens Y provoque une dispersion des caractéristiques à rupture plus élevée que dans le sens X.

Les faciès de ruptures des composites de référence montrent de nombreuses et importantes décohésions fibre/matrice avec des déchaussements de plusieurs centaines de micromètres (figure III.6). Le composite C/C sans interphase a donc une **interface faible**.

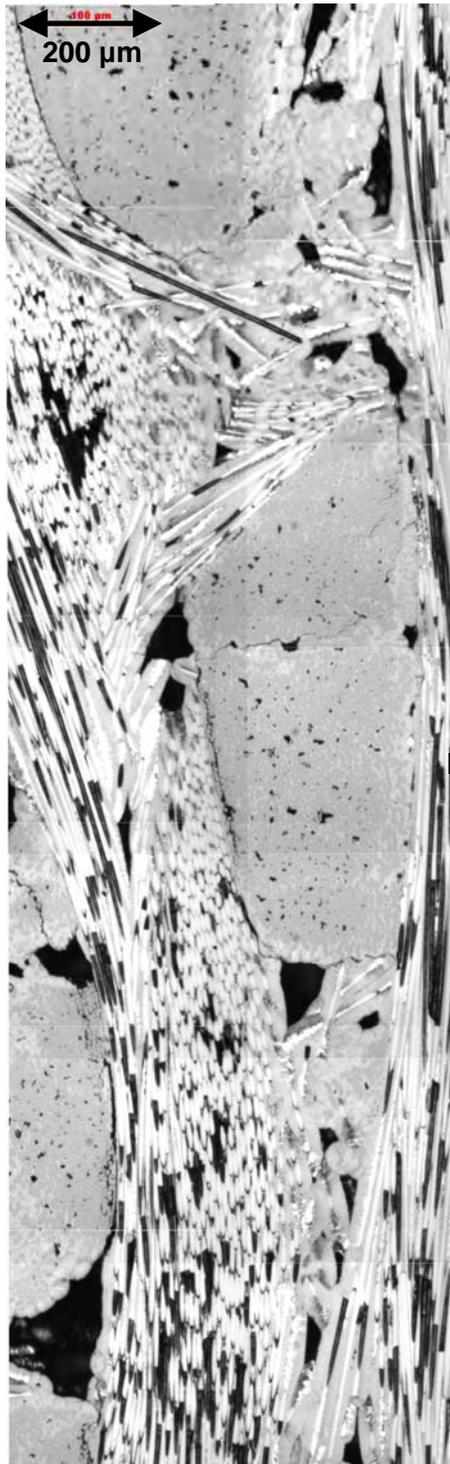
III.3.1.2 La visualisation «in-situ» de l'endommagement.

La zone étudiée par le système de suivi in-situ de l'essai donne des indications sur les modes d'endommagement du composite. Une vue de l'état initial (figure III.7.a) montre bien que le composite C/C est dans un état préfissuré (avant sollicitation). Ces préfissurations sont de trois types:

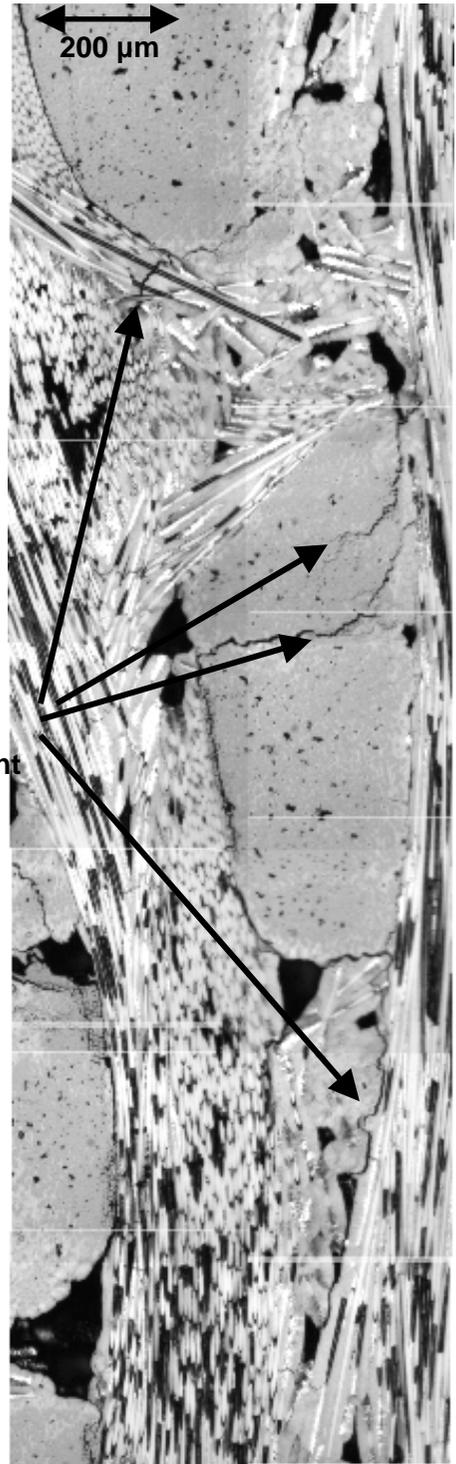
- décohésion fibre/matrice dans les torons, mode a.
- fissuration intra-strate, mode a.
- fissuration inter-strate, mode b.

L'observation de cette même zone à une déformation proche de la rupture, $\epsilon_R = 0.64\%$, (figure III.7.b) montre que la déformation sous charge suit les modes de fissuration mis en évidence par O. Siron (mode a, b et c).

Les clichés de la figure III.8 montrent l'évolution au cours de la déformation d'une fissure préexistante de mode a du matériau (a). Pour un allongement macro de 0.3% (b), alors que l'ensemble du matériau est peu déformé, la fissuration intra-toron atteint 1.5% (élargissement



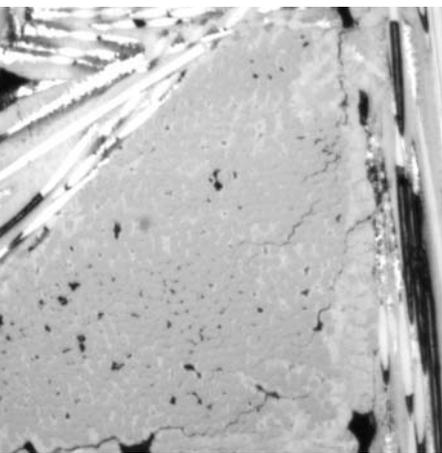
a)



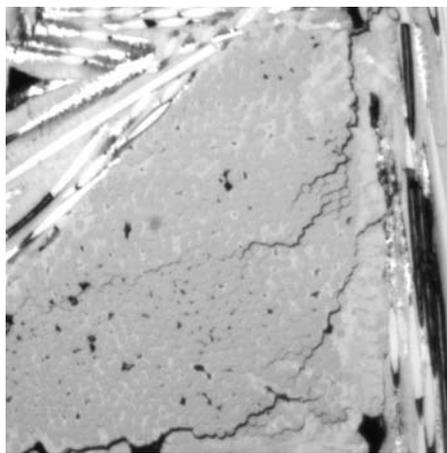
b)

Fissuration
responsable de
l'endommagement

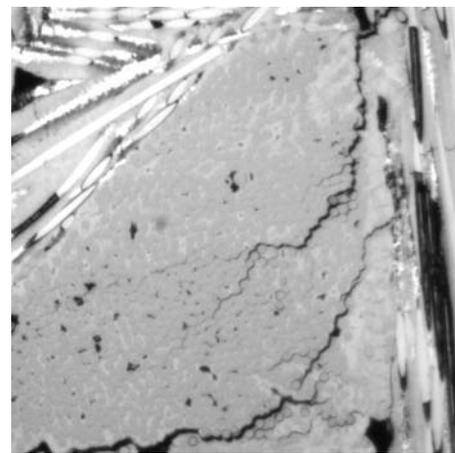
Figure II.6 Visualisation de l'endommagement d'un C/C 2.5 D sans interphase pendant une sollicitation en traction uniaxiale à température ambiante à deux états de déformation longitudinale, 0% (a) et 0.6% (b).



a)

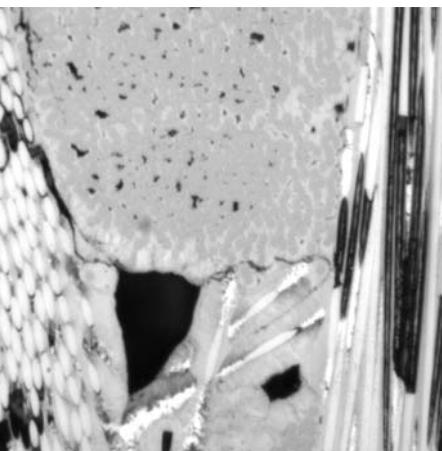


b)

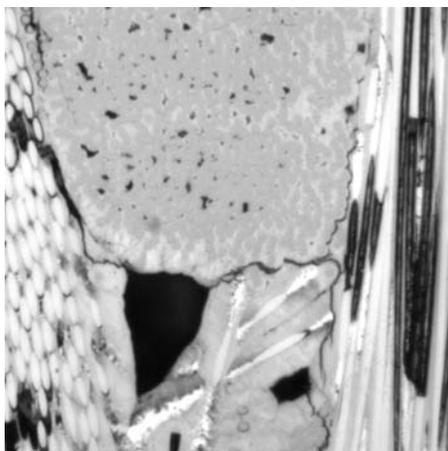


c)

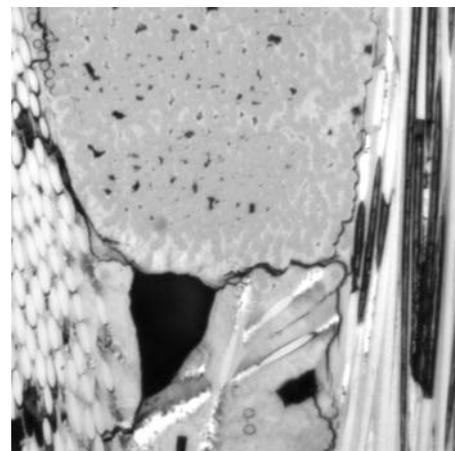
Figure III.7 Visualisation d'une fissure de mode a à trois déformations, 0% (a), 0.3% (b) et 0.6% (c)



a)

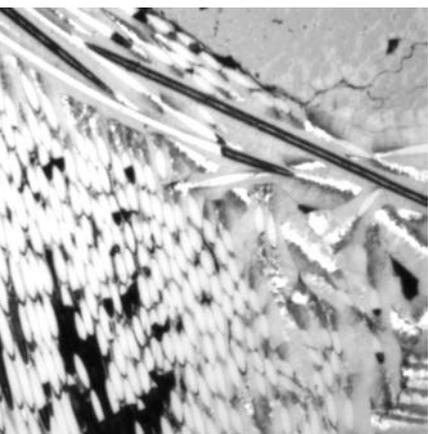


b)

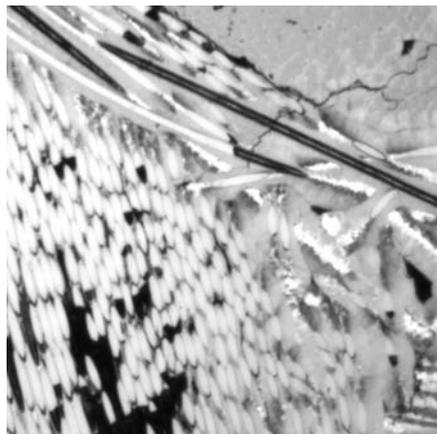


c)

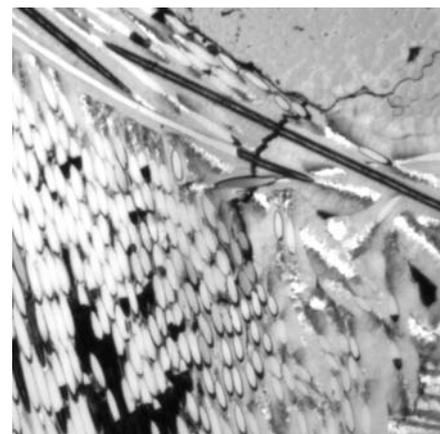
Figure III.8 Visualisation d'une fissure de mode b à trois déformations, 0% (a), 0.3% (b) et 0.6% (c)



a)



b)



c)

Figure III.9 Visualisation d'une fissure de mode c à trois déformations, 0% (a), 0.3% (b) et 0.6% (c)

des fissures initiales). Ensuite la fissuration se poursuit (c) et se propage au profit d'une porosité dans une interface inter-fil (mode b) d'une manière catastrophique (figure III.6.b).

La figure III.9 montre l'évolution d'une fissure de mode b. Elle aussi est initiée par une fissuration initiale de type inter-strate (a). Puis celle-ci se prolonge vers d'autres interfaces fil-fil (b) pour s'élargir (c) jusqu'à créer une totale décohésion des torons entre eux.

Enfin, on constate que les fils longitudinaux se fissurent eux aussi en cours de sollicitation. La figure III.9 montre une fissure de mode c qui apparaît dans un fil transverse (a) puis se propage dans le fil longitudinal (b) pour ensuite créer un endommagement longitudinal (c). La fissure reste perpendiculaire aux fibres et non à la sollicitation.

Le suivi in-situ a permis de confirmer que les modes d'endommagement du C/C étudié sont bien les mêmes que ceux déjà observés pour des matériaux C/C semblables. Le calcul des déformations locales a permis de montrer que les fissures de mode a provoquent de fortes déformations dans les fils ($\varepsilon = 1.5\%$) supérieures à la déformation macroscopique. Pour la fissuration de mode b, les déformations sont faibles dans chacun des fils concernés. Par contre, une forte distorsion est constatée lorsque la déformation de part et d'autre de l'endommagement est prise en compte. Les structures sont donc peu déformées et la résistance à la charge se fait par friction au niveau de la décohésion interstrate.

Enfin, quel que soit le mode d'endommagement considéré, celui-ci est lié à la propagation du pré-endommagement interne du matériau.

III.3.1.3 Exploitation des essais cyclés.

Des essais de traction avec des cycles de charge-décharge tous les 0.1% de déformation ont été réalisés (figure III.10). La présence de ces cycles ne modifie ni le comportement du matériau ni la rupture du matériau. L'enregistrement de l'émission acoustique montre qu'aucune émission, et donc aucun endommagement, ne se produit lors du cycle.

La figure III.11 reproduit l'évolution du paramètre d'endommagement en fonction de la déformation. On constate une rigidification du matériau au début de la sollicitation. Ce phénomène proviendrait d'un réalignement des fils dans l'axe de la traction [Siron 1996]. Ensuite, l'endommagement évolue de façon presque linéaire jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Il est alors lié à l'apparition de fissures de mode a, b, et c dans le composite. Ce sont les fissures de mode a qui font intervenir la force de la liaison fibre/matrice. Celles-ci apparaissent dans les premiers dixièmes de déformation.

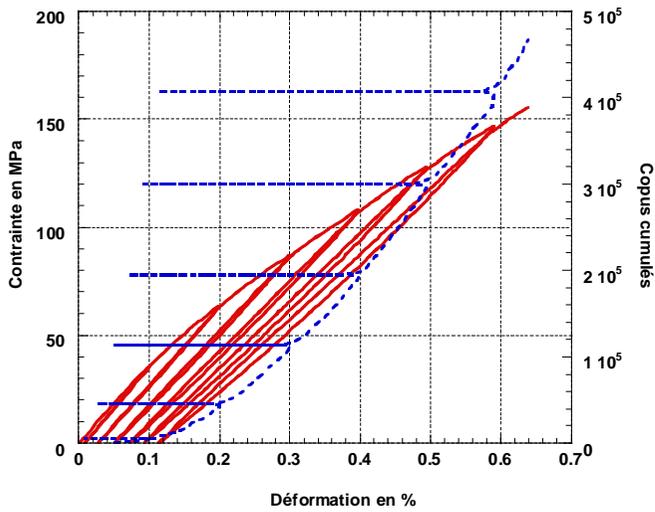


Figure III.10 Courbe de contrainte-déformation d'un C/C sans interphase avec cycles de charge décharge .

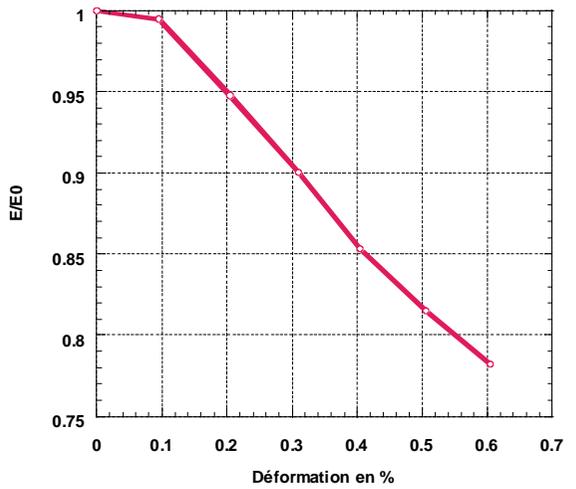


Figure III.11 Évolution du paramètre d'endommagement d'un C/C sans interphase.

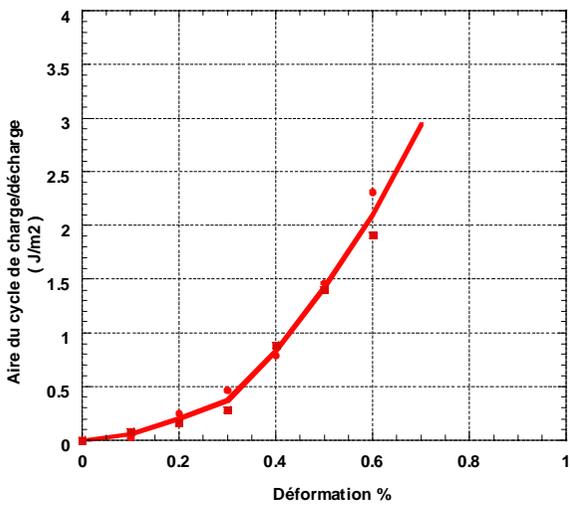


Figure III.12 Évolution des aires de cycles d'un C/C sans interphase.

La figure III.12 montre que l'évolution des aires de cycles en fonction de la déformation se fait de façon exponentielle jusqu'à la rupture. Plus la déformation augmente, plus les différentes interfaces du composite laissent place à des glissements soit entre fils soit entre la fibre et la matrice.

L'évolution de la déformation résiduelle est linéaire en fonction de l'émission acoustique : celle-ci est donc bien représentative de l'endommagement du matériau.

III.3.2 Les interphases ex-propane I1 et I2.

Les matériaux élaborés avec la présence des interphases de pyrocarbone ex-propane I1 et I2 sont étudiés par traction uniaxiale. Les conditions d'essai sont les mêmes que celles utilisées pour le matériau référence permettant ainsi une comparaison de leur comportement.

III.3.2.1 Caractérisation du comportement mécanique.

Pour chaque interphase étudiée, quatre éprouvettes ont été testées provenant de deux plaques différentes (deux essais non cyclés et deux essais cyclés). Le tableau III.2 donne les caractéristiques de chaque éprouvette.

Interphase	Plaque	Eprouvette	Porosité ouverte %	Densité vraie	Densité apparente
I1	900.1	31	8,71	1,99	1,81
		32	8,58	1,98	1,81
	900.2	41	8,25	1,98	1,82
		42	8,59	1,98	1,81
I2	1000.1	51	8,26	1,98	1,82
		52	8,40	1,97	1,80
	1000.2	61	8,02	1,97	1,81
		63	8,75	1,97	1,80

Tableau III.2 Caractéristiques des éprouvettes sollicitées en traction.

Les éprouvettes ont une densité apparente et une porosité ouverte très proche de celles des matériaux de référence C/C 1 et C/C 2. Ceci évite toutes dispersions des résultats dues à une différence de densité ce qui est souvent le cas pour des C/C.

Les courbes de contraintes déformations des éprouvettes avec interphase I1 (figure III.13) et I2 (figure III.14) sont comparées à celles d'un composite de référence.

Dans les deux cas, aucune modification du comportement mécanique n'est observée, celui-ci est toujours de type non-élastique, non-linéaire, endommageable. La présence de l'interphase n'a pas permis d'obtenir un comportement en traction amélioré dans les composites 3D comme cela avait été le cas pour les minicomposites [Trouvat 1996].

Le calcul des modules ne montre aucune variation entre les matériaux référence et ceux à interphase de pyrocarbone.

Interphase	Module d'Young (Gpa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
Sans	40.7 ± 0.3	161 ± 3	0.61 ± 0.01
I1	41 ± 0.2	176 ± 5	0.78 ± 0.09
I2	41.2 ± 1	159 ± 15	0.60 ± 0.06

Tableau III.3 Comparaison des caractéristiques mécaniques des composites C/C 3D en traction à l'ambiante.

Seule une plus grande dispersion des caractéristiques à rupture apparaît avec la présence d'une l'interphase. En effet, le matériau référence ne présente quasiment aucune dispersion. Deux tendances apparaissent: les valeurs tendent à augmenter légèrement en présence de l'interphase I1 alors qu'elle semblent diminuer avec l'interphase I2.

Mais seules des tendances peuvent être évoquées car le faible nombre d'éprouvettes testées ne permet pas d'exclure la dispersion généralement observée pour les composites C/C 3D.

Par contre, l'observation au MEB des faciès de rupture des éprouvettes montre une différence de comportement selon la nature de la liaison fibre/matrice (figure III.15, III.16 et III.17). En effet, le faciès des composites en présence de l'interphase I2 est assez plan sans grande décohésion fibre/matrice, caractéristique d'une interface plutôt forte. En revanche, ceux des composites comportant l'interphase I1 montrent des décohésions fibre/matrice importantes du même type que pour le matériau référence sans interphase, caractéristique

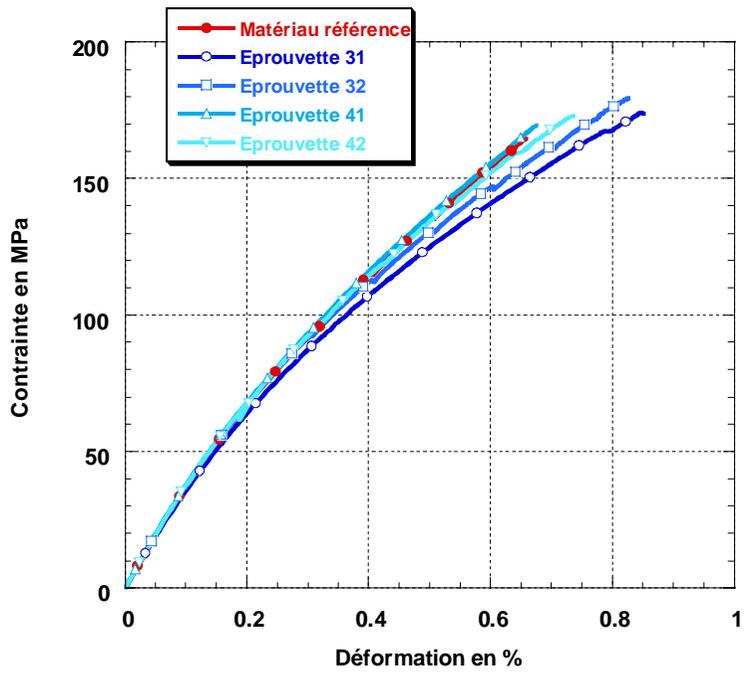


Figure III.13 Courbe contrainte déformation de composites C/I1/C 3D.

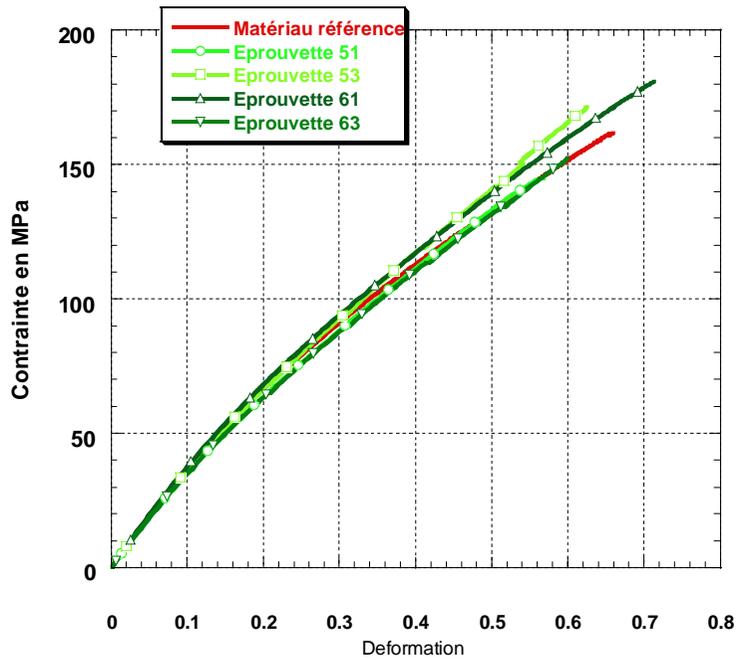


Figure III.14 Courbe contrainte déformation de composites C/I1/C 3D.

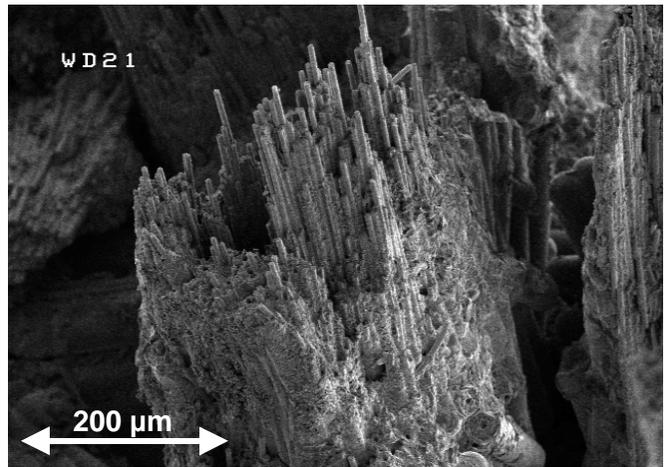


Figure III.15 Faciès de rupture du C/C de référence.

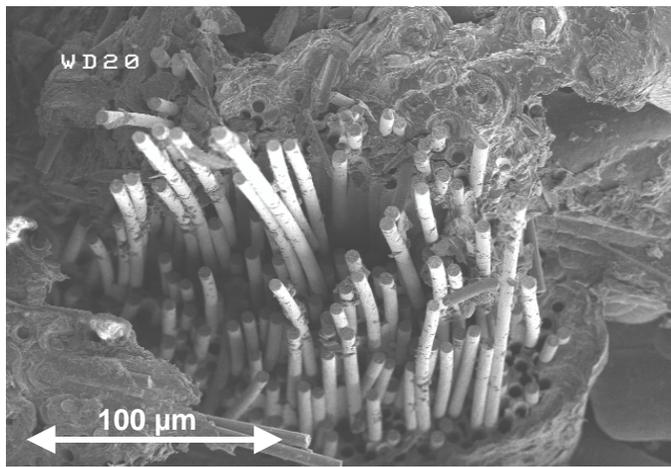


Figure III.16 Faciès de rupture du C//1/C.

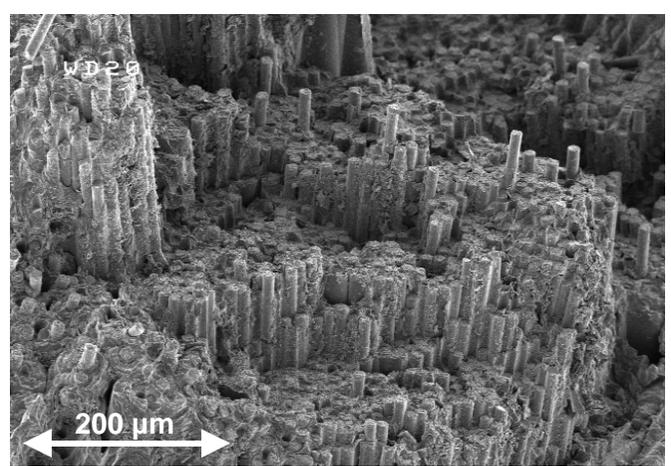


Figure III.17 Faciès de rupture du C/12/C.

d'une interface plutôt faible. Il semble donc que la présence d'une interphase de pyrocarbone plus désordonnée renforce la liaison interfaciale. L'interphase I2 rendrait cette liaison trop forte ne permettant pas de décohésion fibre/matrice, conduisant à une légère diminution des propriétés à rupture du composite . Si l'interphase I1 augmente la force de la liaison, elle autorise néanmoins des décohésions interfaciales fibre/matrice, ce qui améliore donc les valeurs des déformations et contraintes à rupture.

III.3.2.2 Exploitation des essais de traction cyclés.

Comme pour le matériau référence, des sollicitations de traction cyclées tous les 0.1% de déformation ont été réalisées sur les composites avec la présence de l'interphase I1 et I2 (respectivement figure III.18 et III.19).

Le mode de sollicitation cyclique ne modifie pas le comportement mécanique du composite. La courbe contrainte-déformation est non élastique, non linéaire, endommageable avec apparition de déformations irréversibles en cours d'essai. Les cycles sont assez refermés. Leur forme non symétrique est la même que celle constatée lors des essais conduit sur le matériau de référence. Aucune émission acoustique ne se produit lors des cycles ce qui montre l'absence d'endommagement lors de ces cycles. Les essais cyclés des matériaux à interface fibre/matrice modifiée ont globalement le même aspect que ceux sans présence d'interphase.

De même que pour le matériau référence, toutes les droites sécantes aux cycles de charge décharge sont concourantes. La présence d'une interphase de pyrocarbone modifie les coordonnées de ce point dans le sens d'un état de contraintes résiduelles initiales plus importantes. Les interphases déposées limiteraient la préfissuration du matériau ce qui augmenterait l'état de contrainte résiduelles à température ambiante. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée par microscopie optique étant donnée la trop grande préfissuration des C/C même pour le matériau référence.

Interphase	Eprouvette	Déformation (%)	Contrainte (MPa)
Sans	12	-0.33	-140
	22	-0.35	-150
I1	32	-0.47	-190
	42	-0.35	-130
	43	-0.40	-170
I2	52	-0.39	-166
	63	-0.46	-185

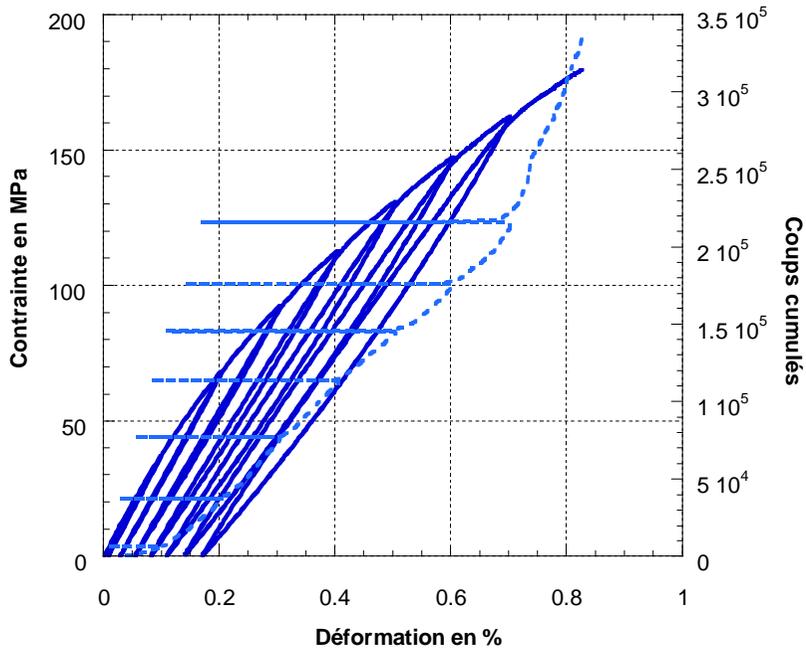


Figure III.18 Courbe contrainte déformation avec cycles de charge décharge d'un composite C/I/C.

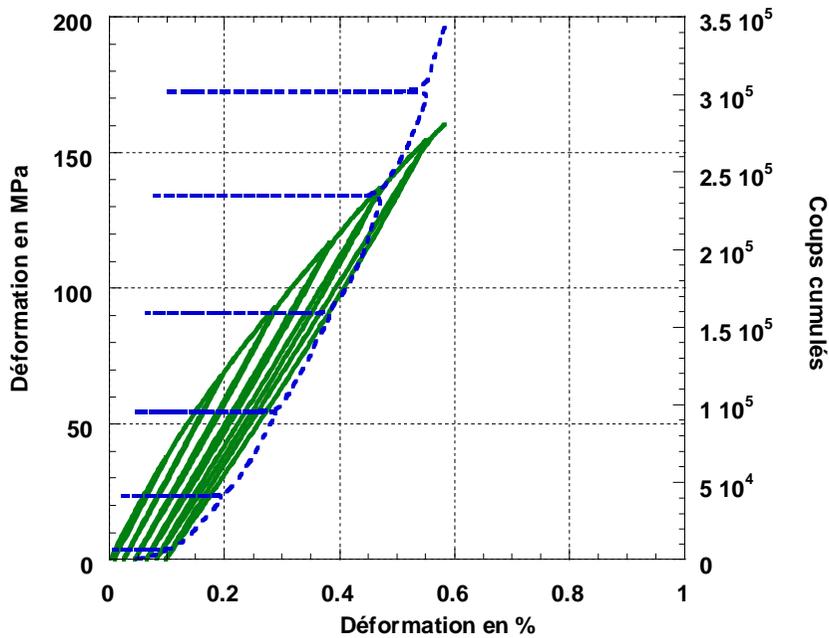


Figure III.19 Courbe contrainte déformation avec cycles de charge décharge d'un composite C/I/C.

Tableau III.4 Coordonnées du point de concours des droites sécantes aux cycles de charge décharge.

Les variations du paramètre d'endommagement $D = E/E_0$ ont été tracées en fonction de la déformation (figure III.20). Aucune modification significative de l'évolution du paramètre d'endommagement n'est observée.

L'évolution de l'aire des cycles en fonction de la déformation est présentée à la figure III.21. Trois comportements différents sont observés; le seul paramètre modifié étant l'interphase, les différences observées peuvent être attribuées à une modification des frottements fibre/matrice en fonction de la nature de la liaison interfaciale.

Une énergie plus faible est dissipée quand l'interphase I2 a été déposée par rapport au composite de référence sans interphase. Ceci doit être mis en relation avec l'aspect des faciès de rupture qui, en présence de l'interphase I2, ne présentaient que très peu de décohésion fibre/matrice. Cette interphase a créé une liaison interfaciale forte limitant les décohésions donc tout frottement fibre/matrice dans le matériau. Une énergie plus faible est donc dissipée par frottement dans le matériau.

En revanche, en présence de l'interphase I1, une énergie plus importante est dissipée par frottement. Cette interphase autorise une bonne décohésion fibre/matrice (de nombreuses décohésions sont observées sur les faciès de rupture). Dans ce cas, une énergie plus importante que pour le matériau de référence est nécessaire pour créer une déformation équivalente.

La présence d'une interphase modifie donc de façon importante la micromécanique liée aux interfaces fibre/matrice. Malgré cela, le comportement global n'en est pas modifié de façon significative.

III.3.2.3 Influence de l'épaisseur de l'interphase.

Différentes plaques de C/C ont été élaborées avec les épaisseurs d'interphase suivantes:

- Pour l'interphase I1, 0.1 μm , 0.3 μm et 1 μm .
- Pour l'interphase I2, 0.1 μm , 0.5 μm et 1 μm .

Des éprouvettes ont été usinées à partir de ces plaques, et leur comportement mécanique étudié.

L'épaisseur de 1 μm de pyrocarbone revient à densifier totalement le fil puisque la distance entre deux fibres est inférieure au micromètre. Des C/C/C ont ainsi été réalisés avec des fils

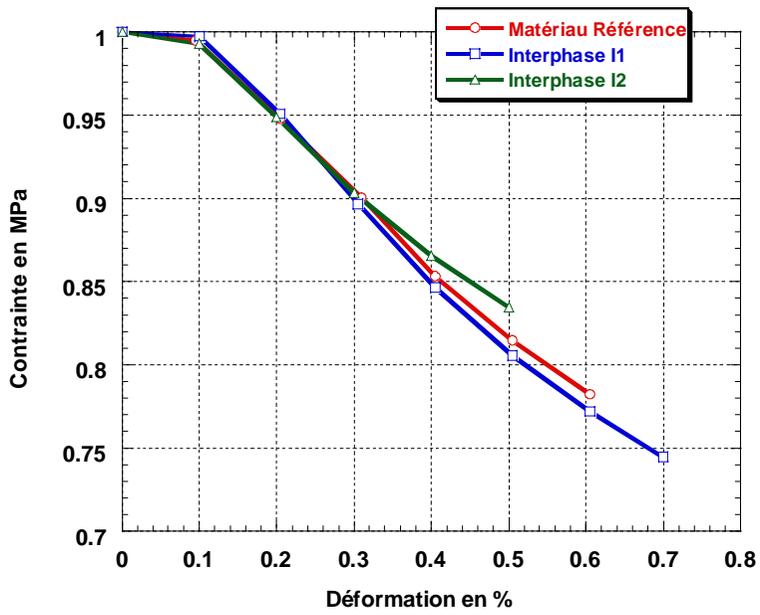


Figure III.20 Évolution du paramètre d'endommagement des différents C/C.

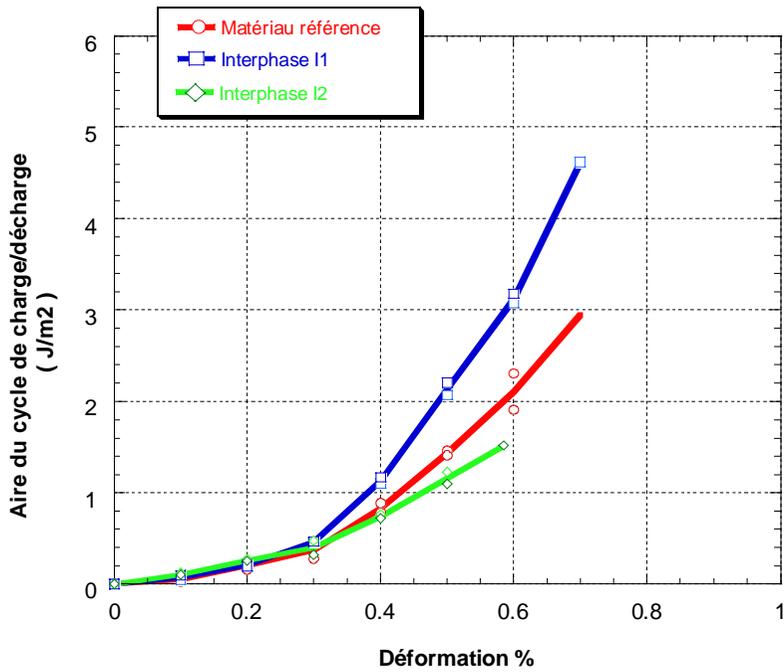
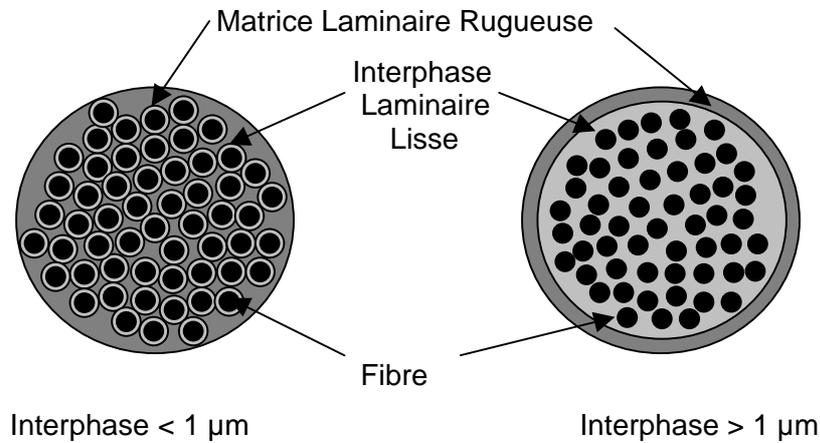


Figure III.21 Évolution des aire de cycles de charge décharge des différents C/C.

densifiés par un pyrocarbone laminaire lisse (Interphase I1 et I2) enrobé d'une matrice de laminaire rugueux.



Des essais de traction à température ambiante ont été conduits sur des éprouvettes avec ces différentes épaisseurs d'interphase. Les courbes sont comparées à celle du matériau de référence C/C 4 qui a subi la même densification (figure III.22 et III.23).

Les courbes contrainte-déformation ne montrent que peu d'influence de l'épaisseur d'interphase sur le comportement mécanique : il est toujours comparable à celui du matériau référence sans interphase. Les tendances qui avaient été observées avec le dépôt d'une interphase de 0.1 μm se retrouvent et ne sont pas modifiées par cette augmentation d'épaisseur.

Le calcul des modules ne montre aucune modification nette des valeurs. Une légère augmentation du module se produit avec l'augmentation de l'épaisseur de l'interphase. Ce résultat est difficile à interpréter car on s'attend à ce que le pyrocarbone de type Laminaire Lisse ait un module plus faible que celui de la matrice de type Laminaire Rugueux [Sauder 2000].

Matériau	Référence	Interphase I1 d'épaisseur			Interphase I2 d'épaisseur		
		0.1 μm	0.5 μm	1 μm	0.1 μm	0.3 μm	1 μm
Module (GPa)	41.3	39.2	40.7 \pm 0.4	42.3 \pm 0.5	38.6 \pm 0.6	40.1 \pm 0.6	42 \pm 1.5

Tableau III.5 Module d'Young de C/C à épaisseur d'interphase variable.

Mais il ne faut pas omettre le fait que peu d'essais ont été réalisés (deux ou trois essais de traction par nuance de l'interphase), et que la dispersion des valeurs est un phénomène

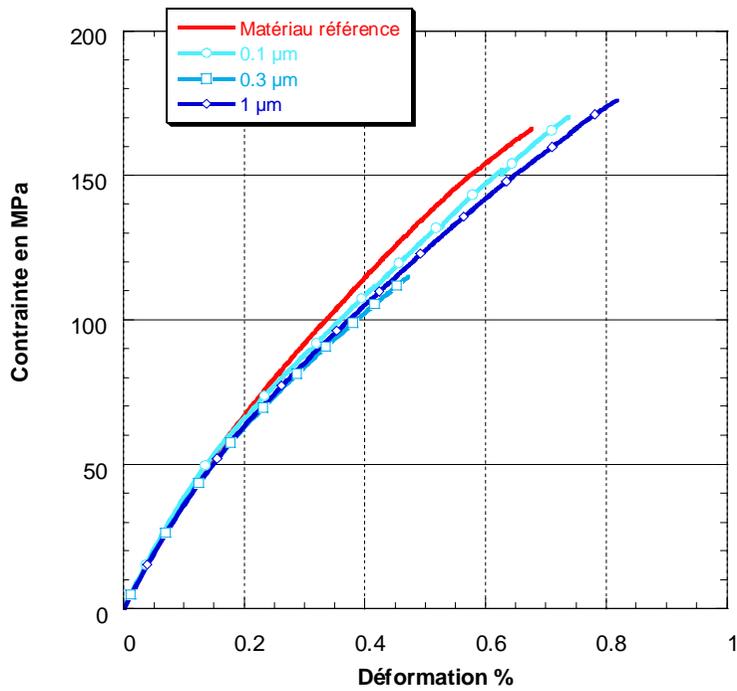


Figure III.22 Influence de l'épaisseur d'interphase sur les courbes contrainte déformation de composite C/11/C.

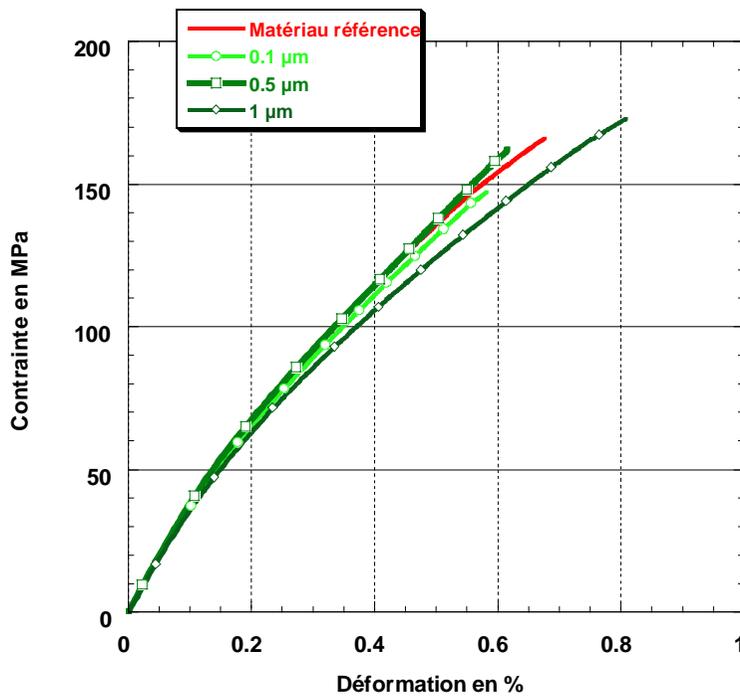


Figure III.23 Influence de l'épaisseur d'interphase sur les courbes contrainte déformation de composites C/12/C.

courant dans les C/C. Seules des tendances peuvent être données sans en tirer de conclusions.

Toutes les nuances d'interphases ont été caractérisées par des essais avec des cycles de charge-décharge afin de déterminer les évolutions du paramètre d'endommagement et de l'aire des cycles en fonction de la déformation. Ces calculs ne donnent aucune influence de l'épaisseur de l'interphase sur ces deux caractéristiques.

III.3.3 L'interphase ex-toluène I_{tol} .

Une autre interphase, de structure différente de celles obtenues par un précurseur propane, a été étudiée. Cette interphase a été élaborée à partir de toluène avec une épaisseur de 0.1 μm . Elle a également été étudiée par traction uniaxiale à l'ambiante selon la procédure utilisée pour les interphase I1 et I2. Les résultats sont comparés à ceux relatifs à un composite de référence sans interphase, C/C 3, densifié exactement de la même façon que les deux plaques ayant une interphase I_{tol1} et I_{tol2} .

III.3.3.1 Caractérisation du comportement mécanique.

L'influence de chaque interphase est mise en évidence à travers la caractérisation mécanique de deux éprouvettes par type de plaque (tableau III.6 et figure III.24).

Interphase	Plaque	Eprouvette	Porosité ouverte	Densité vraie	Densité apparente
Sans	C/C 3	B11	5,33%	1,90	1,80
		B12	5,42%	1,88	1,76
I_{tol}	I_{tol1}	B21	6,43%	1,93	1,81
		B22	7,03%	1,90	1,77
	I_{tol2}	B31	6.68%	1.89	1.78
		B32	6.21%	1.91	1.82

Tableau III.6 Caractéristiques des éprouvettes.

Les courbes contrainte-déformation sont données à la figure III.24.

Les différents matériaux présentent le même comportement mécanique, et ceci malgré la présence d'une interphase de 0.1 μm de pyrocarbone ex-toluène, qui est de type non-

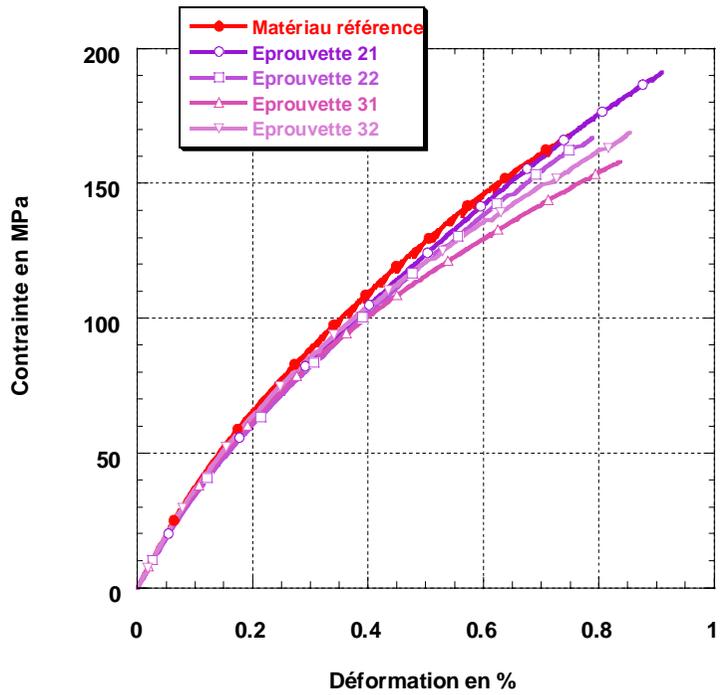


Figure III.24 Courbe contrainte déformation des C/C avec les interphases ex-toluène.

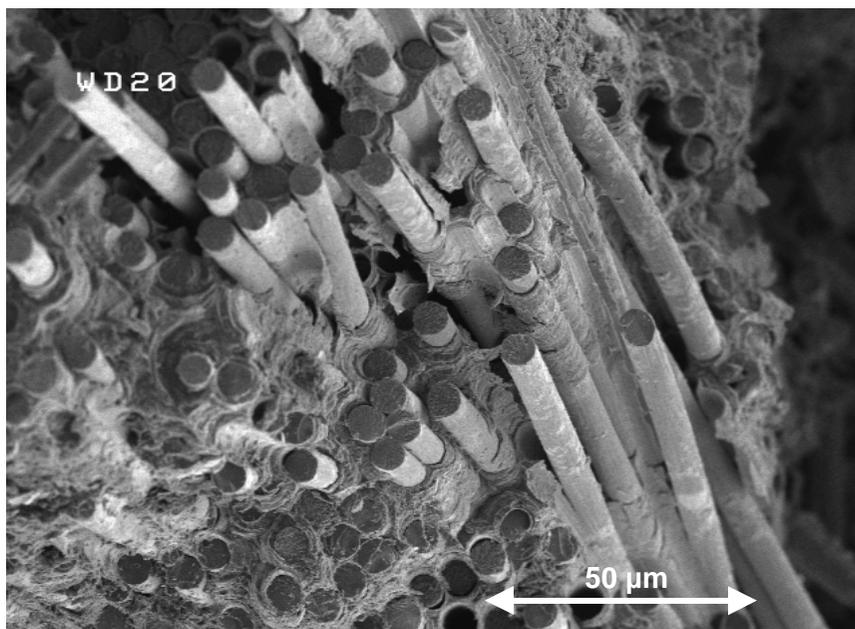


Figure III.25 Faciès de rupture de C/C avec une interphase I_{tot} observés au M.E.B..

élastique non-linéaire endommageable. Les valeurs des modules d'Young ne montrent pas de véritable influence de l'interphase I_{tol} avec une valeur de **41.2 GPa** pour C/C 3 et des valeurs de **38.8 ± 0.1 GPa** pour I_{tos1} et de **40.6 ± 0.2 GPa** pour I_{tol2} .

Pourtant comme pour l'interphase I2, une légère augmentation des caractéristiques à rupture des composites à interphase ex-toluène apparaît puisque les valeurs de déformation et de contrainte à rupture sont respectivement de **0.84 ± 0.02 %** et **171 ± 7 MPa**. De même que pour les matériaux à interphase I1 et I2, une plus grande dispersion des valeurs apparaît avec le dépôt de l'interphase.

Malgré ces légères variations, la présence de l'interphase n'apporte pas de réelles améliorations du composite.

L'observation des faciès de rupture de ces composites M.E.B. (figure III.25) montre une décohésion importante de nombreuses fibres dans les fils longitudinaux, indice d'une interface fibre-matrice plutôt faible. Ce comportement se rapproche de celui du matériau à interphase I1 qui présente outre une décohésion fibre-matrice, une dispersion et une légère augmentation des valeurs à rupture.

III.3.3.2 Exploitation des essais avec cycles de charge-décharge.

Les essais de traction uniaxiale cyclés ne modifient pas le portement mécanique et les propriétés à rupture des matériaux.

L'évolution du paramètre d'endommagement est la même quelle que soit la nature de l'interface (figure III.26). Cet endommagement est, de plus, identique à ceux obtenus pour les matériaux à interphase I1 et I2 avec un endommagement qui évolue de façon linéaire après une rigidification lors des premiers instants de la traction.

Chaque éprouvette testée subit des endommagements irréversibles au cours de la sollicitation qui se traduisent par l'apparition de déformations résiduelles à la fin de chaque décharge.

Sur la figure III.27, l'évolution de l'aire des cycles en fonction de la déformation des matériaux à interphase ex-toluène est comparée à celles matériaux références et des matériaux à interphases I1 et I2. Comme pour les observations sur les valeurs à rupture et sur les faciès de rupture, les composites à interphase I_{tol} suivent les mêmes variations que les composites à interphase I1. Il apparaît donc que cette interphase modifie la liaison

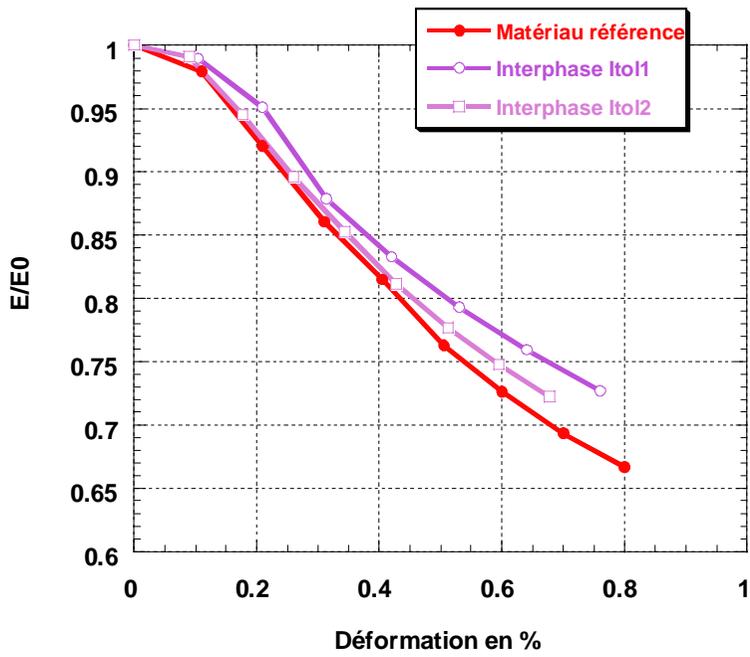


Figure III.26 Évolution du paramètre d'endommagement pour les composites à interphases I_{to1} .

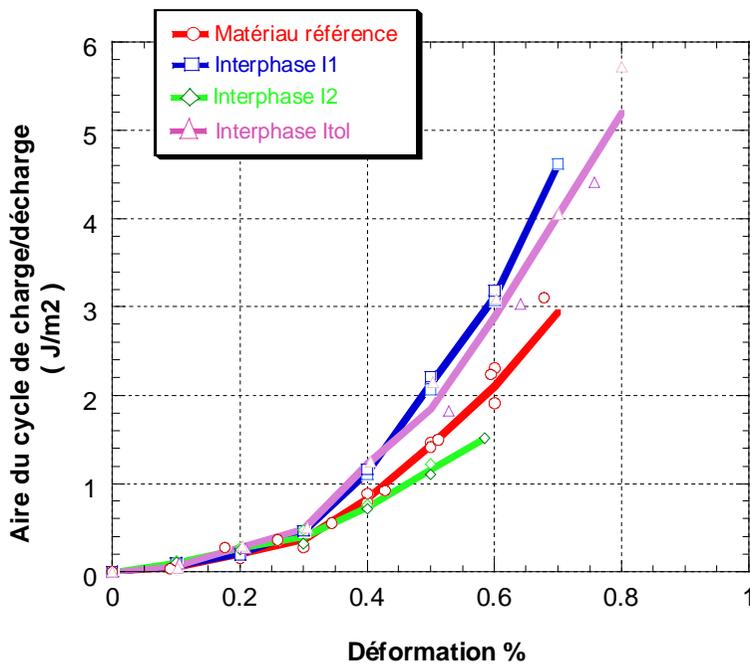


Figure III.27 Évolution des aires de de cycle pour les composites à interface modifiée.

interfaciale en augmentant les énergies dissipées par frottements mais sans les empêcher totalement ce qui semble augmenter légèrement les caractéristiques à rupture du composite.

III.3.4 Conclusion sur les essais de traction uniaxiale.

Les caractérisations en sollicitation de traction uniaxiale ont permis de décrire le comportement mécanique des composites C/C. Celui-ci est de type non élastique, non linéaire, endommageable. Les observations in situ ont montré les évolutions de l'endommagement durant la traction : la fissuration se produit au niveau inter et intra fils.

La présence d'une interphase de pyrocarbone ne modifie globalement ni la loi de comportement ni l'endommagement des composites C/C. Par contre, cette interphase crée une modification de la liaison fibre/matrice qui se caractérise par un changement des faciès de rupture et des valeurs de contrainte et de déformation à rupture. L'interphase I1 rend plus énergétique la liaison fibre/matrice sans empêcher des déchaussements de fibres de carbone. Ceux-ci nécessitent plus d'énergie pour se produire ce qui induit une légère augmentation des caractéristiques à rupture du composite.

Enfin, la variation de l'épaisseur de l'interphase n'a apporté aucune modification du comportement malgré des épaisseurs de l'ordre de 1 μm .

Les essais de traction ont montré que la modification de l'interface fibre/matrice (présence d'une interphase de pyrocarbone) amène quelques changements de certains paramètres micromécaniques mais que l'essentiel du comportement mécanique en traction uniaxiale des composites C/C est dicté par l'architecture fibreuse (embuvage et aiguilletage) qui contrôle l'endommagement et la rupture du matériau.

III.4 – Sollicitation par compression uniaxiale.

Le comportement mécanique en compression de tels composites n'est pas le même qu'en traction mais est-il plus sensible aux modifications interfaciales ? Si oui, l'influence d'une interphase de pyrocarbone peut alors être différente. Dans quelle mesure sa microstructure et son épaisseur vont influencer les paramètres mécaniques du composite ?

III.4.1 Le comportement en compression du matériau référence.

Avant d'étudier l'éventuelle influence de la modification de l'interface fibre/matrice sur le comportement en compression, il convient de bien décrire ce comportement mécanique pour des matériaux référence sans interphase.

III.4.1.1 Description du comportement en compression.

La procédure expérimentale a déjà été explicitée au début de ce chapitre. Trois éprouvettes ont été testées dont les caractéristiques sont données au tableau III.7.

Matériau	Plaque	Porosité ouverte	Densité vraie	Densité apparente
Référence	C/C 1	9,75%	1,97	1,78
		8,43%	1,98	1,81
	C/C 3	7,42%	1,93	1,79

Tableau III.7 Caractéristiques des éprouvettes de C/C référence sollicitées en compression.

Les résultats des sollicitations en compression uniaxiale des éprouvettes de référence sont donnés à la figure III.28 ainsi que la représentation d'un essai cyclé à la figure III.29. Les courbes obtenues sont peu dispersées ce qui laisse supposer que l'essai est bien reproductible. Pourtant, une dispersion importante est constatée pour les valeurs à rupture du matériau. En effet, la rupture ultime des matériaux composites se fait de façon aléatoire en mettant en jeu d'autres phénomènes que la compression (flexion, cisaillement, flambement) ce qui induit une dispersion des résultats plus grande que celle relative aux essais de traction uniaxiale.

Le module en compression pour le matériau référence peut être estimé à **41.1 ± 1 GPa**. Cette valeur est très proche de celle du module en traction pour ces mêmes composites (**E = 40.7 ± 0.3 GPa**)

L'analyse des figures III.28 et III.29 montre :

- Une **non-linéarité** des courbes contrainte-déformation dès le début de l'essai Ceci implique une perte de rigidité du matériau bien qu'aucune émission acoustique ne soit détectée.
- L'émission acoustique montre le présence d'un endommagement pendant l'essai.

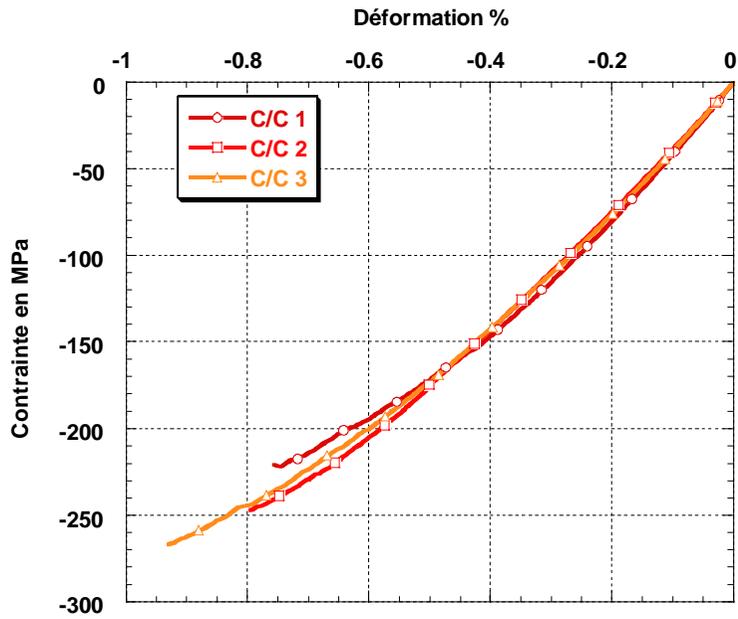


Figure III.28 Courbe contrainte déformation en compression de composites C/C 3D sans interphase.

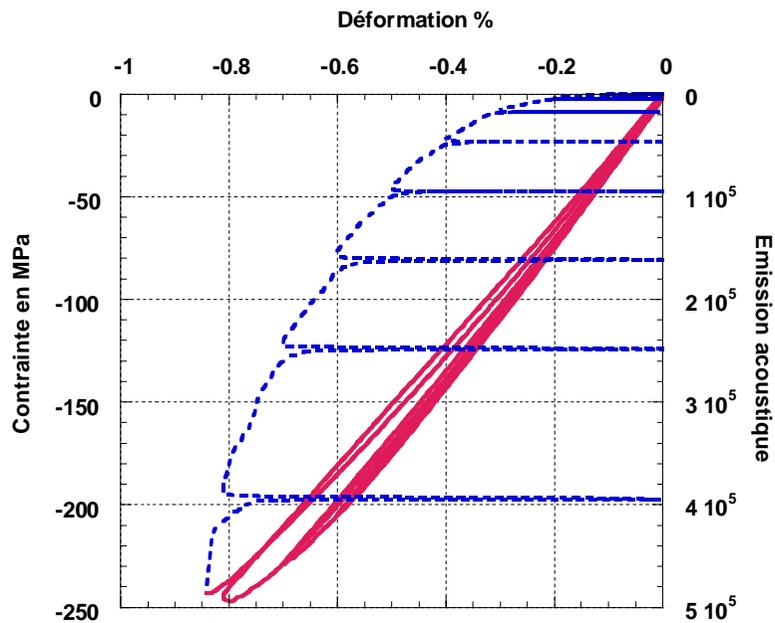


Figure III.29 Courbe contrainte déformation en compression avec cycle de charge décharge de composites C/C 3D sans interphase.

- L'essai cyclé ne fait apparaître quasiment aucune déformation résiduelle, le comportement est donc **élastique**.

- Les cycles de charge-décharge sont très peu ouverts et leurs aires sont presque nulles. Les phénomènes de frottement dans le matériau lors du cyclage (frottement fibre-matrice, frottement fil-fil) sont très faibles.

- En outre, l'émission acoustique ne révèle aucun endommagement lors des cycles de charge-décharge.

Le comportement est donc de type **élastique non-linéaire endommageable**.

Ce type de comportement dans les composites C/C a déjà été décrit comme résultant de **micro flambages** ou de **glissements** fibre-matrice favorisés par la fissuration matricielle initiale. La perte de rigidité initiale n'est pas associée à un endommagement matriciel (émission acoustique presque nulle jusqu'à -0.2% de déformation) comme c'est le cas pour les essais de traction uniaxiale. De plus, une observation au microscope optique d'éprouvettes de C/C après rupture en compression, montre une importante décohésion fibre/matrice dans les torons, d'où la création lors de la compression de nombreuses fissures de mode (a) créant de la fissuration matricielle. Ce comportement a été décrit par un flambement des fibres suivi de glissements pendant la compression [**Pailhès 1999**].

Mais contrairement aux comportements décrits par J. Pailhès, le matériau étudié ne possède pas de déformation résiduelle même en fin d'essai ($\epsilon_{res} < -0.02\%$). Son comportement ne peut se décomposer en deux parties (l'une non-linéaire élastique et l'autre endommageable avec déformation résiduelle), mais en un seul **comportement élastique non-linéaire, non-endommageable**.

En outre une observation en microscopie optique d'une section transverse polie ne montre pas de décohésions fibre/matrice importantes dans les fils longitudinaux (figure III.30). Les micro-flambements des fibres de carbone ne semblent pas avoir eu lieu.

L'observation des faciès de rupture au MEB semble confirmer cette hypothèse de flambement interne du matériau lors de sollicitations en compression uniaxiale (figure III.31). Mais, celui-ci ne peut pas être associé à une sollicitation à l'échelle des fibres indépendamment les unes des autres mais à une échelle supérieure, celle du fil. En effet, ce flambement probable des fils longitudinaux a laissé des empreintes en forme de quadrillage sur les bords des torons. Ceci explique alors que la fissuration observée en microscopie optique est plus largement de mode (b), inter-fils, que de mode (a), intra-fil.

La figure III.32 montre que les fibres elles aussi ont subi une sollicitation en compression avec des faciès qui ne sont plus plans (rupture en traction) mais représentatifs d'une rupture en flexion ou en cisaillement.

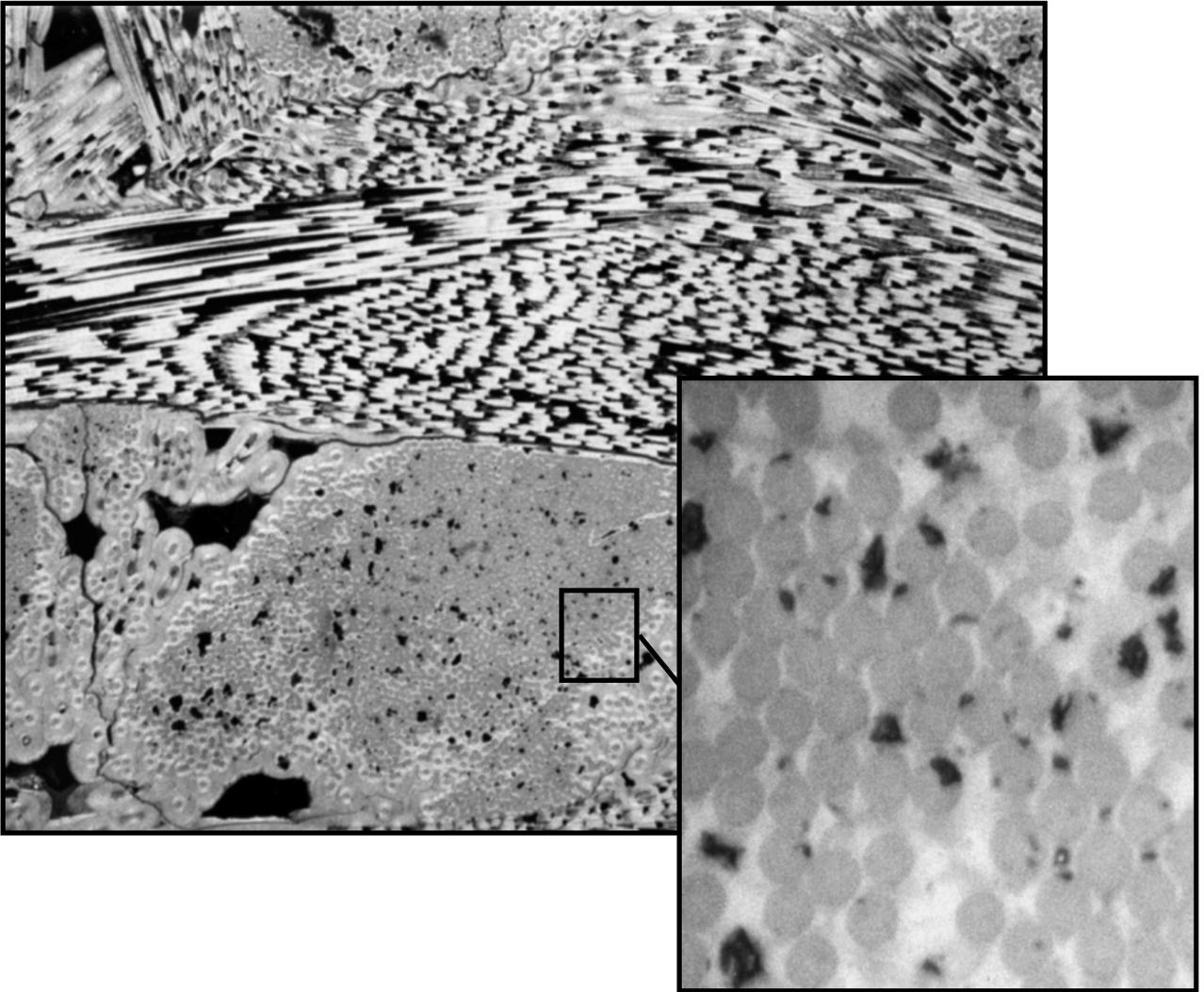


Figure III.30 Observation en microscopie optique d'une surface polie d'un C/C après rupture en compression.

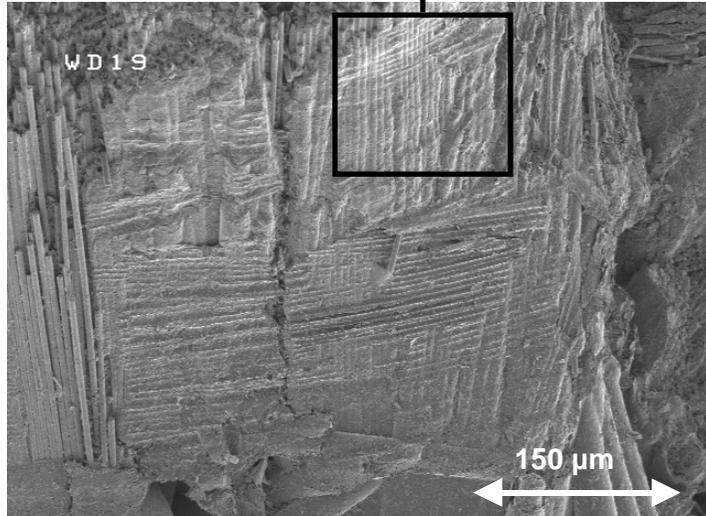
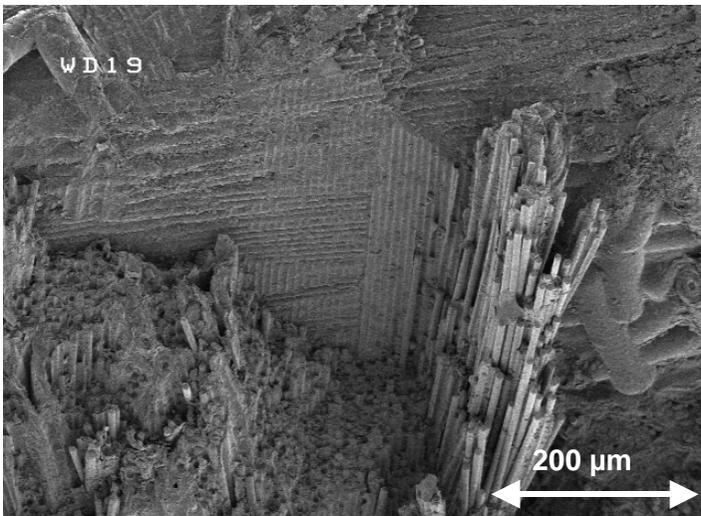
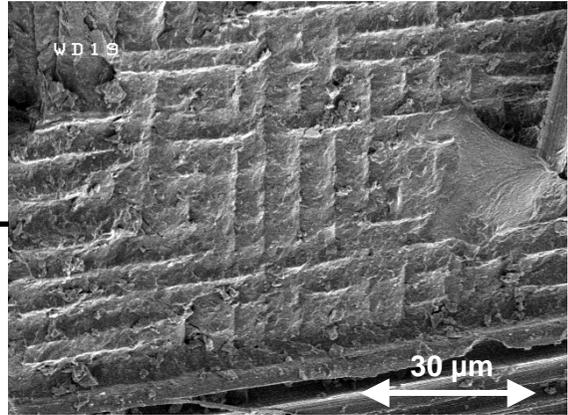
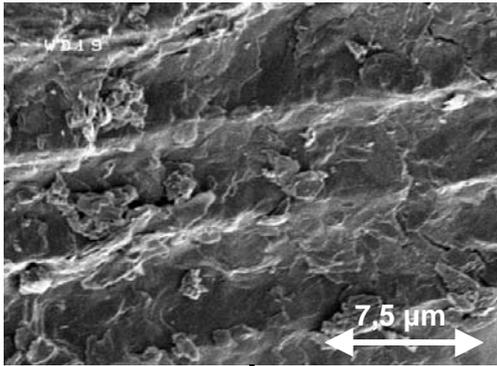


Figure III.31 Faciès de rupture des bords des torons dans l'axe de la sollicitation, après une compression, observés au MEB.

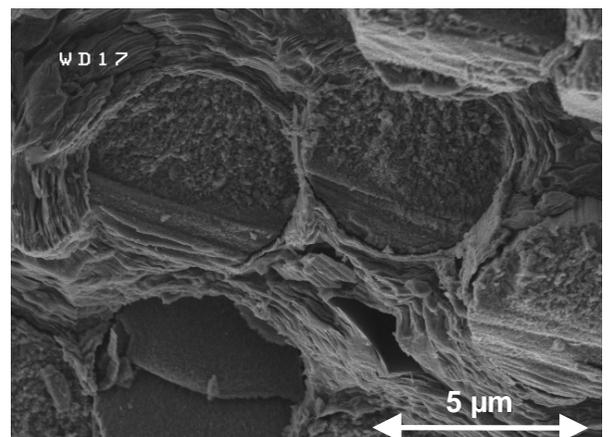
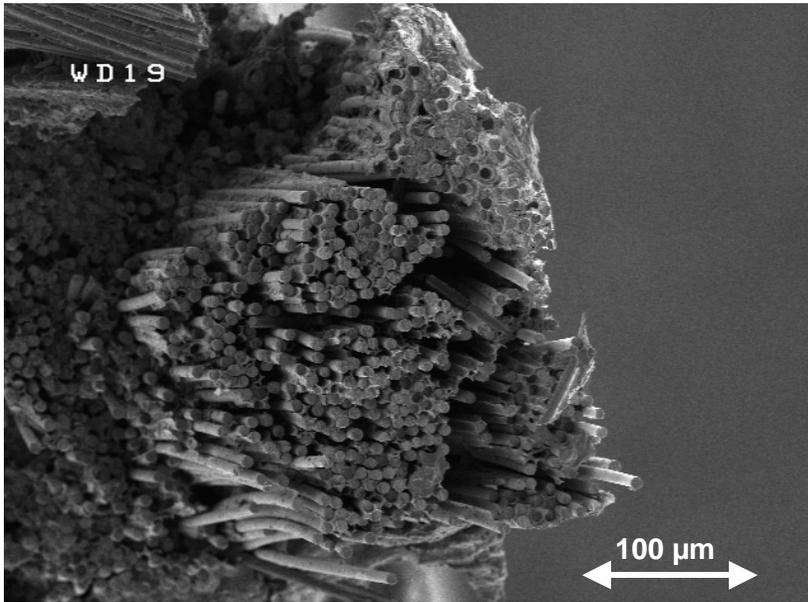
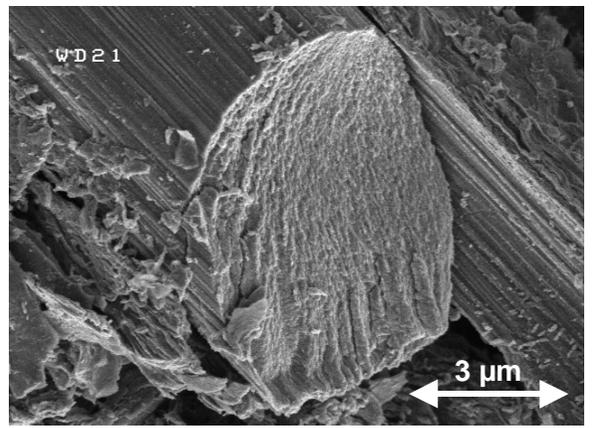


Figure III.32 Faciès de rupture des torons longitudinaux et des fibres après une compression.

Ces essais de compression uniaxiale ne permettent pas une réelle exploitation des essais avec cycles de charge-décharge (calcul du paramètre d'endommagement E/E_0 et de l'aire de chaque cycle). La faible largeur des cycles observés ne permet pas de calculer le paramètre d'endommagement E/E_0 et l'aire des cycles avec une précision suffisante.

III.4.1.2 Rôle de l'interface fibre/matrice sur le comportement en compression.

Les essais de J.Pailhès ont montré que le comportement en compression des C/C pouvait être décrit par un micro-flambage des fibres de carbone lors de l'essai. Ce comportement semble être différent pour les composite de la présente étude puisque, si le comportement est lui aussi décrit par un flambement, celui intervient à l'échelle du toron. Cette différence de comporte provient de la différence des interfaces fibre/matrice. En effet, J.Pailhès a étudié un C/C ayant subi un THT-2200°C, ce qui provoque de nombreuses décohésions interfaciales. Les fibres n'étant plus liées les unes aux autres, elles vont flamber de façon indépendante. En revanche, pour les C/C de la présente étude, le composite n'a pas subi de traitement thermique et possède une interface fibre/matrice. Les fibres sont solidaires les unes des autres et vont donc provoquer un flambement du toron d'où la modification du comportement mécanique. L'interface fibre/matrice joue un rôle sur le comportement en compression des composites C/C. Il reste à connaître quelle est l'influence du dépôt d'une interphase de pyrocarbone sur le comportement en compression.

III.4.2 Influence de la présence des interphases I1, I2 et I_{tol}.

III.4.2.1 Influence des interphases de 0.1 µm d'épaisseur.

Des éprouvettes identiques à celles testées en traction uniaxiale ont été usinées pour l'étude en compression. Ces éprouvettes proviennent des mêmes matériaux que ceux qui ont été étudiés précédemment à savoir un matériau C/C sans interphase, et des C/C avec les interphases I1, I2 et I_{tol} de 0.1 µm d'épaisseur. Les caractéristiques de ces éprouvettes sont données au tableau III.8.

Interphase	Plaque	Porosité ouverte	Densité vraie	Densité apparente
I1	900.1	7,96%	1,97	1,81
	900.1	8,35%	1,97	1,81
I2	1000.1	7,97%	1,96	1,81
	1000.2	8,33%	1,97	1,80
I _{tol}	I _{tol2}	7,03%	1,90	1,77
	I _{tol2}	7,29%	1,94	1,80

Tableau III.8 Caractéristiques des éprouvettes sollicitées en compression.

Les courbes contrainte-déformation sont données à la figure III.33. Toutes les courbes se superposent. Malgré la présence d'une interphase et la modification de la liaison fibre/matrice, aucune modification du comportement en compression des composites C/C étudiés n'est survenue par rapport à celui observé pour le composite sans interphase de référence. Il s'agit toujours d'un comportement élastique non-linéaire non-endommageable provoqué par des micro flambages internes au matériau. Le changement de texture et donc de module de la zone interfaciale ne permet pas de changer les conditions de micro mécaniques des fibres dans les fils longitudinaux.

Les modules d'élasticité de chaque nuance de composites ainsi que leur propriétés à rupture ont été reportés au tableau III.10. De même que pour le comportement, le module ne varie pas avec la présence des différentes interphases. Les modules en compression sont pratiquement égaux à ceux en traction et sont peu sensibles au type d'interphase déposée.

Interphase	Module en compression (GPa)	Module en traction (GPa)
Sans	41.1 ± 1	40.7 ± 0.3
I1	39.2 ± 0.5	41 ± 0.2
I2	41.8 ± 0.2	41.2 ± 1
I _{tol}	37.7 ± 1	39.6 ± 1

Tableau III.9 Modules d'Young des C/C étudiés.

Comme pour les matériaux référence, aucune exploitation des essais avec cycles de charge-décharge n'a pu être faite. De plus, la rupture étant liée à une instabilité dans le

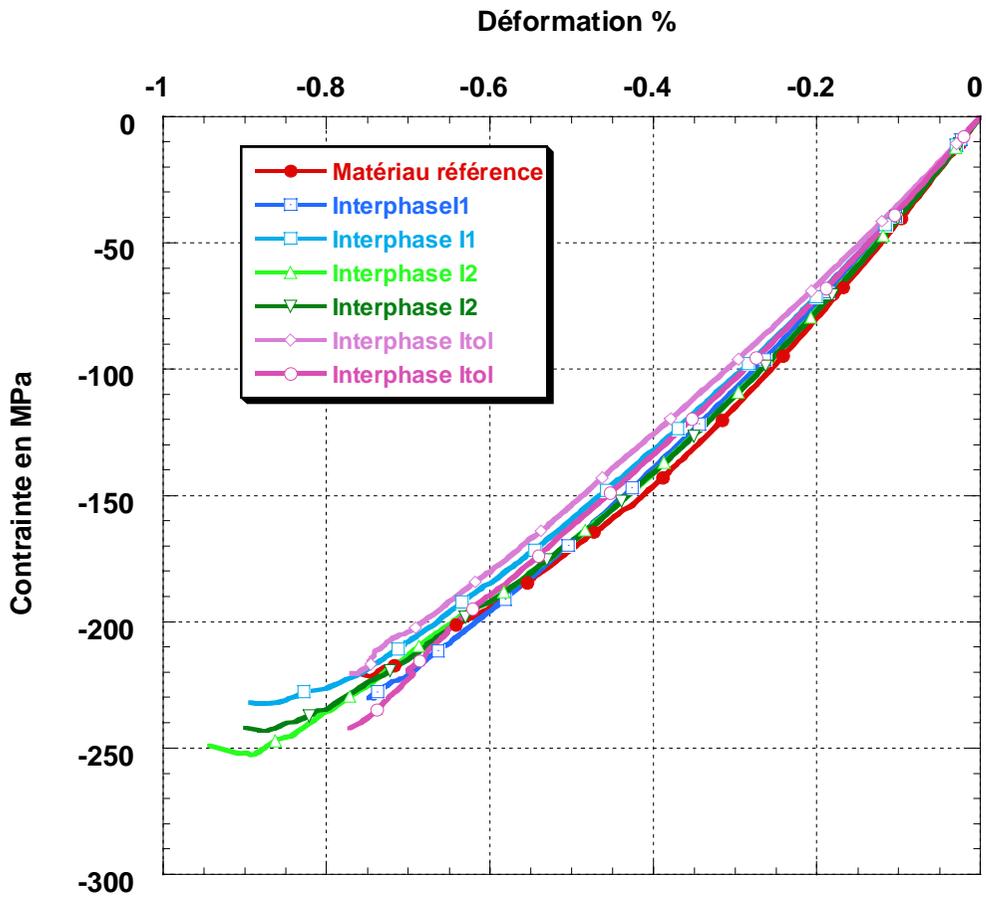


Figure III.33 Courbes contrainte-déformation de C/C à interface modifiée sollicité en compression.

matériau, il est trop hasardeux de donner des conclusions sur une comparaison entre les ruptures des composite de référence et avec une interface modifiée.

III.4.2.2 Influence de l'épaisseur d'interphase.

Des essais complémentaires ont été réalisés afin de connaître l'influence que pourrait avoir une épaisseur d'interphase croissante sur le comportement en compression des C/C. Comme pour l'étude en traction uniaxiale, trois épaisseurs pour les interphases I1 et I2 ont été considérées. Les courbes contrainte-déformation obtenues sont données aux figures III.34 et III.35.

Comme pour l'épaisseur d'interphase de 0.1 μm , aucune modification du comportement n'est observée et ceci pour des interphases ayant des épaisseurs jusqu'à 1 μm . Il semblerait que la modification de structure amenée par un dépôt de pyrocarbone laminaire lisse, en lieu et place de pyrocarbone laminaire rugueux, ne soit pas suffisante pour produire un changement des conditions de micro flambage interne du composite lors de la compression des fils longitudinaux.

III.4.2 Conclusion sur les sollicitations en compression uniaxiale.

L'étude de la sollicitation en compression uniaxiale a permis de caractériser un autre comportement mécanique des composites C/C et d'évaluer sa sensibilité lors de la modification de la liaison fibre/matrice.

Les essais sans interphase ont montré que le comportement est de type élastique non linéaire, non endommageable. Ce comportement ne serait pas décrit par un phénomène de microflambage des fibres mais par un flambage de l'ensemble des fils longitudinaux. La compression se fait sans modification du module par rapport aux essais de traction uniaxiale et sans présence de frottements internes. Mais aucune influence de la présence d'une interphase de pyrocarbone n'a été observée en compression uniaxiale et ceci quelle que soit l'épaisseur déposée. En effet, alors que le comportement en compression aurait dû faire apparaître des microflambages sollicitant l'interface fibre/matrice, l'étude a montré que si les flambements étaient bien présent dans le matériau (imposant donc un comportement élastique non-linéaire non-endommageable), ils se produisaient à l'échelle des torons. L'interface fibre/matrice n'est donc pas sollicitée ce qui se traduit par une influence peu marquée de la présence d'une interphase sur le comportement mécanique.

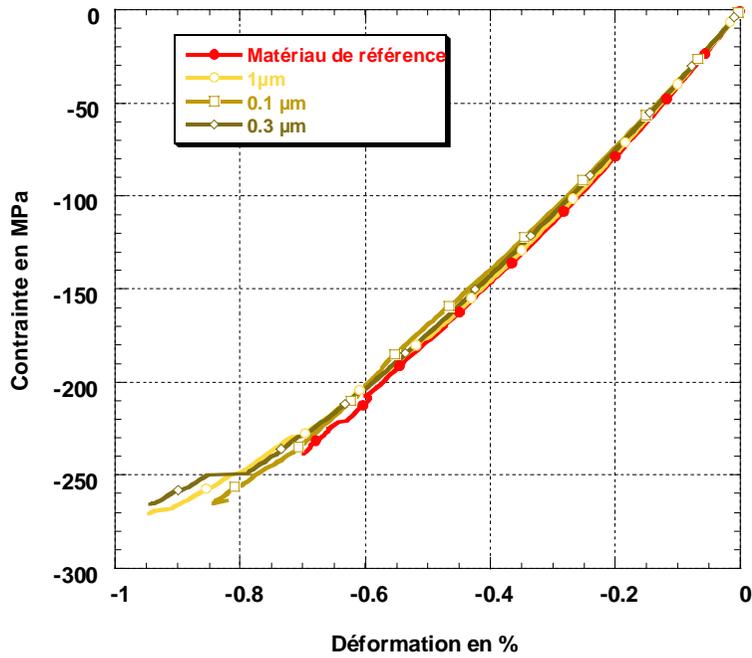


Figure III.34 Influence de l'épaisseur d'interphase I1 sur le comportement en compression.

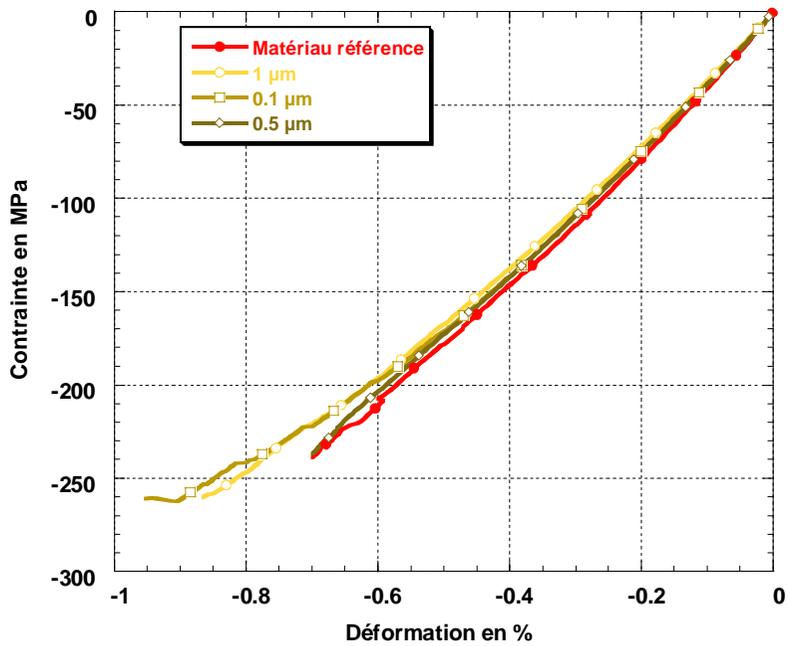


Figure III.35 Influence de l'épaisseur d'interphase I2 sur le comportement en compression.

En conclusion, la présence d'une interphase de pyrocarbone ne modifie pas le comportement mécanique des composites C/C en compression uniaxiale.

III.5 – Influence d'un traitement haute température sur le comportement en sollicitation de traction uniaxiale.

Les différents matériaux étudiés ont subi un traitement haute température à 2200°C (THT 2200°C). Celui-ci n'est pas sans conséquence sur la structure des différents éléments du composite ainsi que sur la nature de la liaison interfaciale. Un tel traitement a pour effet d'affaiblir voire de supprimer la liaison fibre/matrice par une accumulation de contraintes d'origine thermique due aux différences de coefficient de dilatation [Zaldivar 1993] [Takano 1993]. L'introduction d'une interphase avec des propriétés thermiques différentes va alors modifier la nature de la liaison interfaciale et donc la réponse au traitement thermique du composite. Afin d'étudier cette influence, des essais de sollicitation en traction uniaxiale, qui sont plus sensibles aux problèmes interfaciaux que la sollicitation en compression, ont été réalisés sur des éprouvettes ayant subi des THT 2200°C.

III.5.1 Influence sur les composites C/C du THT 2200°C.

III.5.1.1 Conditions de traitement à 2200°C.

Les traitements thermiques ont été menés à la SNECMA dans un four résistif. Des barreaux ont préalablement été découpés puis placés dans ce four. Une fois traitées, deux éprouvettes ont été usinées par barreau. Deux éprouvettes de chaque nuance de matériau traitée en température ont ainsi été obtenues.

Le cycle thermique du traitement est présenté à la figure III.36.

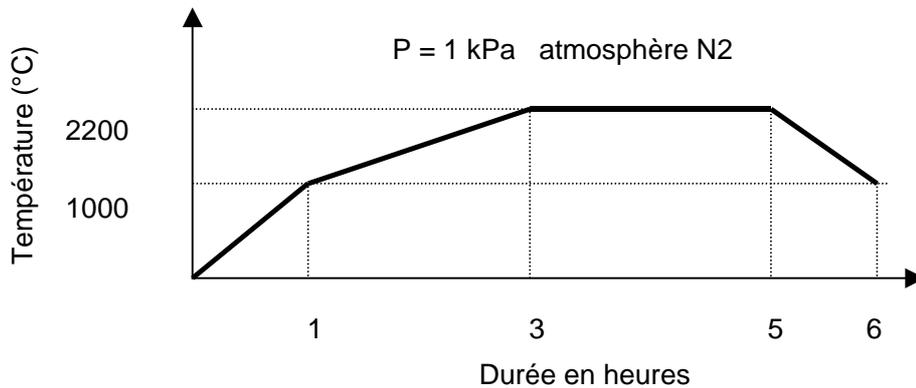


Figure III.36 Cycle thermique du traitement de haute température.

III.5.1.2 Influence sur la structure des différents composants.

Cette étude a été explicitée au chapitre II. Il a été montré que si ce traitement thermique modifiait de façon importante la structure de la matrice (elle se graphitise sous l'effet de la température), la fibre et les interphase subissent des modifications moindres du fait de leur caractère peu graphitable.

Le THT 2200°C modifie les propriétés physiques des différents carbones. La principale évolution est celle des propriétés thermiques du composite. La graphitisation de la matrice va améliorer ses propriétés de diffusion et de conductivité thermique, ce qui rend ce type de traitement thermique particulièrement intéressant pour l'industrie. Mais les propriétés mécaniques évoluent aussi :

-Le module de la fibre HTA augmente alors que sa déformation et sa contrainte à rupture à l'ambiante diminuent.

-Les propriétés mécaniques des pyrocarbones sont beaucoup moins connues mais comme leur structure évolue vers celle du graphite avec le traitement thermique, il est raisonnable de supposer qu'il en va de même pour les propriétés mécaniques.

Les changements les plus importants se produisent aux interfaces où la différence des coefficients de dilatation des composants augmente la préfissuration interne.

III.5.1.3 Influence sur le préendommagement.

Le composite C/C est un matériau préendommagé du fait de son élaboration qui se fait à des températures de l'ordre de 1000°C. En effet, le dépôt de pyrocarbone se faisant à l'équilibre, au retour à température ambiante les désaccords dilatométriques entre la fibre et la matrice créent des contraintes résiduelles amenant la formation de fissures et de décohésions. Il faut rajouter le retrait de la matrice dû à sa graphitisation. Un traitement thermique à de plus hautes températures accentue ce phénomène. A 2200°C, l'écart des coefficients de dilatation se révèle encore plus catastrophique pour le composite.

Une surface de composite a été polie puis observée par microscopie optique. Plusieurs clichés ont été faits afin de reconstruire une vue du préendommagement du matériau à l'échelle micrométrique (figure III.37). Sur ces clichés, la fissuration inter-fil apparaît nettement. Mais ces fissures de mode (b) se retrouvent essentiellement au niveau des aiguilletages et des embuvages dus au tissage. Des liaisons existent toujours entre des fils longitudinaux et transversaux. Des fissures de mode (a) (fissures intra-fil) apparaissent également. Ces fissures sont assez nombreuses mais de faible largeur. En outre, des décohésions fibre/matrice dans les fils transverses sont visibles mais semblent peu importantes. Elles sont principalement présentes à proximité des fissures de mode a. L'élaboration du matériau induit bien un préendommagement non négligeable.

Cette surface polie a ensuite été déposée dans un four de traitement thermique avec le même cycle que pour le THT 2200°C. Sortie du four, elle a été replacée telle quelle sur l'objectif du microscope optique. Des clichés ont alors été réalisés sur la même zone étudiée que précédemment afin de déduire l'influence du THT sur le préendommagement (figure III.37). Celui-ci est beaucoup plus important que sans THT. Tous les fils semblent désormais désolidarisés les uns des autres. De nombreuses fissures de mode b sont apparues et plus seulement dans les zones fragilisées par un embuvage ou un aiguilletage. Les fissures préexistantes se sont élargies. Il n'y a pas beaucoup de création de fissures de mode a mais principalement des prolongations et des élargissements de fissures préexistantes. La décohésion fibre/matrice qui est loin d'être totale s'est développée et apparaît désormais dans la majeure partie des fils. Un traitement thermique à haute température accentue, de façon importante, le préendommagement du matériau surtout en créant et en prolongeant des fissures .

Cette expérience a été renouvelée avec un C/C ayant une interphase I1 (figure III.38) préalablement déposée afin de connaître jusqu'à quel point cette interphase peut limiter ce préendommagement en jouant un rôle de "compliant" thermique entre la fibre et la matrice. Le préendommagement dû à l'élaboration du matériau est le même avec des fissures de mode (b) dans les zones d'embuvage et d'aiguilletage, des fissures de mode (a) présentes mais de faibles dimensions et quelques décohésions. L'observation de l'échantillon après un

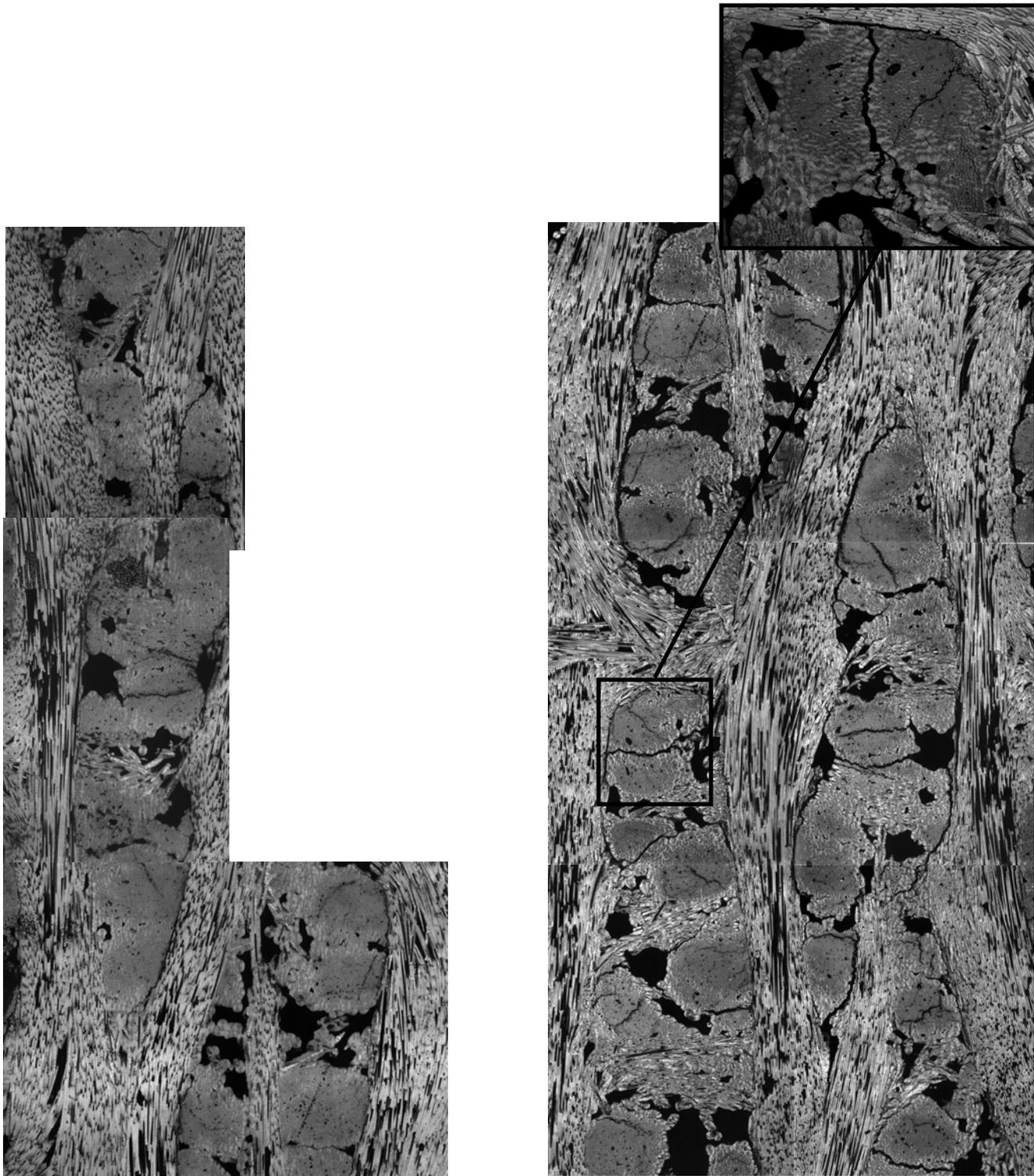


Figure III.37 Influence d'un THT 2200°C sur le préendommagement du C/C sans interphase.

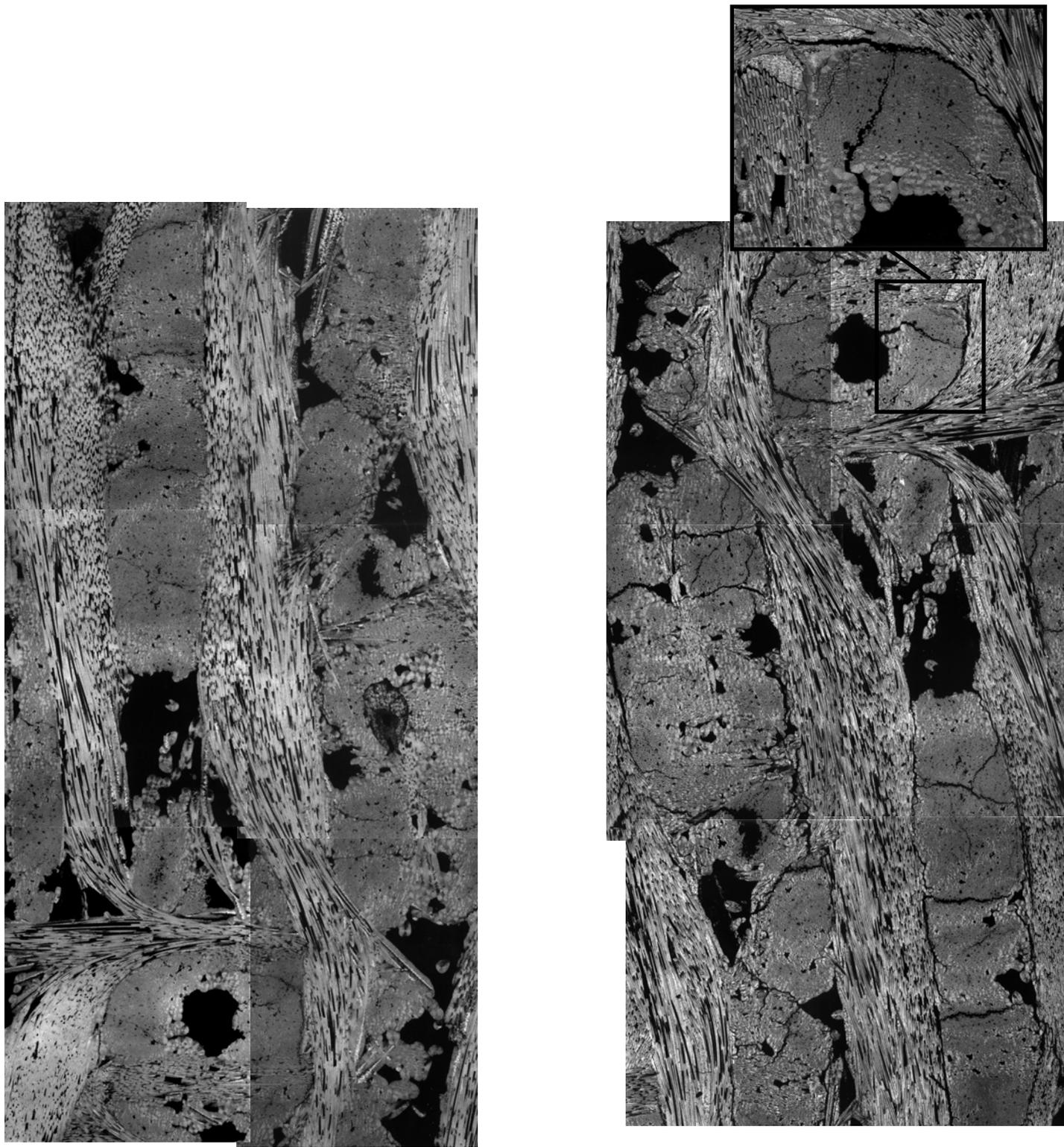


Figure III.38 Influence d'un THT 2200°C sur le préendommagement du C/C avec une interphase I1 de 0.1 μm .

THT 2200°C ne montre que peu de différence de comportement en présence de l'interphase. La fissuration de mode b s'est développée désolidarisant la presque totalité des torons les uns par rapport aux autres. La fissuration de mode a s'est accentuée par un élargissement des fissures préexistantes. La décohésion interfaciale s'est développée sur l'échantillon étudié et est devenue très apparente malgré la présence de l'interphase.

En conclusion, il semble que l'interphase de pyrocarbone I1 n'ait qu'une influence très limitée sur le préendommagement du composite à l'échelle micrométrique.

III.5.2 Influence du THT 2200°C sur le comportement en sollicitation de traction uniaxiale des composites C/C.

III.5.2.1 Les comportements mécaniques des composites traités.

Des éprouvettes de dimensions identiques à celles utilisées pour caractériser les C/C avant le THT 2200°C, ont été usinées à partir de matériaux traités.. Les caractéristiques des éprouvettes étudiées sont données dans le tableau III.10 :

Interphase	éprouvette	Porosité ouverte %	Densité vraie	Densité apparente
Sans	Tht 11	7,97	1,90	1,75
	Tht 12	8,75	1,98	1,80
	Tht 14	8,27	1,96	1,79
I1	Tht 21	8.55	1.94	1.79
	Tht 22	8.29	1.95	1.82
I2	Tht 31	8.74	1.92	1.81
	Tht 32	8.69	1.91	1.78
ItoI	Tht 41	8,45	1,95	1,79
	Tht 42	8,31	1,96	1,79

Tableau III.10 Caractéristiques des éprouvettes ayant subi une THT 2200°C.

Des essais de traction uniaxiale ont alors été réalisés selon la même procédure expérimentale précédemment décrite. Les résultats en terme de courbes contrainte-déformation sont donnés aux figures III.39 et III.40.

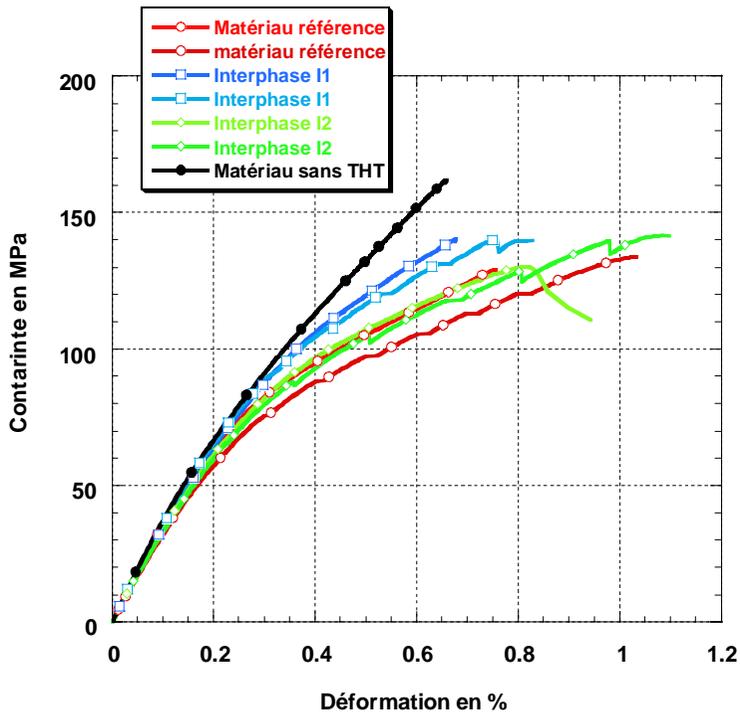


Figure III.39 Courbes contrainte déformation de composites C/C sans interphase, avec l'interphase I1 et l'interphase I2, traités à haute température.

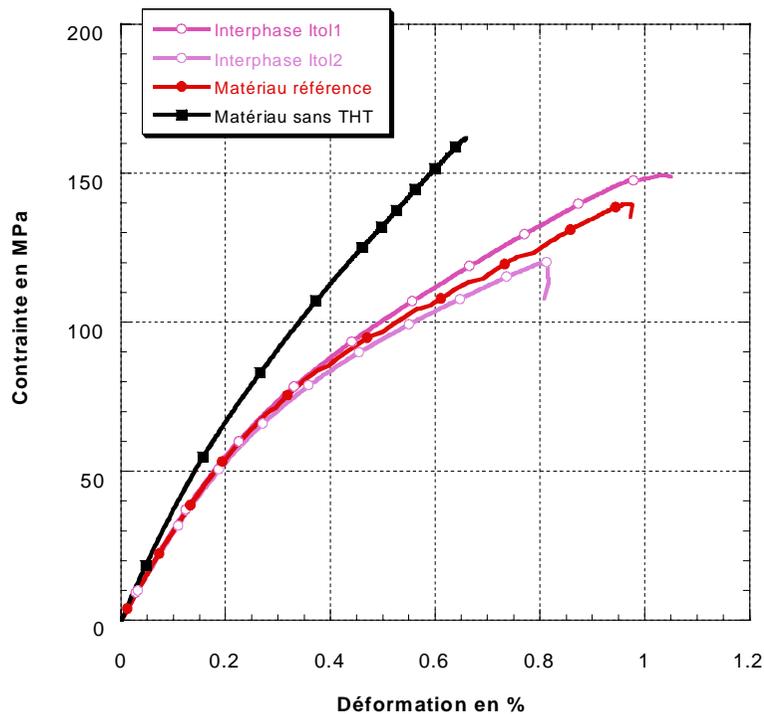


Figure III.40 Courbes contrainte déformation de composites C/C sans interphase, et avec les interphases I_{tot1} et I_{tot2} , traités à haute température.

Le comportement des composites est modifié par le THT. L'écart à la linéarité s'accroît. Ceci est dû au préendommagement plus important pour les matériaux traités thermiquement. De plus, le THT induit une légère baisse du module d'Young. Ce dernier passe de **41 ± 0.8 GPa** pour les C/C sans THT à **36 ± 2.5 GPa** après THT. Pourtant l'effet d'un traitement thermique est en principe de permettre un meilleur réalignement des plans de carbone des différents constituants (fibre et matrice), ce qui augmente leur module. Mais là aussi, le préendommagement très important créé par le THT, fait chuter le module du composite malgré une augmentation vraisemblable des modules des fibres et de la matrice.

La modification la plus importante concerne les propriétés à rupture des composites. Pour tous les essais, une diminution de la contrainte à rupture est constatée après traitement thermique. Alors que, tous essais confondus, la valeur de contrainte à rupture des C/C est de **168 ± 12 MPa** avant un THT, elle subit une diminution de près de 15% après le THT avec une valeur moyenne de **143 ± 10 MPa**. Ceci s'explique par un endommagement, se produisant dans le matériau, plus important. Le préendommagement plus présent au début de la sollicitation, va être à l'origine de cet endommagement plus important. Ceci sera confirmé par le calcul du paramètre d'endommagement grâce aux cycles de charge décharge (cf. chapitre III.5.3.2).

La déformation à rupture est elle aussi perturbée par le traitement thermique. En effet, une augmentation de 33% de sa valeur est constatée puisque ϵ_R a une valeur moyenne de **0.75 ± 0.1 %** avant le THT et de **1.00 ± 0.09 %** après. Ceci va dans le sens contraire de la variation de la déformation des fibres HTA au cours du THT : la perte de déformation à rupture du renfort devrait faire diminuer celle du composite. Dans le cas de mesures sur monofilament, un THT 2200°C fait diminuer cette valeur de 1.27% à 0.84%. Cette diminution devrait être équivalente 'in-situ' et avoir une forte influence sur le composite. C'est ce qui est généralement observé sur les composites C/C où un THT a tendance à légèrement faire diminuer les déformations à rupture. En outre, des études internes à la Snecma, ont montré, sur un C/C avec une architecture fibreuse différente mais avec la même matrice, qu'un THT 2200°C fait légèrement diminuer ϵ_R . L'architecture particulière du Multirex utilisée dans cette étude semble être la cause de cette augmentation de la déformation à rupture en permettant un plus grand réalignement des fils longitudinaux.

L'étude des faciès de rupture montre une influence importante du traitement thermique (figure III.41). En effet, comme pour les matériaux non traités (exception faite des composites à interphase I2), la sollicitation mécanique s'est traduite par une décohésion et un déchaussement des fibres de carbone. Mais ce déchaussement est beaucoup plus important

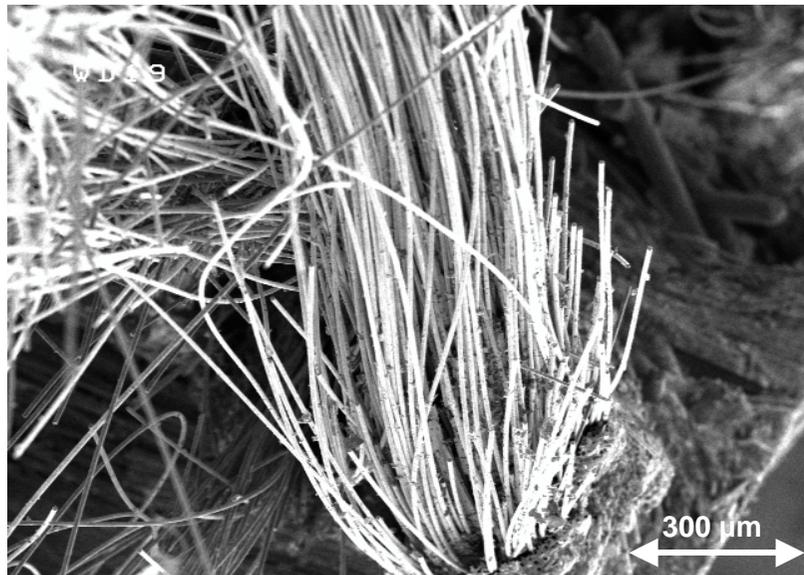
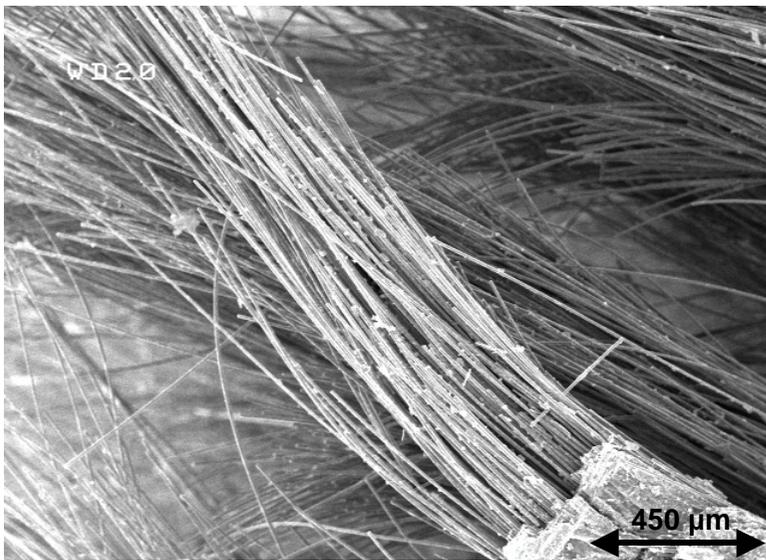


Figure III.41 Faciès de rupture après traction à l'ambiante des composites C/C traités à 2200°C.

et rend l'observation au MEB difficile malgré sa forte profondeur de champ. Les fibres ressortent de la matrice sur plusieurs millimètres au lieu des dizaines de micromètres généralement observées. Ceci confirme bien une décohésion importante initialement présente sous l'action du THT 2200°C.

III.5.3 Influence de la présence d'une interphase.

III.5.3.1 Le comportement mécanique.

Les essais de traction uniaxiale à température ambiante ont été réalisés sur des C/C avec une interphase de pyrocarbone de 0.1 μm .

Etant donné le faible nombre d'essais réalisés par interphase, seules des tendances peuvent être données.

Les comportements mécaniques, quel que soit le type d'interphase déposé, sont les mêmes. Des caractéristiques identiques à celles du matériau référence (légère baisse du module, diminution de la contrainte à rupture mais augmentation de la déformation à rupture) ont été obtenues. Aucune interphase ne modifie le comportement mécanique d'un C/C traité en température à 2200°C. En outre, il semblerait qu'elle ne modifie en rien les faciès à rupture du matériau contrairement à ce qui a été observé pour les mêmes composites non traités thermiquement.

III.5.3.2 Exploitation des essais cyclés.

Un seul essai cyclé a pu être effectué pour chacun des composites. A partir de cet essai, le paramètre d'endommagement et les aires des cycles de charge-décharge ont été calculées et leurs évolutions en fonction de la déformation longitudinale sont données aux figures III.42 et III.43.

L'endommagement est plus important pour les matériaux traités en température puisque le paramètre E/E_0 atteint 0.6 à la rupture alors que pour les matériaux non traités celui-ci atteint 0.75 et que des contraintes à rupture sont plus faibles. En fin d'essai, l'endommagement stagne, ce sont alors les fibres qui supportent l'effort. L'enregistrement de l'émission acoustique augmente de façon exponentielle jusqu'à rupture du matériau tout comme dans les C/C sans traitement thermique mettant en évidence la rupture des fibres en fin d'essai.

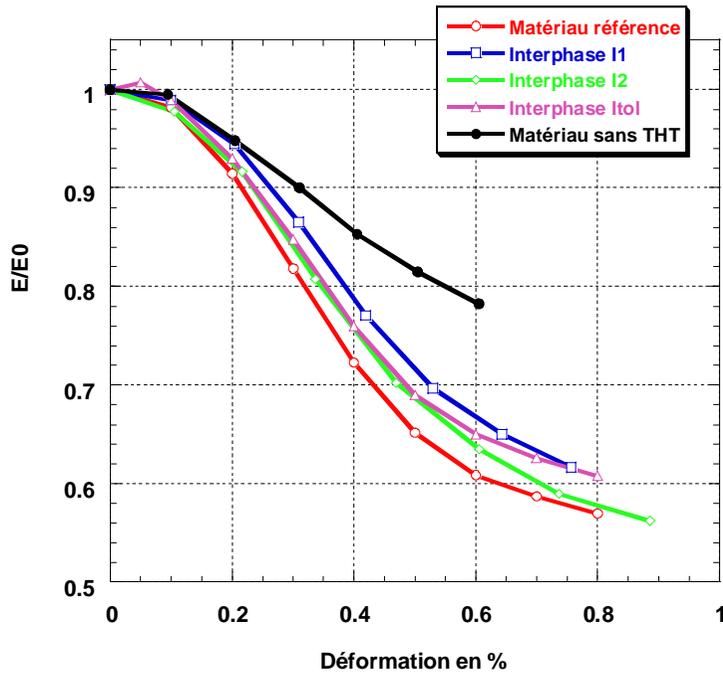


Figure III.42 Évolution du paramètre d'endommagement des différents composites traités à 2200°C.

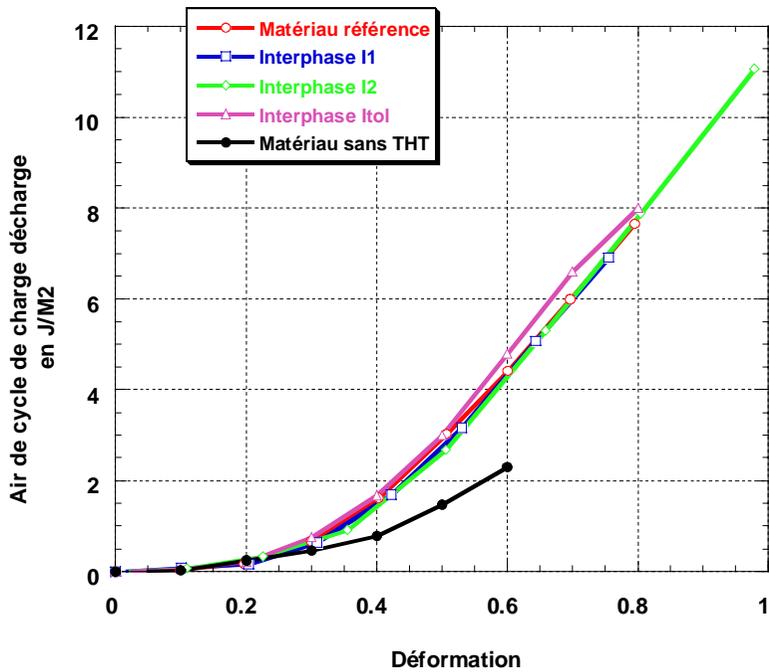


Figure III.43 Évolution des aires de cycles de charge décharge des différents composites traités à 2200°C.

Mais aucune influence de la présence d'une interphase n'a pu être mise en évidence sur les composites après un traitement thermique à 2200°C par l'étude du paramètre d'endommagement.

L'émission acoustique est réduite quasiment à zéro, ce qui souligne l'absence de création de fissures pendant les cycles de charge-décharge.

Le calcul des aires de cycles montre une augmentation importante des aires de cycles. Comme le préendommagement est beaucoup plus important, les possibilités de frottements en particulier entre fils, qui ont subi une très forte décohésion les uns par rapport aux autres à cause du traitement thermique, sont plus importantes.

Mais au contraire de ce qui a été observé pour les composites non traités, aucune influence des différentes interphases déposées n'a été mise à jour par le calcul des aires de cycle après le THT. Il semblerait que ce dernier ait tellement affaibli les liaisons fibre/matrice qu'elles ont toutes été mises au même niveau. N'ayant plus de différence d'interface fibre/matrice, tous les matériaux se comportent alors de façon identique.

III.5.4 Conclusion sur l'influence d'un traitement thermique à 2200°C.

Le traitement des C/C sous hautes températures est très important industriellement. Il permet une meilleure organisation de la matrice par sa graphitisation ce qui augmente ses propriétés thermiques (diffusivité et conductivité). Mais ces traitements thermiques sollicitent très fortement les interfaces et le préendommagement dans le composite. Des modifications importantes ont lieu sur les propriétés mécaniques :

- une baisse du module et de la contrainte à rupture liée à l'augmentation du préendommagement. Les transferts de charge entre les fibres des fils et entre les fils ne sont plus assurés par la matrice.
- Une forte augmentation de la déformation à rupture donnant un important déchaussement de fibres après la rupture.

Dans le présent travail, le Traitement Haute Température a été particulièrement destructif pour les interfaces fibre/matrice. Elles ont été en partie annihilées ce qui a permis les décohésions de fibres et de forts glissements entre les fils et les fibres méchées des fils.. Ce sont ces glissements qui amènent aux forts déchaussements observés par microscopie électronique.

Dans ces conditions, le dépôt d'une interphase de pyrocarbone Laminaire Lisse n'a pas permis de conserver une liaison interfaciale fibre/matrice malgré les différences qui ont été observées sur les essais à température ambiante (avec un renforcement de la liaison grâce à l'interphase en particulier avec l'interphase I2).

En conclusion, les courbes contrainte-déformation ne montrent pas d'influence du dépôt d'une interphase de pyrocarbone Laminaire Lisse sur le comportement mécanique après un THT 2200°C d'un carbone/carbone.

III.6 – Conclusion sur les essais de sollicitation uniaxiale à température ambiante.

Les essais à température ambiante ont été conduits suivant deux modes de sollicitation : la **traction uniaxiale** et la **compression uniaxiale**.

Le comportement mécanique des C/C 3D en traction uniaxiale et dans les axes du matériau est de type **non-élastique, non-linéaire** et **endommageable**. Les phénomènes mis en jeu se font à une échelle mésoscopique et sont donc très dépendants de l'architecture fibreuse du renfort (aiguilletage et tissage). Par contre, la liaison fibre/matrice n'intervient presque pas sur le comportement. Le dépôt d'une interphase de pyrocarbone laminaire lisse, bien qu'elle modifie la liaison interfaciale en la renforçant, ne permet pas d'influencer de façon déterminante les propriétés mécaniques des composites.

Le comportement en compression est lié à un phénomène de flambement des fils de carbone longitudinaux dans le composite carbone/carbone. Il est de type **élastique, non-linéaire, endommageable**. Là aussi, les phénomènes d'endommagement des composites sont de nature mésoscopique et ne sont pas dépendants de la nature de la liaison fibre/matrice. Le dépôt d'une interphase n'a pas permis de modifier le comportement mécanique malgré différentes structures et différentes épaisseurs étudiées.

Enfin, l'influence d'un traitement thermique sur le comportement mécanique en traction uniaxiale a été étudié. En effet, bien que très important industriellement pour des considérations thermiques, ce THT altère fortement le matériau en accentuant son pré-endommagement et la décohésion interfaciale. Les courbes contrainte-déformation s'écartent encore plus de la linéarité, le module et la contrainte à rupture diminuent. Les interphases ont montré par des essais à température ambiante sur des matériaux non traités qu'elles permettaient un renforcement de la liaison fibre/matrice (en particulier pour l'interphase I2 avec laquelle des faciès de rupture plans ont été obtenus). Mais les contraintes internes d'origine thermique créées par le THT sont telles que même les composites à interface modifiée voient leur préendommagement et leur décohésion interfaciale fortement perturbés. Le dépôt d'une interphase ne permet pas de modifier le comportement mécanique de composites C/C.

Pour toutes les sollicitations mécaniques effectuées à température ambiante, aucune influence de la liaison fibre/matrice sur le comportement mécanique n'a pu être mise en évidence, si ce n'est celle de son affaiblissement par un traitement thermique haute température qui accentue la non-linéarité des courbes contrainte-déformation.

CHAPITRE IV

SOLLICITATIONS UNIAXIALES A HAUTES TEMPERATURES

IV – Sollicitations uniaxiales à hautes températures.

IV.1 Introduction.

Les sollicitations uniaxiales à température ambiante ont montré qu'il existe peu d'influence de la présence d'une interphase de pyrocarbone de type Laminaire Lisse sur le comportement mécanique des composites C/C. Pourtant, une légère modification des propriétés à rupture en traction uniaxiale du composite ainsi qu'une amélioration de la force de la liaison fibre/matrice ont pu être observées. C'est pour cela que ce mode de sollicitation en traction uniaxiale a été caractérisé à haute température.

En effet, deux des principaux facteurs contrôlant le comportement mécanique sont la présence d'un préendommagement et l'existence de contraintes résiduelles dus aux différences de dilatation entre les constituants. Or celles-ci se concentrent essentiellement aux interfaces et plus particulièrement à l'interface fibre/matrice. Il est donc important d'étudier l'influence de la température d'essai sur ces contraintes résiduelles, donc sur le comportement mécanique des composites C/C, et ceci en présence d'une interphase de pyrocarbone.

Deux températures d'essais ont été définies:

- T= 1000°C, correspondant à une température proche de celle d'élaboration de la matrice et des différentes interphases.
- T = 1800°C, température supérieure au traitement thermique des fibres ex-PAN utilisées comme renfort.

Après avoir décrit le procédé expérimental de chaque essai de traction uniaxiale à haute température, les résultats des essais à 1000°C sont présentés dans une seconde partie. Ils montrent que si une diminution des contraintes résiduelles est observée, elle engendre des modifications de comportement mécanique du composite qui gommant toute influence de la présence d'une interphase. En revanche, dans une troisième partie, les essais à 1800°C feront apparaître un comportement et des propriétés mécaniques différentes des C/C, liés à la présence de phénomène de glissement viscoplastique, qui sont dépendants de la présence ou non d'une interphase de pyrocarbone à l'interface fibre/matrice.

IV.1 Procédure expérimentale.

Les caractérisations sous sollicitation en traction uniaxiale ont été réalisées à deux températures d'essai différentes : **1000°C** et **1800°C**. Le sens de traction est le sens X de la trame, identique à celui des essais à température ambiante. Tous les essais ont été réalisés sous une atmosphère contrôlée d'argon à une pression de 65 kPa, sur une machine de traction universelle de type INSTRON (figure IV.1). L'éprouvette est positionnée au centre d'un four à induction de zone utile de 50 mm relié à un générateur haute fréquence. Les mors fonctionnent par serrage hydraulique et sont refroidis pendant toute la durée de l'essai. Ce type de traction en température est appelé "à mors froids". Cette technique induit de forts gradients thermiques dans l'éprouvette, la géométrie de cette dernière ayant été modifiée par rapport à celle utilisée pour les sollicitations effectuées à l'ambiante.

Les dimensions des éprouvettes sont données à la figure IV.2. La longueur de fût et la section sont les mêmes que pour les essais à température ambiante ainsi le volume étudié est identique quelle que soit la température d'essai. Par contre, la longueur des talons a augmenté afin de limiter l'effet du gradient thermique. Avec une longueur de 200 mm entre les mors, la zone utile est homogène en température.

L'asservissement se faisant en force pour se recalculer sur les vitesses utilisées pour les tractions à l'ambiante ($0.1 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$), une vitesse de sollicitation de **25 MPa.min⁻¹** a été utilisée pour tous les essais à chaud.

Pour les essais à 1000°C, la température est régulée en agissant sur la puissance du générateur HF et elle est mesurée par un thermocouple. La montée en température se fait à une vitesse de 100°C/min. La déformation est contrôlée et mesurée grâce à un capteur de type capacitif par l'intermédiaire de deux tiges en alumine qui viennent au contact du fût de l'éprouvette (longueur de jauge de 25 mm).

Pour les essais à 1800°C, la montée en température se fait en puissance jusqu'à 1100°C avec une vitesse de 100°C.min⁻¹, puis est asservie par un pyromètre bichromatique jusqu'à 1800°C. Une fois la température d'essai atteinte, un palier de 30 minutes est maintenu avant le début de la sollicitation. La mesure de la déformation se fait par un capteur de type capacitif par l'intermédiaire de deux tiges en alumine prolongées par des embouts en C/C 4D afin de supporter les températures supérieures à 1600°C. Ces tiges

traversent l'enceinte du four et sont positionnées au contact du fût de l'éprouvette, la longueur de jauge étant de 25 mm.

Le système ne permettant pas la mise en place de deux extensomètres comme pour les caractérisations à l'ambiante, les phénomènes éventuels de flexion ne pourront pas être mis en évidence.

En outre, l'émission acoustique n'a pu être mesurée, le capteur piézo-électrique ne devant pas être exposé à des températures supérieures à 180°C.

Pour certains matériaux testés, deux essais ont été réalisés : un essai normal de traction et un essai comprenant des cycles de charge-décharge tous les 0.1 % de déformation. Ces cycles permettent de calculer le paramètre d'endommagement E/E_0 ainsi que l'aire de chaque cycle qui est proportionnelle à l'énergie dissipée par frottement dans le matériau.

Enfin, après chaque sollicitation, les faciès de rupture des éprouvettes testées ont été observés au microscope électronique à balayage et comparés les uns aux autres afin d'évaluer de façon qualitative la force de la liaison fibre/matrice.

IV.2 Les sollicitations en traction uniaxiale à 1000°C.

IV.2.1 Le matériau référence sans interphase.

IV.2.1.1 Caractérisation du comportement mécanique.

Trois éprouvettes de composite C/C sans interphase ont été testées en traction à 1000°C. Seule celle provenant de la plaque C/C 1 n'a pas subi de cycles de charge décharge. Les différentes caractéristiques de ces éprouvettes sont données au tableau IV.1.

Plaque	Eprouvette	Porosité (%)	Densité vraie	Densité réelle
C/C 1	HT.11	9,12	1.98	1,79
C/C 2	HT.21	8.,45	1.98	1,81
C/C 3	HT.71	8.12	1.92	1,78

Tableau IV.1 Caractérisations des éprouvettes de C/C de référence sollicitées à 1000°C.

La figure IV.3 présente les courbes contrainte-déformation enregistrées lors des essais effectués à 1000°C ainsi que celle relative à un essai représentatif de traction à température ambiante.

Les trois courbes sont pratiquement superposables malgré la différence des plaques d'origine. Le comportement mécanique diffère de celui obtenu à température ambiante par un écart moyen à la linéarité plus faible (**34%** pour l'essai de traction à l'ambiante et **11%** pour le même essai réalisé à 1000°C) ce qui est en accord avec le comportement de tels matériaux [**Mauchin 1998**]. Le composite se rigidifie. En effet, à 1000°C, le matériau est replacé dans des conditions proches de celles de son élaboration ce qui se traduit par un état d'équilibre où les contraintes résiduelles d'origine thermique devraient disparaître.

En outre, un matériau C/C se dilate macroscopiquement de 0.1% à 1000°C (données Snecma) dans le sens X. Or, même si les coefficients de dilatation des différents constituants ne sont pas connus avec une bonne précision, il est légitime de supposer, en s'appuyant sur la littérature (§ chapitre II), que la déformation transversale des fibres HTA est de l'ordre de 1 à 2% et que celle de la matrice de pyrocarbone de 1 à 3%. Le pyrocarbone se rapproche de la structure du graphite dont la dilatation dans le sens transverse à 1000°C est de 3% [**Morgan 1972**]. Cet écart entre la dilatation globale du composite et celles de ces

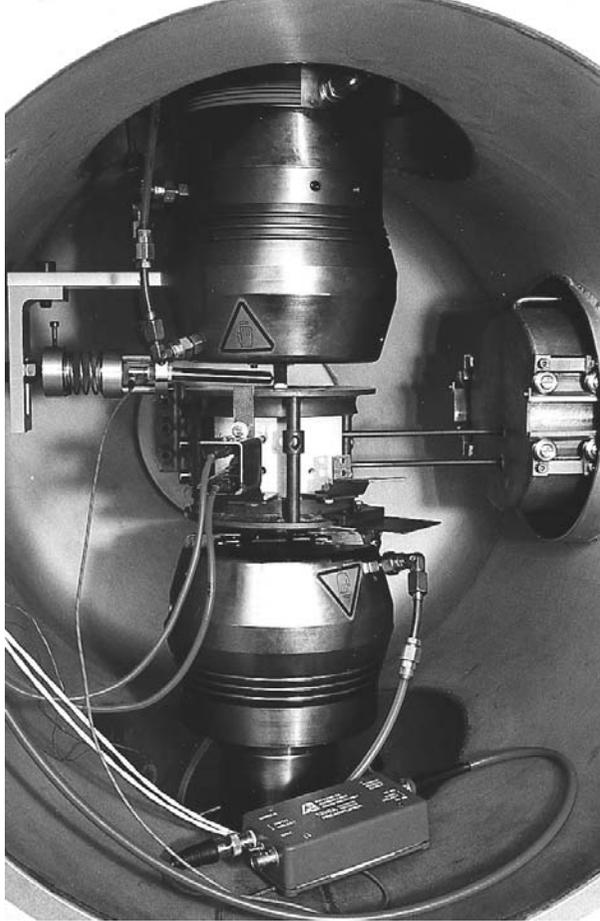


Figure IV.1 Appareillage de traction en température sous atmosphère contrôlée

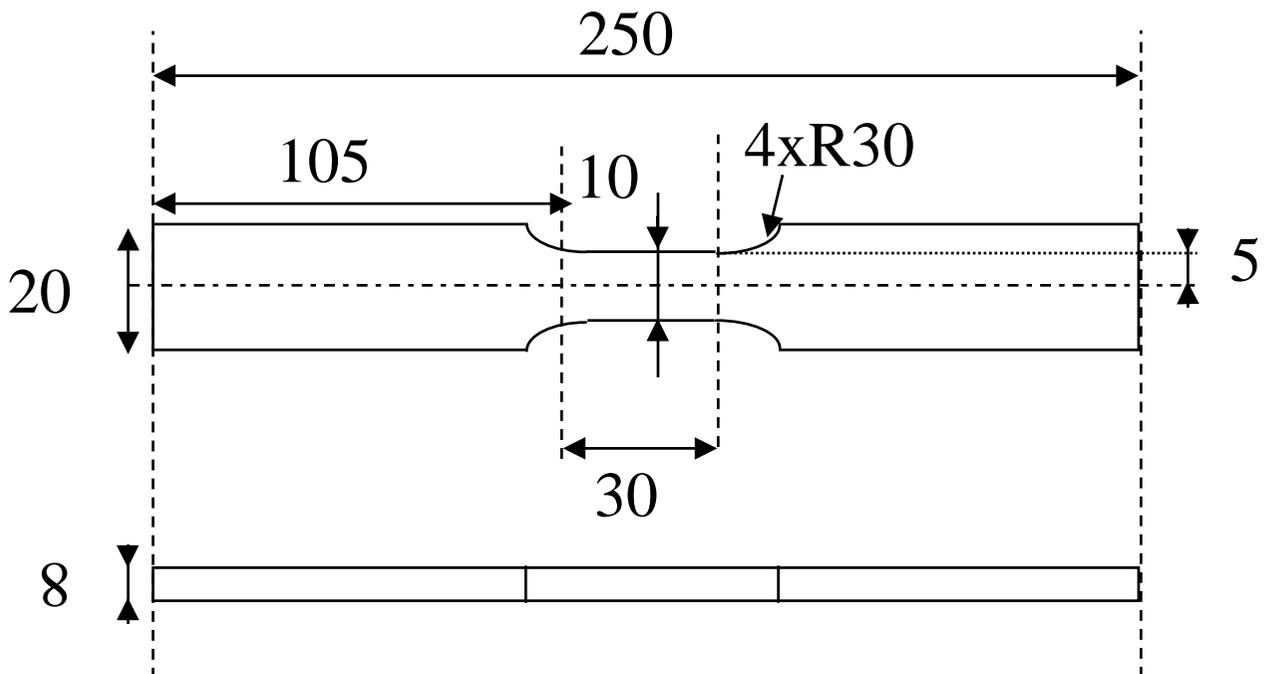


Figure IV.2 Dimensions des éprouvettes pour sollicitations sous hautes températures

composants tend vers une refermeture de la microfissuration matricielle et surtout des décohésions fibre/matrice dues à l'élaboration du matériau ce qui conduit à un meilleur frettage de la fibre par la matrice.

Or ces deux facteurs (contraintes résiduelles et pré-endommagement initiaux) sont les causes principales de la non linéarité de la courbe contrainte-déformation à l'ambiante. A 1000°C, l'affaiblissement de ces deux paramètres entraîne un comportement plus linéaire du composite.

L'augmentation de la température d'essai influence aussi les différentes caractéristiques mécaniques du matériaux: module, contrainte et déformation à rupture.

Le module d'Young croit de plus de 20% de 20 à 1000°C pour atteindre une valeur de **E = 49,2 ± 0,5 GPa**. Or les variations dans cette même gamme de la rigidité de température d'une fibre ex-PAN [**Sauder 2000**] ainsi que celle d'une mèche de carbone [**Rowe 1977**] [**Mauchin 1997**] montrent au contraire une légère diminution du module du renfort en température (tableau IV.2). La fibre HTA suit elle aussi ces évolutions de caractéristiques ?

Matériau	$E(1000^{\circ}\text{C}) / E(20^{\circ}\text{C})$	$\sigma_R(1000^{\circ}\text{C}) / \sigma_R(20^{\circ}\text{C})$	$\epsilon_R(1000^{\circ}\text{C}) / \epsilon_R(20^{\circ}\text{C})$
Fibre ex-PAN Zoltek traités 2200°C [Sauder 2000]	0.98	1.08	1.15
Fil ex-PAN traités 2200°C *	0.94	0.98	1.21
Composite C/C A *	1.25	1.43	1.00
Composite C/C B *	1.10	1.10	1.00
Composite C/C 3D de référence	1.25	1.25	0.91

* [**Mauchin 1997**]

Tableau IV.2 Evolution des propriétés mécaniques de différents matériaux carbonés de 20 à 1000°C.

L'augmentation du module du composite pourrait s'expliquer par le **frettage** de la fibre par la matrice. Ainsi la répartition des efforts se ferait plus efficacement avec une meilleure contribution de la matrice au module du composite.

Cette importance du frettage de la fibre par la matrice est particulièrement mise en évidence lorsque les deux matériaux A et B sont comparés (tableau IV.2 et IV.3). Ces deux composites C/C possèdent la même texture de renfort, la même structure de matrice et une densité sensiblement identique.

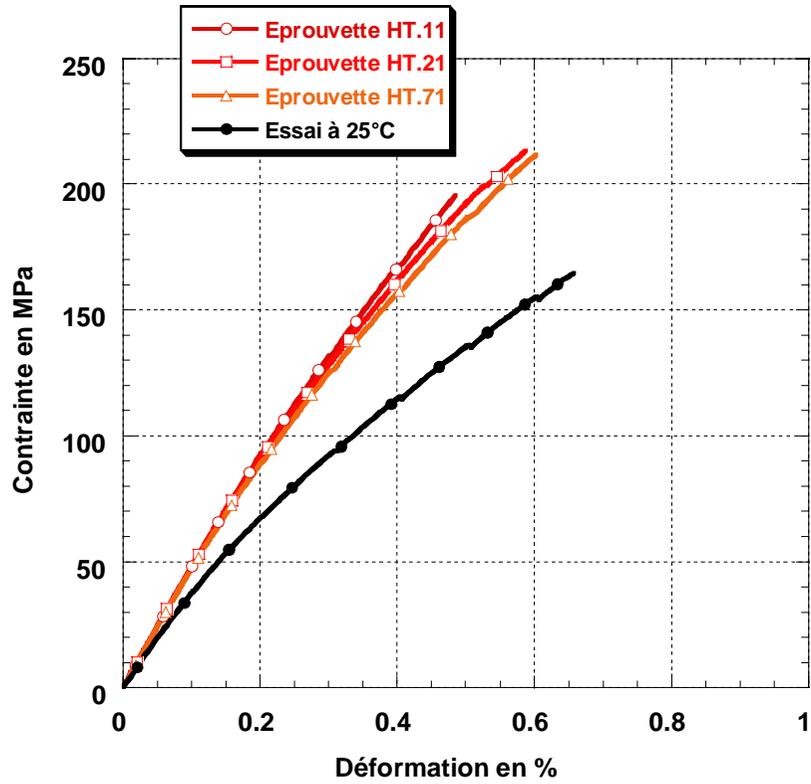


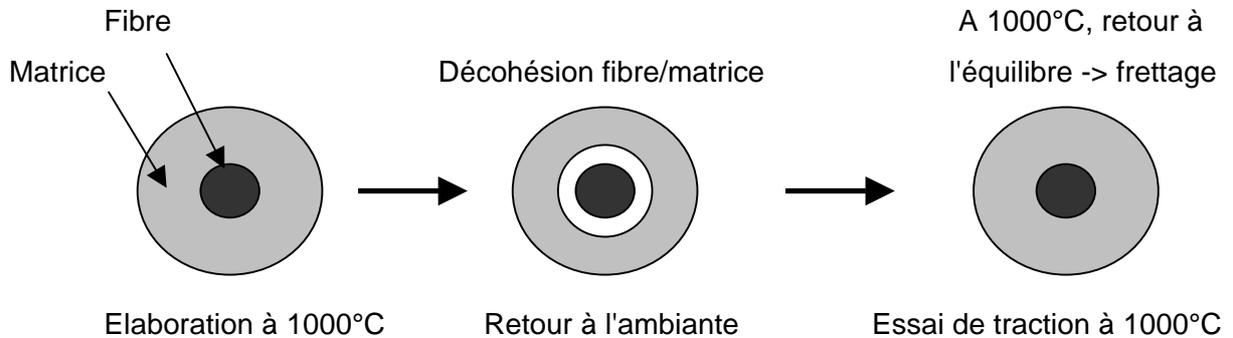
Figure IV.3 Courbe contrainte-déformation de C/C sans interphase en traction à 1000°C.

Composite C/C	Matrice de pyrocarbone
Matériau A	2 PyC + THT 2200 + 1 PyC
Matériau B	2 PyC + THT 2200 + 1 PyC + THT 2200

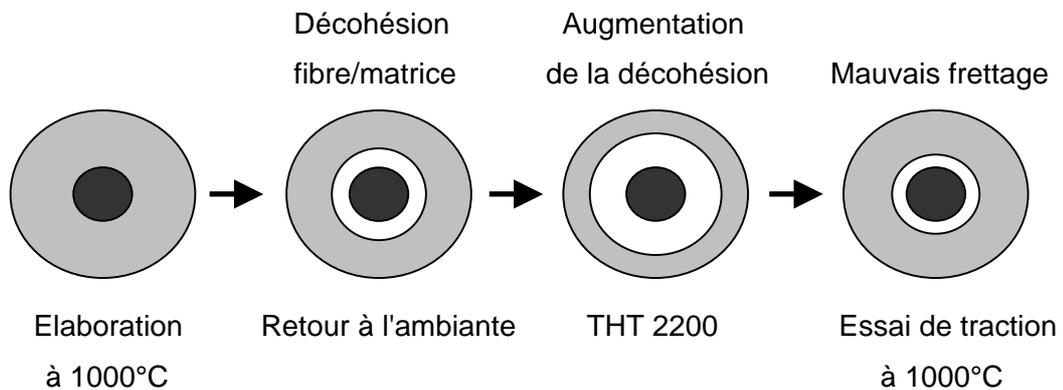
Tableau IV.3 Cycle d'élaboration des deux matériaux A et B étudiés par A.Mauchin.

La seule différence entre ces deux matériaux est le THT 2200°C effectué ou non sur le dernier cycle de réinfiltration (tableau IV.3) . La réinfiltration finale subie par le matériau A après le premier THT permet de combler les vides créés par les différences dilatométriques qui existent au sein du composite, et particulièrement aux interfaces fibre/matrice. En revanche, le deuxième THT subi par le matériau B va rouvrir ces interfaces (cf. chapitre III) Les interfaces fibre/matrice reviennent à un état d'équilibre à 1000°C en assurant le frettage de la fibre pour le matériau A mais pas pour le matériau B. Dans ce cas là, les interfaces ne reviennent pas à 1000°C à un état d'équilibre et n'assurent pas un frettage optimum de la fibre. Ces deux comportements peuvent schématiquement être expliqués de la façon suivante.

Matériau A



Matériau B



L'importance de ce frettage sur le comportement mécanique du composite permet ainsi d'expliquer les évolutions des propriétés mécaniques en fonction de la température du C/C de cette étude. En effet, à 1000°C, la liaison fibre/matrice étant de nouveau efficace la matrice va alors pouvoir participer aux sollicitations mécaniques. Donc, bien que les évolutions de la contrainte à rupture de la fibre et du fil de carbone soient très faibles de 20 à 1000°C (tableau IV.2), le composite voit sa contrainte à rupture augmenter. Le C/C de référence ainsi que le matériau A ont des contraintes à rupture qui augmentent fortement à 1000°C. En revanche, les interfaces fibre/matrice du matériau B ne sont pas totalement refermées à 1000°C comme c'est le cas pour les deux autres matériaux. Sa contrainte à rupture n'évolue que faiblement de 20 à 1000°C.

L'observation des faciès de rupture des composite C/C de référence confirme cette hypothèse du frettage des fibres à 1000°C. En effet, il y a peu de déchaussement dans les torons longitudinaux (figure IV.4) comparativement à ceux ayant subi une traction à l'ambiante (figure III.16). Cela confirme que la liaison fibre/matrice est liée à la température d'essai, la liaison passant de faible à l'ambiante à une liaison plus forte à 1000°C ce qui permet ainsi à la matrice de participer aux efforts mécaniques.

La déformation à rupture n'évolue pratiquement pas de 20 à 1000°C pour les différents composites (tableau IV.2) alors que celles de la fibre et du fil tendent à augmenter. L'étude à température ambiante a montré que le tissage et l'embuvage du renfort sont responsables de la rupture du composite. Ces phénomènes existent toujours en température et semblent être responsables également de la rupture pour les essais à 1000°C. Cela explique l'invariance de la déformation à rupture des composites de 20 à 1000°C et leurs valeurs toujours inférieures à celles qui peuvent être acceptées par les fibres de carbone.

IV.2.1.2 Exploitation des essais cyclés.

Les résultats de deux essais cyclés réalisés sur les matériaux C/C 1 et C/C 3 sont présentés aux figures IV.5 et IV.6. De ces essais, le paramètre d'endommagement ainsi que l'aire de chaque cycle de charge décharge ont été calculés et reportés en fonction de la déformation.

L'endommagement du composite C/C est moindre lors des sollicitations à 1000°C qu'à température ambiante (figure IV.7). Ce résultat est confirmé par une déformation résiduelle irréversible plus faible que celle observée pour les essais à l'ambiante puisqu'elle

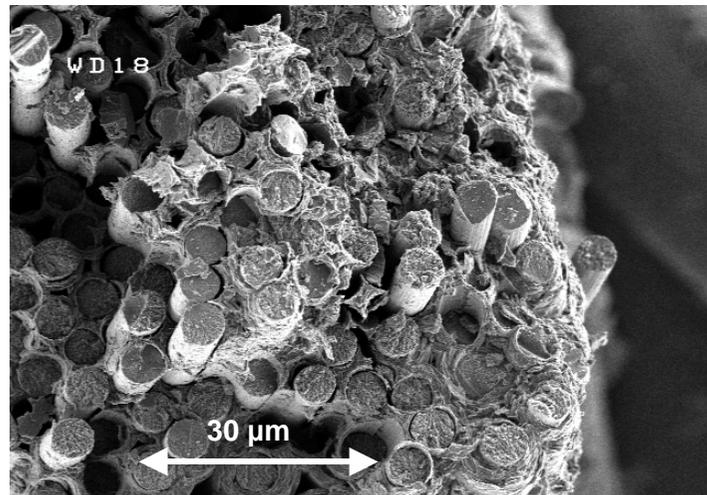
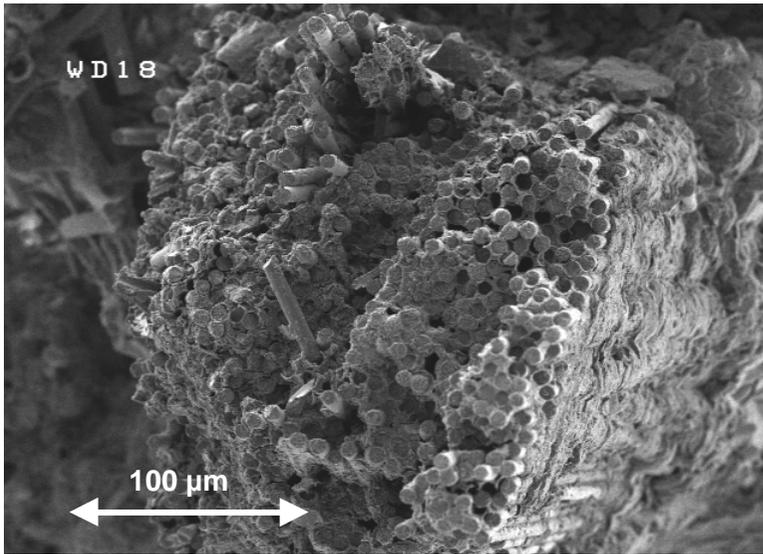


Figure IV.4 Faciès de rupture de C/C sans interphase après traction à 1000°C, observés en MEB.

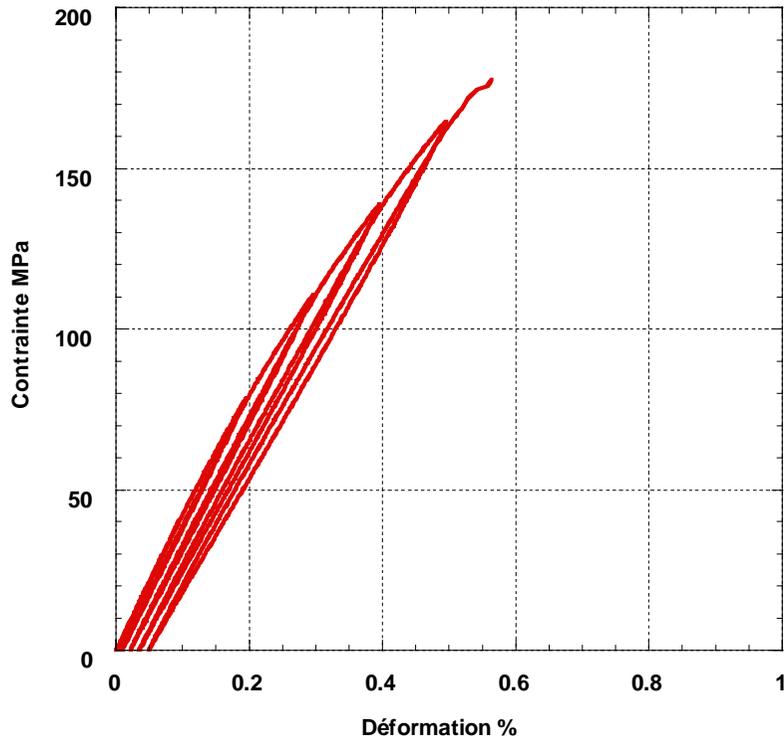


Figure IV.5 Courbe contrainte déformation du C/C 1 en traction à 1000°C avec cycles de charge décharge.

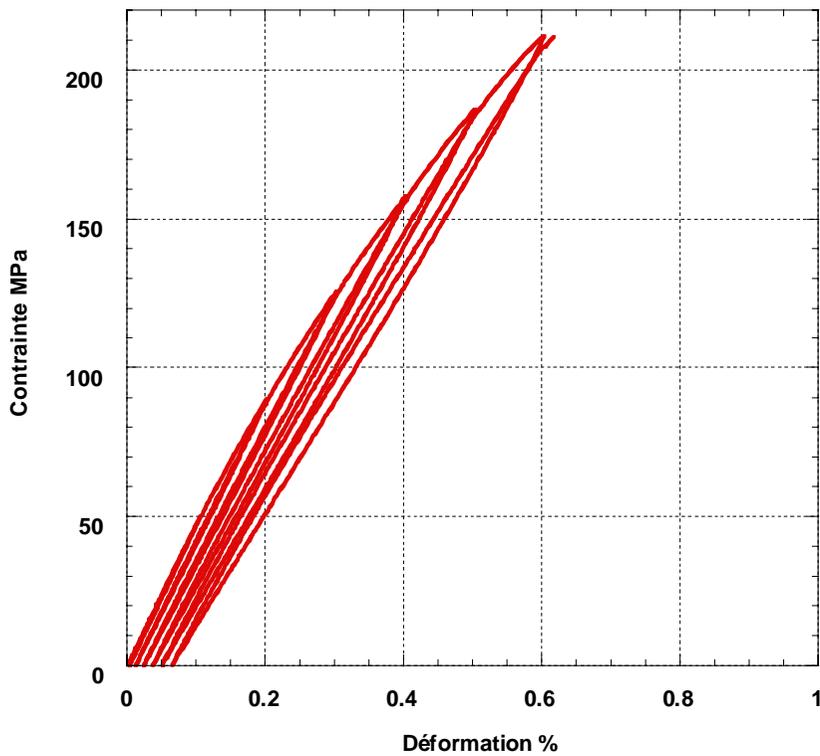


Figure IV.6 Courbe contrainte déformation du C/C 3 en traction à 1000°C avec cycles de charge décharge.

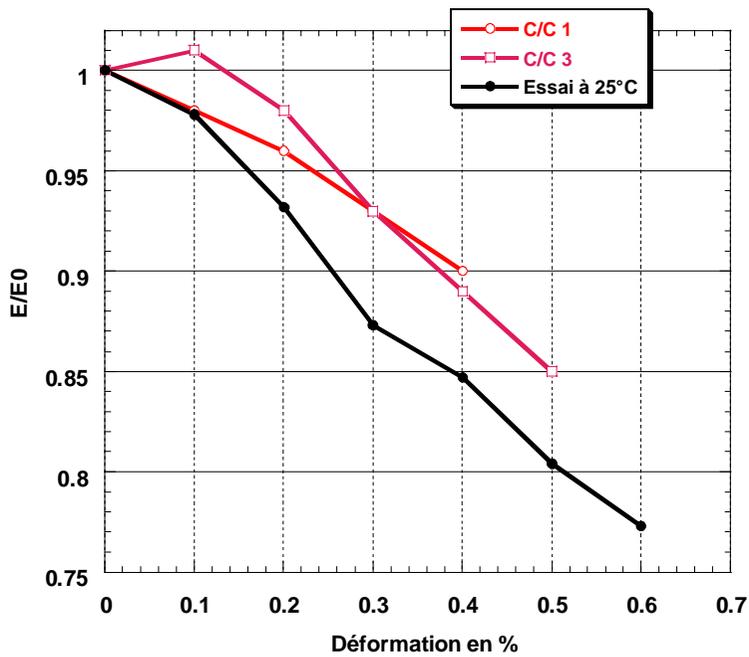


Figure IV.7 Évolution du paramètre d'endommagement de C/C à 1000°C.

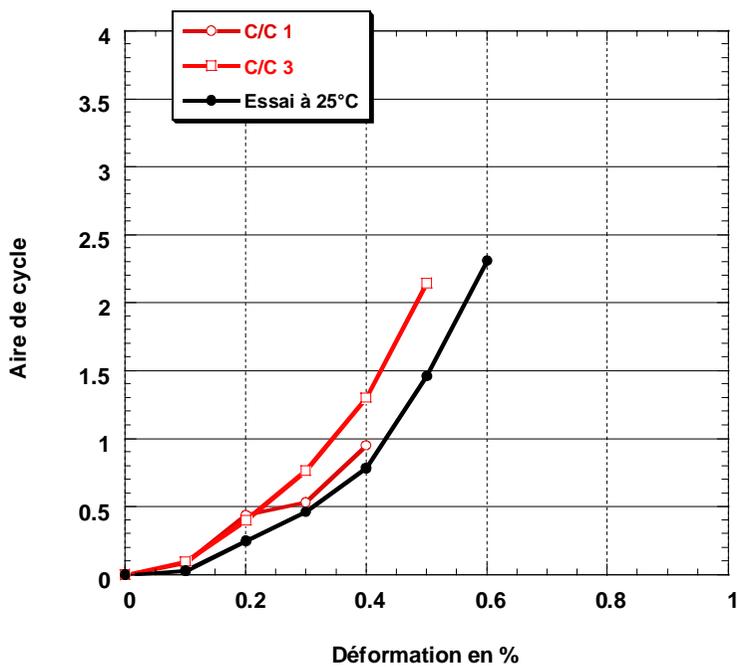


Figure IV.8 Évolution des aires de cycles de charge décharge de C/C à 1000°C.

ne dépasse pas 0.07% en fin d'essai. Cela confirme que les contraintes résiduelles d'origine thermique sont moins présentes dans le composite et que l'endommagement a été désactivé par le retour à la température d'élaboration. La création et la propagation de fissures vont se faire de façon plus difficile. Il y a donc une diminution du nombre de fissures formées en cours d'essai et donc de l'endommagement.

Les aires de cycle sont présentées à la figure IV.8. Bien que la forme des cycles change de façon importante avec la température d'essai, très peu de modification sont observées sur l'évolution de leur aire en fonction de la déformation. Les cycles sont moins larges mais plus longs ce qui conduit sensiblement à une aire identique pour une déformation donnée. L'énergie dissipée lors des frottements ne varie donc pas.

Il n'est pas possible d'expliquer ce phénomène par l'évolution d'un coefficient de frottement carbone sur carbone en fonction de la température à cause des trop nombreux paramètres intervenant pendant les phénomènes de friction (création de radicaux libres, endommagement, modifications structurales...).

Par contre, il a été montré que le fretage de la fibre est plus important à 1000°C ce qui implique moins de déchaussements fibre/matrice et donc de frottements (ceci est confirmé par l'observation des faciès de rupture) par rapport aux essais à température ambiante. Il semblerait donc que ces frottements fibre/matrice soit beaucoup moins dissipatifs pour le matériau C/C sans interphase que les frottements fil-fil qui eux existent toujours à 1000°C.

Les prolongations des droites sécantes à chaque cycle se coupent toutes en un même point. Le décalage de ce point par rapport à l'origine est proportionnel à l'état de pré-contrainte initiale du matériau. Les coordonnées de ce point pour les essais à l'ambiante et à 1000°C sont données au tableau IV.4.

Plaque	Température d'essai (°C)	Déformation (%)	Contrainte (MPa)
C/C 2	25	-0.35	-150
	1000	-0.25	-120
C/C 3	25	-0.34	-140
	1000	-0.25	-125

Tableau IV.4 Coordonnées du point de concours en fonction de la température d'essai.

Les coordonnées de ce point subissent une modification en fonction de la température d'essai. A 1000°C, le décalage par rapport à l'origine est diminué. Les

contraintes résiduelles sont donc moins fortes. Cela confirme l'hypothèse de la relaxation des contraintes résiduelles dans le composite avec le retour à la température d'élaboration de la matrice. Mais cette diminution des contraintes résiduelles ne correspond pas à une disparition de celles-ci. En effet, le décalage du point de concours est toujours important. C'est pour cela que la diminution de l'évolution du paramètre d'endommagement, même si elle est constatée, est peu importante et que le comportement reste de façon assez marquée non-linéaire;

IV.2.1.3 Conclusion sur le comportement du C/C sans interphase.

La température d'essai modifie de façon importante le comportement mécanique du composite. A 1000°C, le matériau se retrouve à sa température d'élaboration et donc dans un état proche de l'équilibre : la plupart des contraintes résiduelles ainsi que les microfissurations du composite disparaissent, ce qui a pour effet de rigidifier le comportement (augmentation du module et de la contrainte à rupture) et de limiter l'endommagement du matériau.

La déformation à rupture même si elle diminue légèrement, ne chute pas malgré l'apparition de liaisons fibre-matrice plus fortes dans le matériau. La rupture est liée à d'autres interfaces, en particulier l'interface fil/fil.

IV.2.2 Les matériaux à interface fibre/matrice modifiée.

Des essais de traction uniaxiale ont été réalisés à 1000°C sur des composites ayant une interphase de pyrocarbone de structure différente de la matrice à l'interface fibre/matrice. Le comportement des composites a ensuite été comparé à celui du matériau de référence afin de déterminer l'influence du type d'interphase sur les propriétés mécaniques. Par souci d'économie de matériau, seuls des essais avec cycles de charge-décharge, procurant plus de renseignements sur le comportement mécanique, ont été effectués.

IV.2.2.1 Caractérisation du comportement mécanique.

Un seul essai par plaque élaborée a été réalisé. Deux sollicitations à 1000°C par nuance d'interphase fibre-matrice (interphases I1, I2 et I_{tol.}) ont été appliqués. La procédure expérimentale est la même que celle décrite précédemment.

Le tableau IV.5 présente les caractéristiques de chaque éprouvette.

Interphase	Eprouvette	Porosité (%)	Densité vraie	Densité réelle
I1	HT.31	8,45	1,98	1.80
	HT.41	8,32	1,99	1.81
I2	HT.51	8,34	1,97	1.81
	HT.61	8,89	1,97	1.78
I _{tot}	HT.81	7,89	1,95	1.80
	HT.91	7.42	1,96	1.77

Tableau IV.5 Caractéristiques des éprouvettes pour les sollicitations à 1000°C.

Les courbes contrainte-déformation sont représentées à la figure IV.9.

La présence d'une interphase de pyrocarbone ne modifie pas le comportement mécanique en traction uniaxiale des C/C. En effet, toutes les courbes sont quasiment identiques à celles des matériaux références (figure IV.9).

Le calcul des modules d'Young ne donne pas de dispersion en fonction de l'interphase avec une valeur moyenne de $E = 47 \pm 1$ GPa, légèrement inférieure à la valeur obtenue pour le C/C sans interphase. Les modules des matériaux en présence des différentes interphases sont donnés au tableau IV.6.

Interphase	I1	I2	I _{tot}
Module (GPa)	48.4 ± 2	45.3 ± 1.7	47.3 ± 1.7

Tableau IV.6 Module d'Young à 1000°C des différents C/C.

Le module est lié à la présence de porosité dans le matériau. L'augmentation observée pour le composite sans interphase a été expliquée par une fermeture des micro-fissures et des décohésions présentes à l'état initial et donc un frettage des fibres par la matrice. Or les interphases de pyrocarbone ont été élaborées approximativement à 1000°C et se retrouvent elles aussi à un état d'équilibre à la température d'essai. Leur présence ne modifie pas les conditions de frettage des fibres et ce qui implique la même augmentation de module en fonction de la température que pour le matériau référence.

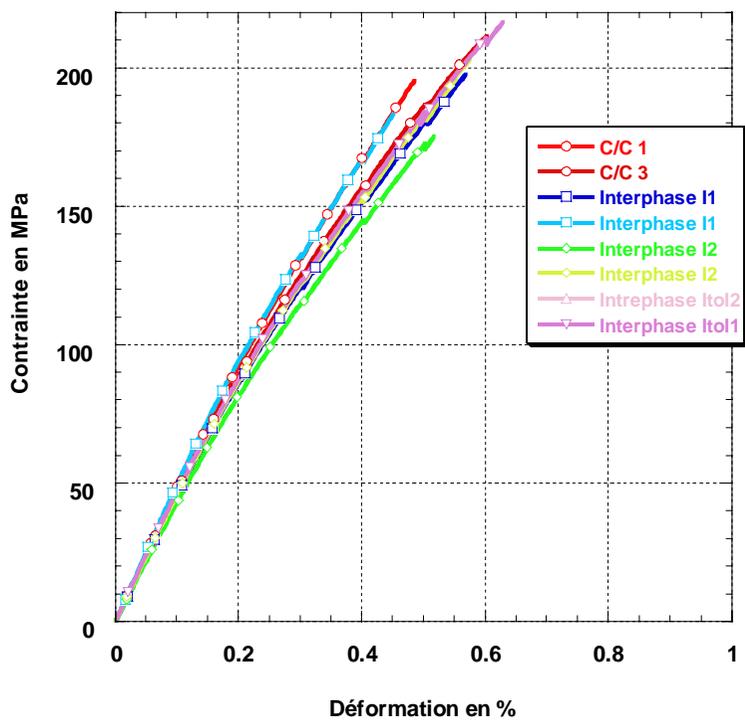


Figure IV.9 Courbes de contrainte déformation en traction à 1000°C des différents C/C à interface modifiée

Les caractéristiques à rupture des composites ne sont pas influencées non plus par la présence d'une interphase. Les valeurs moyennes sont pour la totalité des matériaux à interface modifiée, $\sigma_R = 192.5 \pm 6.6 \text{ MPa}$ et $\epsilon_R = 0.55 \pm 0.02 \%$. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues pour le matériau de référence. En outre, il n'y a pas d'influence spécifique d'une interphase par rapport à une autre comme le montrent les valeurs de contrainte et de déformation à rupture rassemblées au tableau IV.7 :

Interphase	I1	I2	I _{tol}
σ_R (MPa)	191.5 ± 6.5	190 ± 14.5	196.5 ± 19.5
ϵ_R (%)	0.51 ± 0.06	0.55 ± 0.03	0.58 ± 0.04

Tableau IV.7 Propriétés à rupture des C/C avec présence d'une interphase.

L'observation des faciès de rupture par microscopie électronique à balayage (figures IV.10, IV.11 et IV.12) ne montre pas de distinction entre les matériaux sans interphase et avec une interphase de pyrocarbone I1, I2 ou I_{tol}. Dans tous les cas, les faciès sont caractéristiques d'une liaison fibre/matrice plus forte que celle obtenue à température ambiante.

Les contraintes résiduelles d'origines thermiques ont diminué aux interphases car la matrice et l'interphase se retrouvent à une température proche de celle de leur élaboration. Comme pour les matériaux références, les interfaces fibre/matrice sont alors moins précontraintes. Elles sont plus fortes et permettent un meilleur transfert de charge entre la matrice, l'interphase et la fibre. La contrainte à rupture augmente et la déformation diminue légèrement à cause d'un comportement plus fragile du composite.

IV.2.2.2 Exploitation des cycles de charge décharge.

L'évolution du paramètre d'endommagement en fonction de la déformation pour tous les composites étudiés est présentée à la figure IV.13.

Cette figure ne permet pas de déterminer un endommagement différent en fonction de l'interphase déposée. Tous les essais à 1000°C font apparaître un endommagement identique à celui du C/C de référence.

L'évolution de l'aire de chaque cycle (figure IV.14) est identique quelle que soit l'interphase déposée à celle calculée pour les composites de référence. La présence d'une

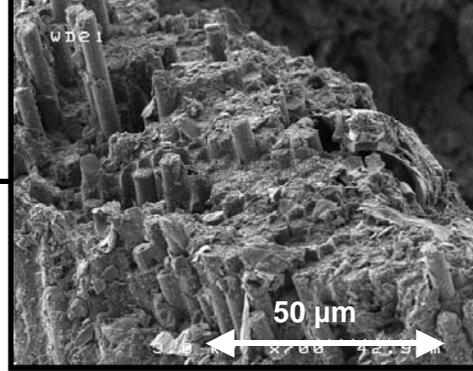
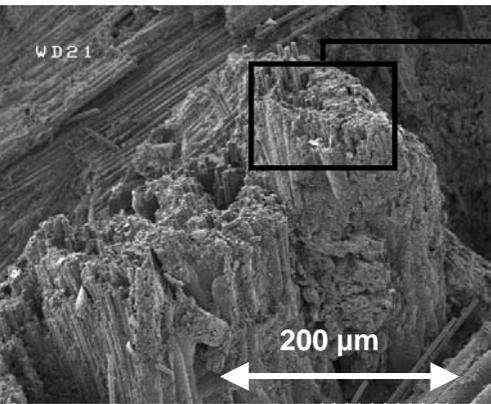


Figure IV.10 Faciès de rupture de C/C avec l'interphase I1 après traction à 1000°C, observés en MEB.

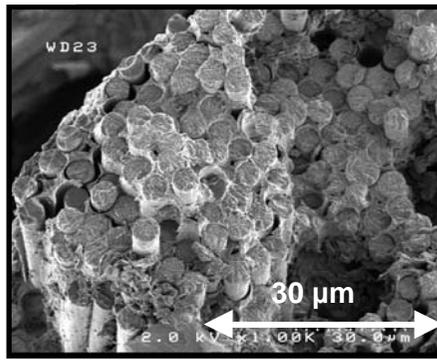


Figure IV.11 Faciès de rupture de C/C avec l'interphase I2 après traction à 1000°C, observés en MEB.

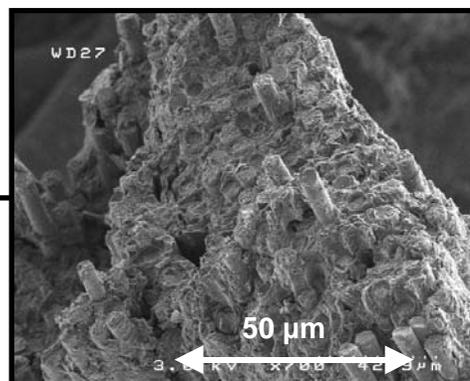
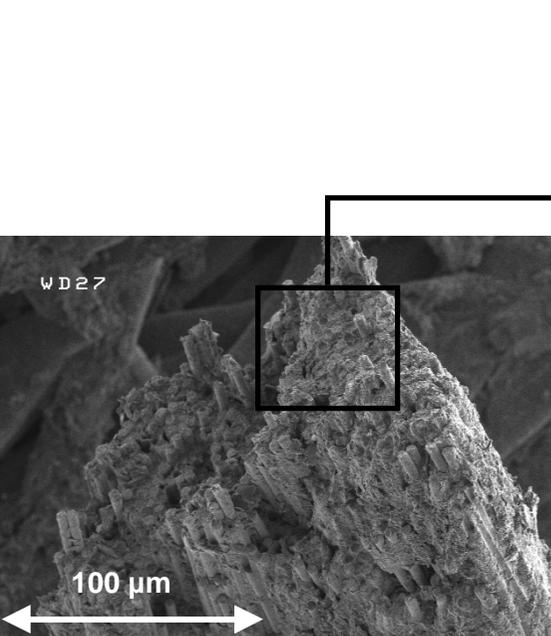
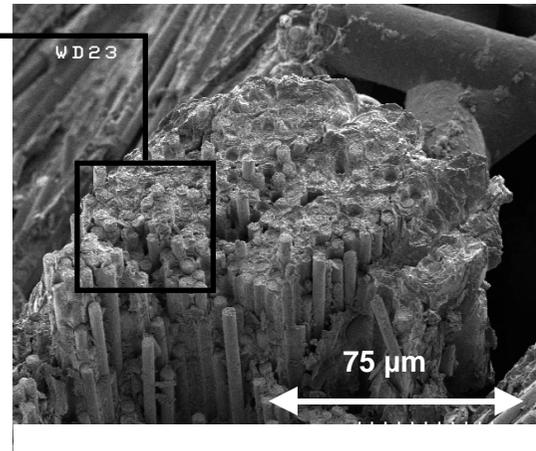


Figure IV.12 Faciès de rupture de C/C avec l'interphase I_{tot} après traction à 1000°C, observés en MEB.

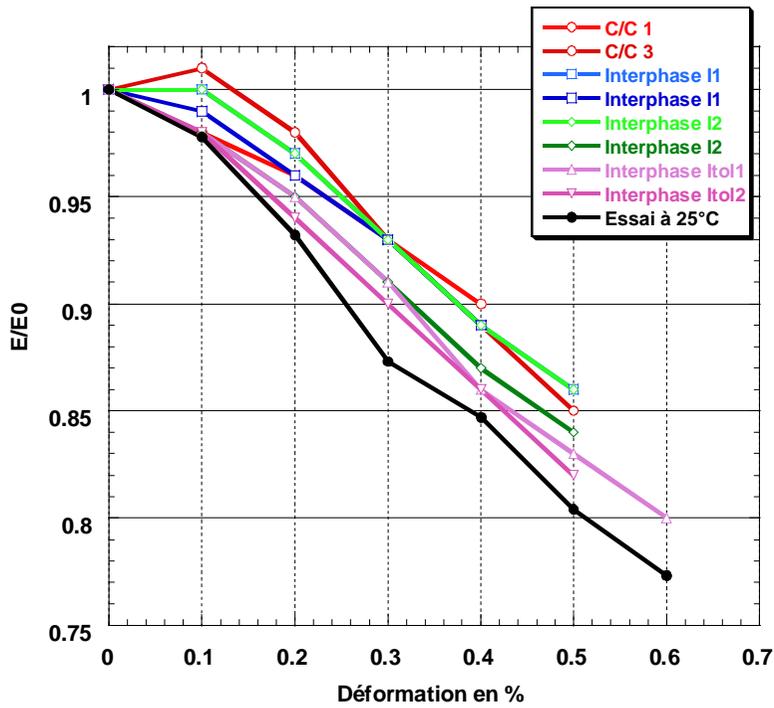


Figure IV.13 Évolution du paramètre d'endommagement des différents C/C à interface modifiée à 1000°C.

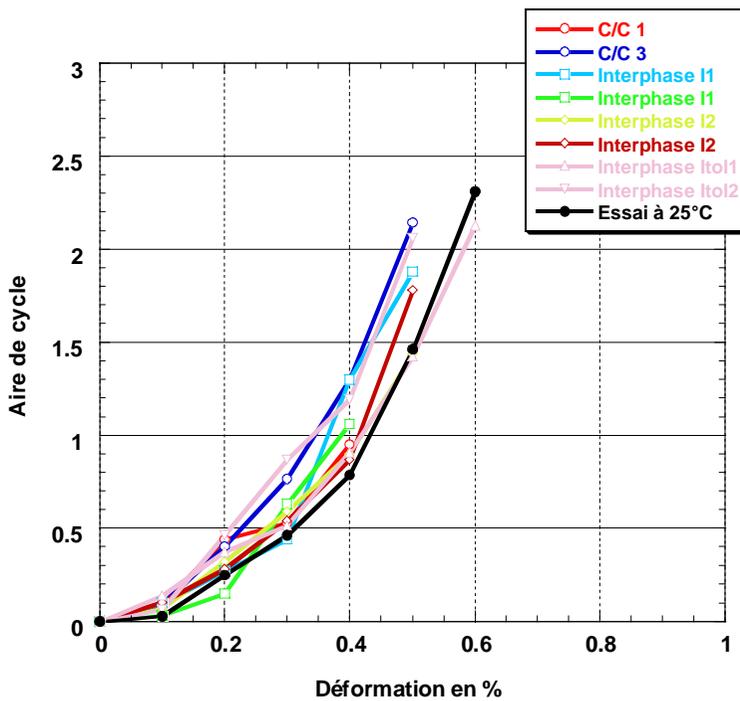


Figure IV.14 Évolution des aires de cycles de charge décharge de C/C à interface modifiée à 1000°C.

interphase n'a donc pas d'influence sur les frottements internes des C/C lors des essais en traction uniaxiale à 1000°C.

La prolongation des droites sécantes des cycles sont concourantes en un même point dont les coordonnées pour chaque essai sont reportées au tableau IV.8 :

Interphase	Eprouvette	Abscisse (%)	Ordonnée (MPa)
I1	HT.31	- 0.25	- 122
I2	HT.51	- 0.28	- 130
	HT.61	- 0.28	- 130
I _{tol}	HT.81	- 0.29	- 145
	HT.91	- 0.28	-130

Tableau IV.8 Coordonnées du point de concours des droites sécantes.

Lorsque ces valeurs sont comparées à celles qui ont été déterminées pour les tractions à température ambiante, le décalage à l'origine de ce point est à chaque fois moindre pour les essais à 1000°C. L'interprétation de ce phénomène est la même que celle qui a été présentée pour les composites sans interphase, c'est à dire une diminution des contraintes résiduelles. En outre, le phénomène est indépendant de la nature de l'interphase. Quelle que soit sa microstructure, l'état de précontrainte du composite semble être le même.

IV.2.3 Conclusion sur les sollicitations en traction uniaxiale à 1000°C.

La température de sollicitation induit de grandes modifications sur le comportement mécanique des composites C/C.

A T = 1000°C, le matériau est replacé dans ses conditions d'élaboration et donc à l'équilibre. Les contraintes résiduelles d'origine thermique et le préendommagement, qui sont deux des causes de la non linéarité et de l'endommagement des composites C/C, diminuent. Un meilleur frettage des fibres par la matrice apparaît à 1000°C assurant alors une participation de la matrice aux efforts mécaniques.

Le comportement mécanique devient plus linéaire ce qui a pour conséquence une rigidification des propriétés (augmentation du module et des contraintes à rupture) ainsi qu'un endommagement plus faible en cours d'essai dû au frettage de la fibre par la matrice. Pourtant, les propriétés du renfort constitué de fibres HTA ne n'évoluent pas de 20 à 1000°C.

La diminution des contraintes résiduelles modifie les interfaces fibre/matrice qui deviennent plus fortes qu'à température ambiante.

La présence d'une interphase de pyrocarbone n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques des composites C/C à 1000°C. Le comportement est le même quelle que soit la structure de l'interphase déposée.

Aucune dispersion des valeurs à rupture ainsi que du module d'Young n'apparaissent avec le dépôt d'une interphase de pyrocarbone sur les fibres. Les interphases étant élaborées à des températures très proches de celle de la matrice (et de la température d'essai), ne modifient pas les conditions de frettage des fibres.

Les liaisons interfaciales ne sont pas modifiées par la présence d'une interphase qui ne modifie pas non plus l'évolution du paramètre d'endommagement et de l'aire des cycles de charge-décharge en fonction de la déformation.

En conclusion, les sollicitations en traction uniaxiale ne montrent aucune influence de la présence d'une interphase de pyrocarbone de structure plus désorganisée que la matrice sur les propriétés mécaniques des composites C/C mais soulignent pourtant l'importance de l'interface fibre/matrice sur le comportement mécanique à $T = 1000^{\circ}\text{C}$ des composite C/C.

IV.3 Les sollicitations en traction uniaxiale à 1800°C.

Les essais à 1000°C ont montré que la température d'essai joue un rôle important sur le comportement mécanique des composites C/C et modifie leurs propriétés.

Mais si le retour aux conditions d'élaboration du composite engendre une suppression importante des contraintes résiduelles d'origine thermique et une désactivation partielle de l'endommagement initial et donc une rigidification du comportement mécanique, les modifications de propriétés mécaniques et du comportement de l'interface fibre/matrice devraient être d'une autre nature quand la température d'essai devient supérieure à celle d'élaboration de la matrice.

Le comportement mécanique des C/C a donc été étudié pour des sollicitations de traction uniaxiale à une température de 1800°C. Des essais ont été menés dans un premier temps sur des matériaux C/C de référence puis les résultats ont été comparés à ceux obtenues pour les composites à interface fibre/matrice modifiée.

IV.3.1 Le matériau référence.

IV.3.1.1 Caractérisation du comportement mécanique.

Les caractéristiques structurales des éprouvettes sont présentées au tableau IV.9. Les éprouvettes proviennent de deux plaques différentes de C/C de référence, les plaques 2 et 7. Il y a peu de dispersion sur les caractéristiques structurales de ces éprouvettes.

Eprouvette	Porosité (%)	Densité vraie	Densité réelle
HT.23	8.74	1.98	1.79
HT.24	8.23	1.97	1.79
HT.71	7.12	1.94	1.77
HT.72	7.68	1.93	1.78

Tableau IV.9 Caractéristiques structurales des éprouvettes.

La figure IV.15 compare les comportements moyens des composites pour les trois températures d'essais, 25°C, 1000°C et 1800°C.

Le comportement à 1800°C est toujours de type **non-linéaire endommageable**.

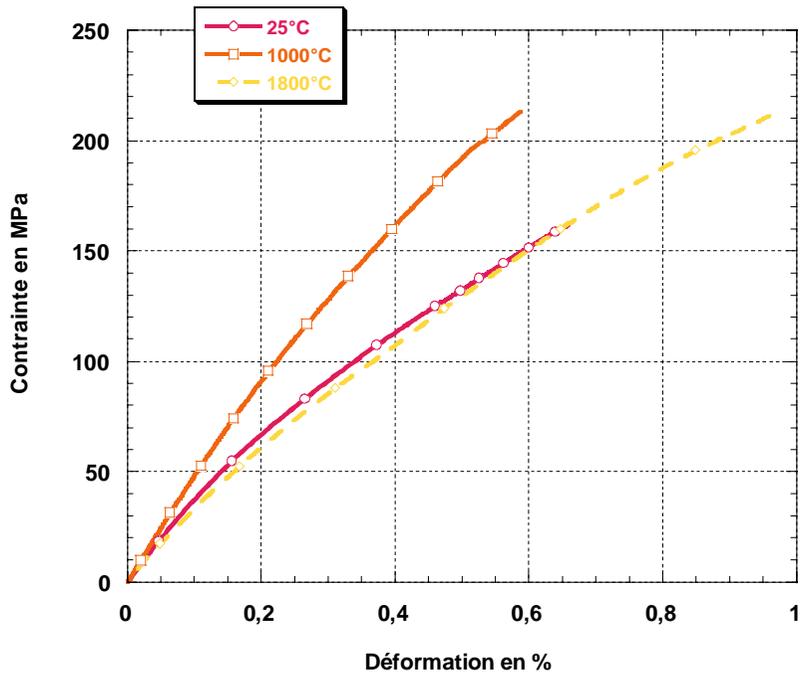


Figure IV.15 Courbes contrainte-déformation en traction d'un C/C en fonction de la température d'essai.

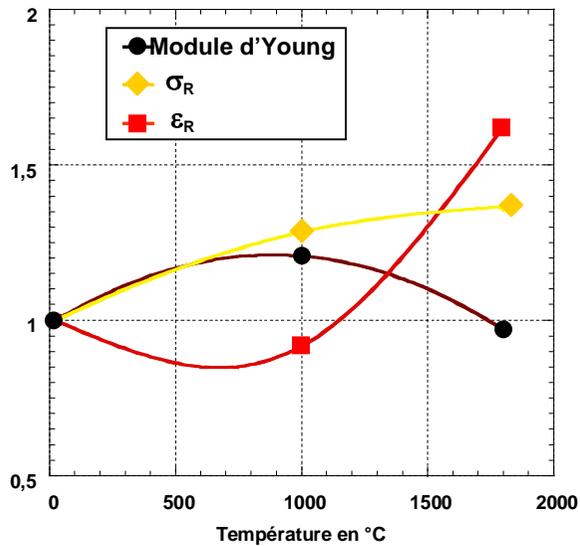


Figure IV.16 Évolution du module, de la contrainte à rupture et de la déformation à rupture normalisés en fonction de la température d'essai.

La valeur moyenne du module à 1800°C de **39.5 ± 0.5 GPa** est proche de la valeur obtenue pour les essais à température ambiante mais légèrement inférieure à celle obtenue pour les essais à 1000°C. En revanche, les valeurs de déformation et de contrainte à rupture des C/C sont supérieures à 1800°C qu'à 25°C ($\sigma_R = 220 \pm 6 \text{ MPa}$ et $\epsilon_R = 0.99 \pm 0.01 \%$).

L'évolution de ces trois grandeurs en fonction de la température d'essai est donnée à la figure IV.16. Une amélioration des propriétés à rupture est observée avec l'augmentation de la température d'essai ce qui correspond à l'une des principales caractéristiques des composites C/C.

Le module du composite est inférieur à 1800°C qu'à 1000°C en passant de **49.2 ± 0,5 GPa** à **39.5 ± 0,5 GPa** soit une diminution de 20%. Pourtant, la différence entre la dilatation macroscopique du composite et celle de ces constituants tendrait vers une fermeture de la porosité interne et une désactivation de l'endommagement interne. Une augmentation du module du composite interviendrait alors grâce à un frettage plus important de la fibre par la matrice. C'est ce phénomène qui explique l'augmentation du module du composite pour une augmentation de la température d'essai de 20 à 1000°C.

Mais la figure IV.17 montre que les fibres de carbone, par conséquent le renfort qui apporte les propriétés mécaniques au composite, voient leur module, après 1600°C, diminuer fortement (de -30 à -40%). L'évolution des propriétés du composite suit celle du renfort. Le meilleur frettage de la fibre, et donc une participation aux efforts de la matrice, est présent dans le matériau. Mais il ne peut contrebalancer la perte de module des fils de carbone ce qui explique la diminution du module d'Young du composite pour des températures supérieures à 1600°C.

De même, les propriétés à rupture, ϵ_R et σ_R , des composites C/C suivent les évolutions des propriétés du renfort de carbone (figure IV.18 et IV.19). Ce sont les fibres de carbone qui contrôlent la rupture du composite. L'augmentation de leurs propriétés mécaniques de 1000°C à 1800°C induit donc l'augmentation de celles du composite.

Les faciès de rupture des deux éprouvettes testées à 1800°C ont été observés par microscopie électronique (figure IV.20). Ceux-ci présentent des décohésions fibre/matrice avec déchaussement des fibres. Ce phénomène est caractéristique d'une liaison interfaciale faible. Ces déchaussements sont de l'ordre de la centaine de micromètres, valeur semblable à celle observée lors des essais de traction à température ambiante.

Ceci est contraire à l'explication selon laquelle un frettage de la fibre par la matrice qui renforcerait la liaison fibre/matrice et donnerait des faciès sans déchaussement de fibres (cf.

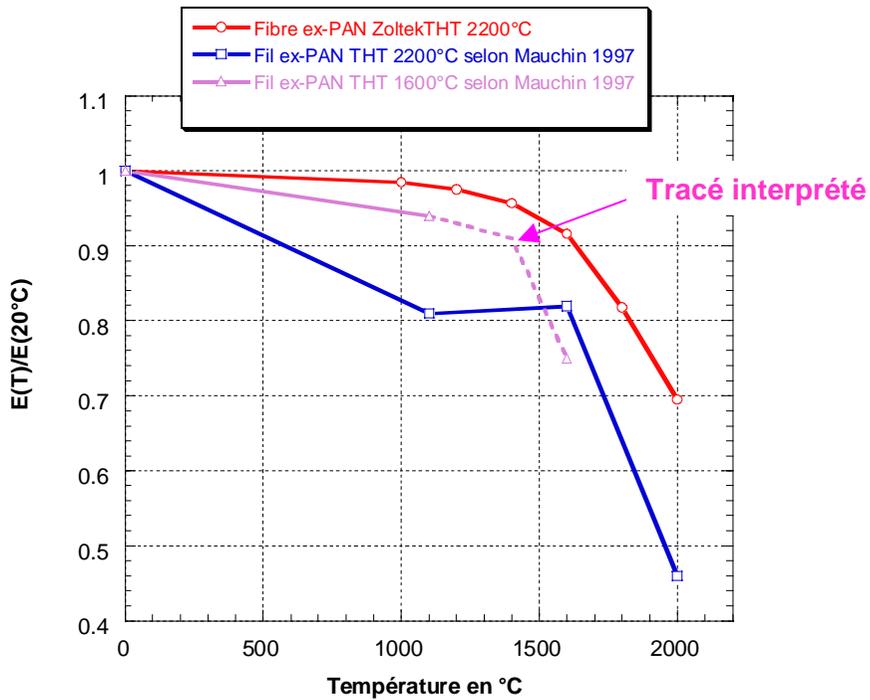


Figure IV.17. Évolution du module de différents types de renfort fibreux en fonction de la température.

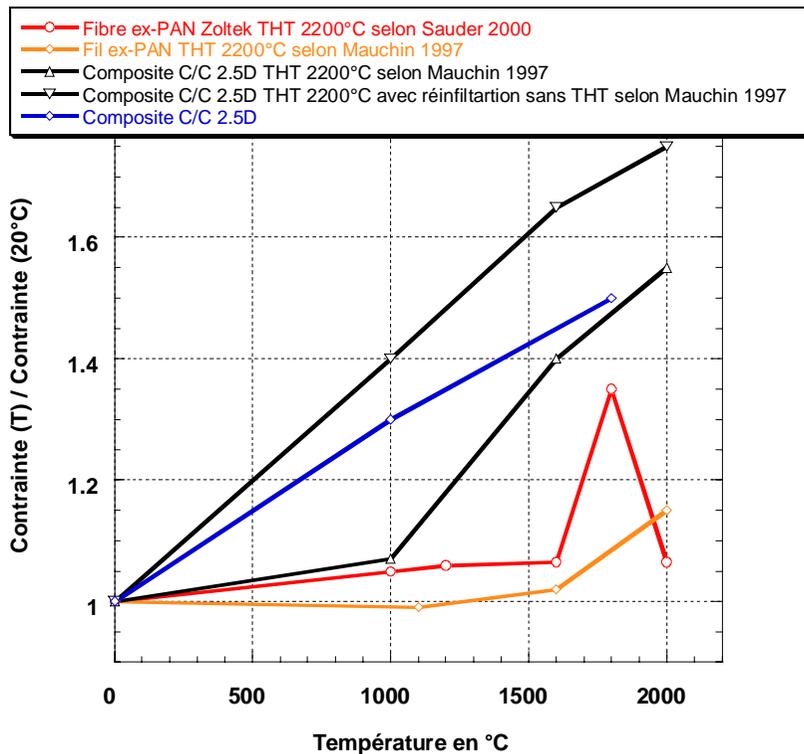


Figure IV.18. Évolution de la contrainte à rupture de différents types de renfort fibreux en fonction de la température

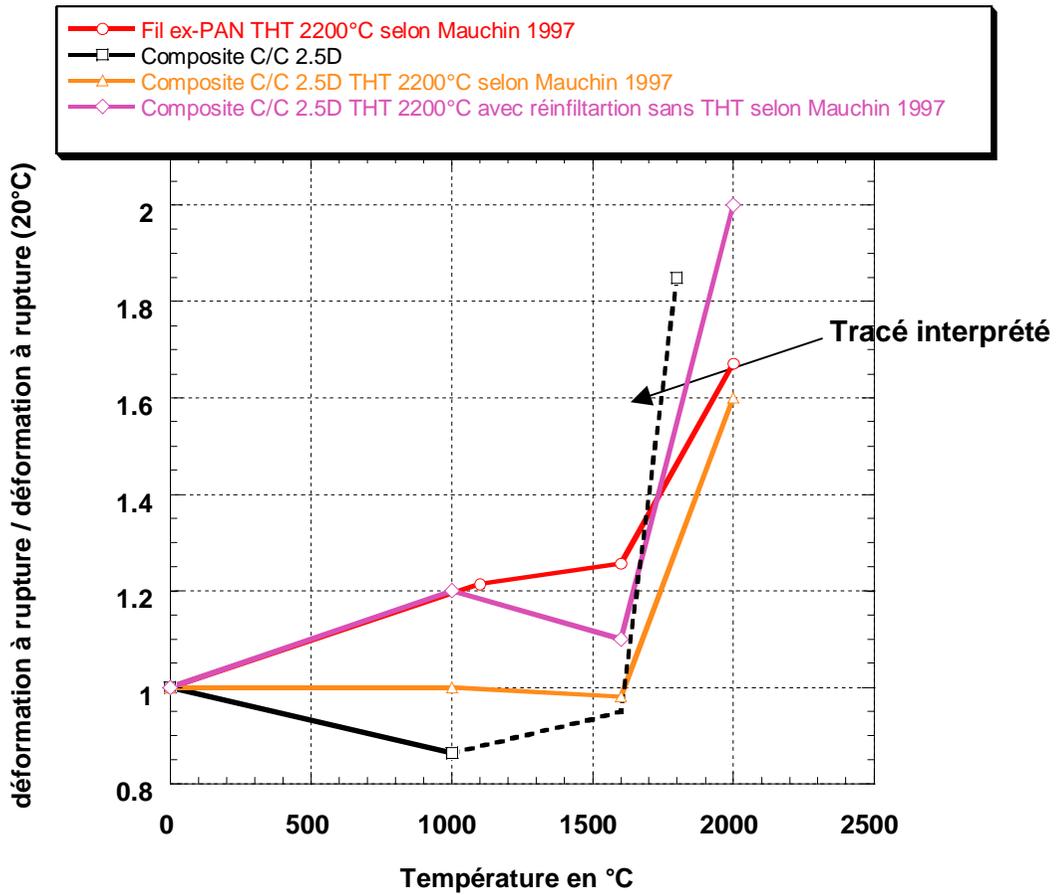


Figure IV.19 Évolution de la déformation à rupture de différents types de renfort fibreux en fonction de la température .

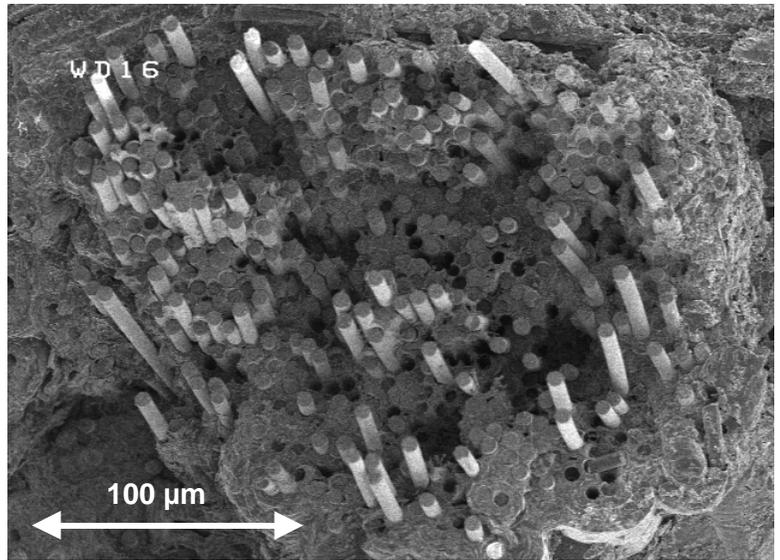
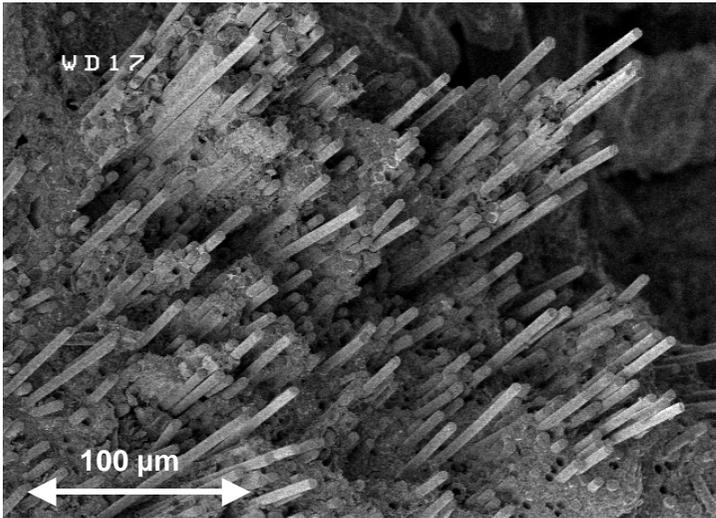


Figure IV.20 Faciès de rupture après essai de traction à 1800°C de composites C/C de référence sans interphase, observés au MEB.

les faciès de rupture à 1000°C). D'autres phénomènes doivent donc intervenir lors de la rupture du composite, autorisant des décohésions fibre/matrice et des glissements aux interfaces fibre/matrice.

IV.3.1.2 Etude de la viscoplasticité du composite.

La fibre de carbone HTA a été étudiée par traction à 1800°C. Pour se replacer dans les mêmes conditions d'essai que les composites, la fibre est maintenue à 1800°C pendant 30 minutes avant le début de la traction. La vitesse de traction a été déterminée pour être du même ordre de grandeur que celle utilisée pour les essais sur composites. Ensuite, une traction à une vitesse 5 fois plus lente a été réalisée afin de connaître l'influence du temps sur le comportement mécanique. Les résultats des deux essais sont représentés à la figure IV.21.

La déformation à rupture de la fibre est nettement supérieure à celle obtenue à température ambiante ($\epsilon_R = 1.5\%$). En outre, elle dépend fortement de la vitesse de traction puisqu'une vitesse lente donne une déformation à rupture importante ($\epsilon_R = 8\%$) et un comportement fortement plastique. La fibre HTA présente donc à un comportement de «fluage» à 1800°C. Les plans de graphène glissent les uns par rapport aux autres lors de traction.

Afin de confirmer la dépendance en fonction du temps, et plus particulièrement de la vitesse de sollicitation, sur le comportement de la fibre de carbone et d'évaluer son influence sur celui du composite, trois essais de traction à 1800°C ont été réalisés avec trois vitesses de traction différentes, **2,5 MPa/min**, **25 MPa/min** et **250 MPa/min**. Les résultats sont donnés à la figure IV.22.

Une influence importante de la vitesse de sollicitation est observée avec une augmentation importante des propriétés à rupture du matériau quand la vitesse de traction diminue. A 250 MPa/min, la sollicitation est trop rapide engendrant une rupture précoce du composite ($\sigma = 200 \text{ MPa}$, $\epsilon = 0,65 \%$). En revanche, avec une vitesse faible de 2.5 MPa/min, la rupture se fait à des valeurs beaucoup plus élevées ($\sigma = 273 \text{ MPa}$, $\epsilon = 3,04 \%$). En outre, le comportement mécanique diffère selon la vitesse avec une diminution du module d'Young de 41 GPa à 35.6 GPa et la présence d'un plateau de contrainte en fin d'essai. Celui-ci correspond à des glissements sous contrainte presque constante, rendus possible par la faible vitesse de sollicitation.

Le comportement viscoplastique de la fibre de carbone induit une viscoplasticité du composite. Pendant les essais, les fibres fluent ce qui engendre une décohésion

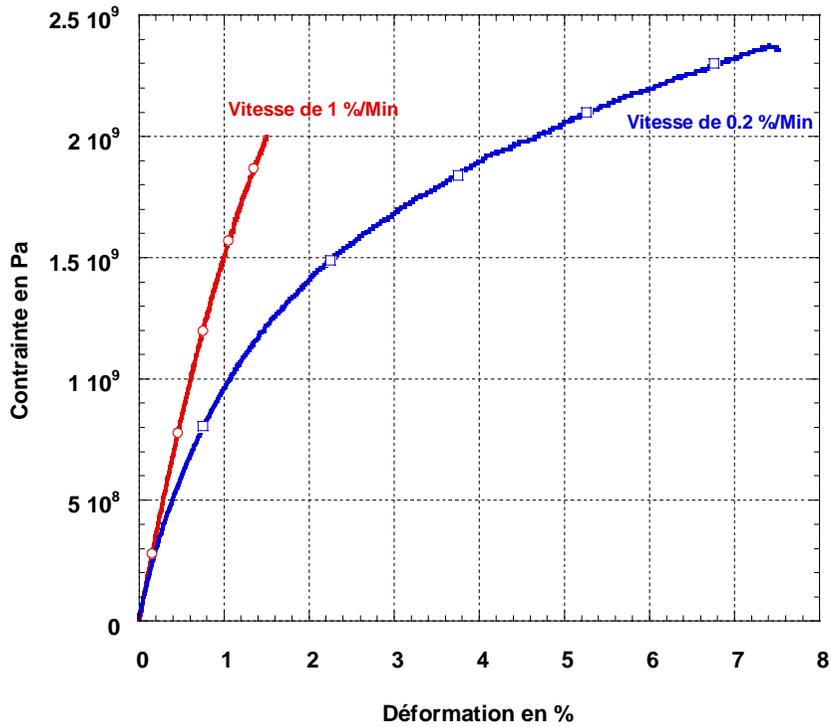


Figure IV.21 Influence de la vitesse de traction sur le comportement mécanique à 1800°C d'une fibre de carbone HTA.

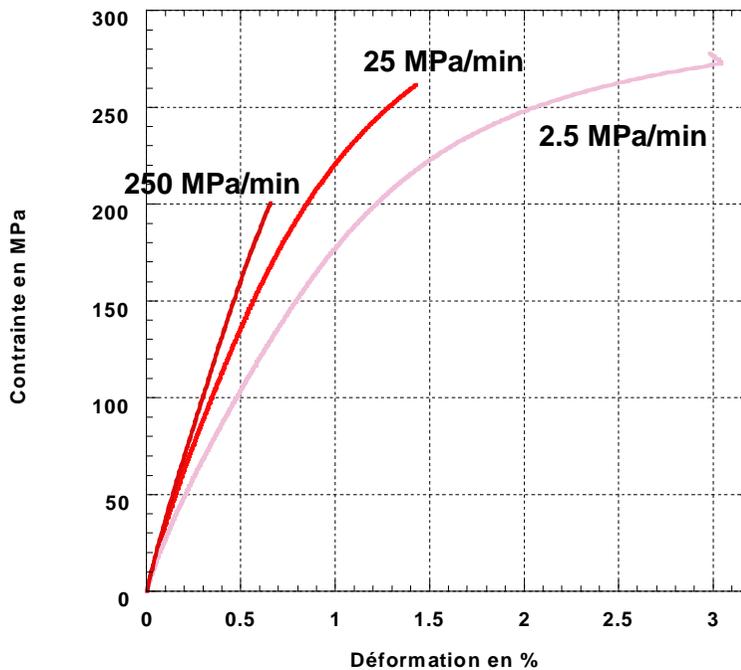


Figure IV.22 Influence de la vitesse de traction sur le comportement mécanique à 1800°C d'un composite C/C sans interphase.

fibre/matrice et donc le déchaussement des fibres observé lors de l'étude des faciès de rupture au microscope électronique.

Les faciès à rupture des éprouvettes ayant subi ces différentes sollicitations sont les mêmes que ceux observés pour un essai sans cycle de charge décharge. Tous présentent des déchaussements fibre/matrice de l'ordre de la centaine de micromètres caractéristiques d'une décohésion fibre/matrice lors de la sollicitation, ce qui est en accord avec les valeurs de déformation à rupture obtenues.

IV.3.1.3 Exploitation des essais de traction cyclés.

Le comportement du composite est lié à celui de la fibre. Il est donc dépendant de la vitesse de traction et donc du temps de sollicitation. La mise en place de cycles de charge-décharge lors de la traction modifie le temps de sollicitation et donc la vitesse globale de l'essai. De plus, le matériau va pouvoir se relaxer pendant les cycles de charge décharge. Ceux-ci vont perturber le comportement mécanique du composite.

Deux modes de sollicitation avec présence de cycles de charge décharge ont été utilisés :

- des cycles tous les 0.1% de déformation jusqu'à $\varepsilon = 0.8\%$, Soll1.
- des cycles tous les 0.2% de déformation jusqu'à $\varepsilon = 2\%$, Soll2.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure IV.23. Une nette dépendance des conditions de cyclage et donc du temps de sollicitation est mise en évidence. Les propriétés à rupture du matériau augmentent avec la présence des cycles de charge-décharge (cf. tableau IV.10).

Cycles	ε_R (%)	σ_R (MPa)
Sans	0.98	213
Tous les 0.1%	1.3	239
Tous les 0.2%	1.94	231

Tableau IV.10 Propriétés à rupture en fonction des conditions des cycles de charge-décharge.

Le paramètre d'endommagement E/E_0 et les aires des cycles de charge-décharge ont été calculés selon la même méthode que précédemment sur l'essai soll2. Leurs évolutions en fonction de la déformation sont données aux figures IV.24 et IV.25.

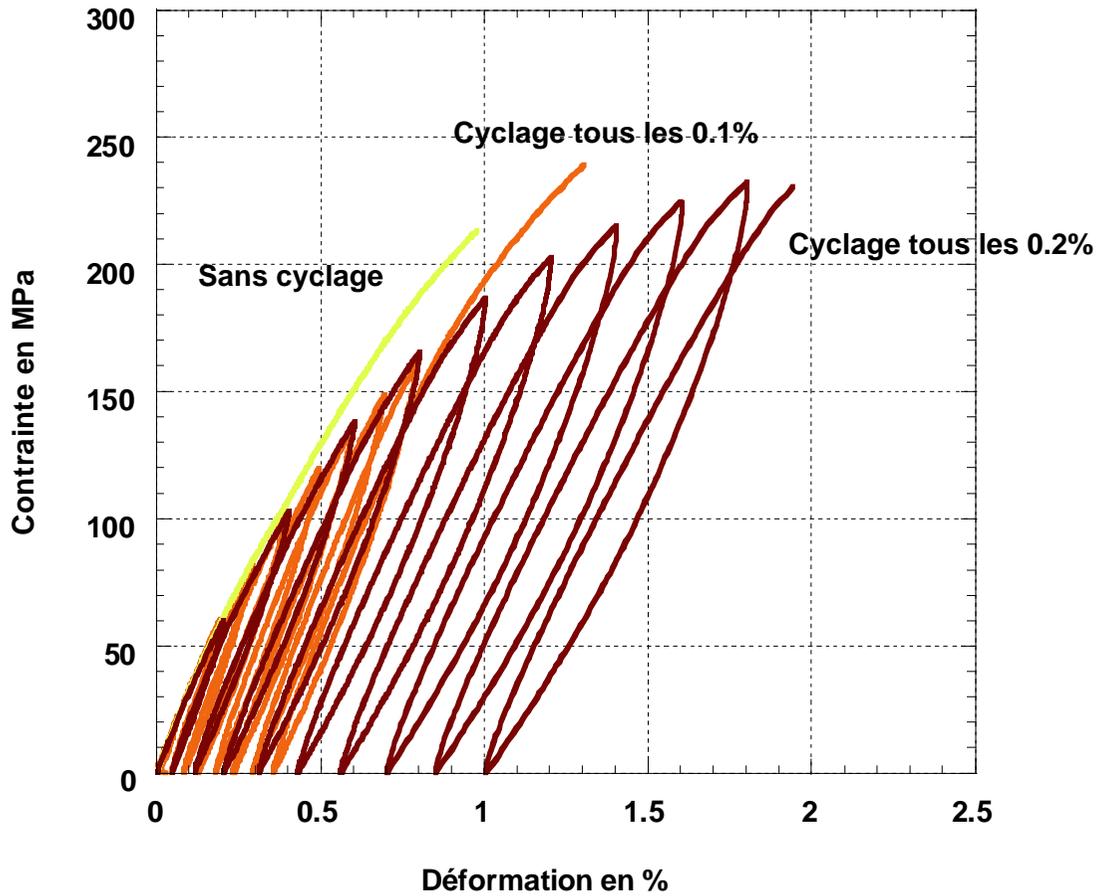


Figure IV.23 Influence d'un cyclage sur le comportement mécanique en traction à 1800°C d'un composite C/C sans interphase.

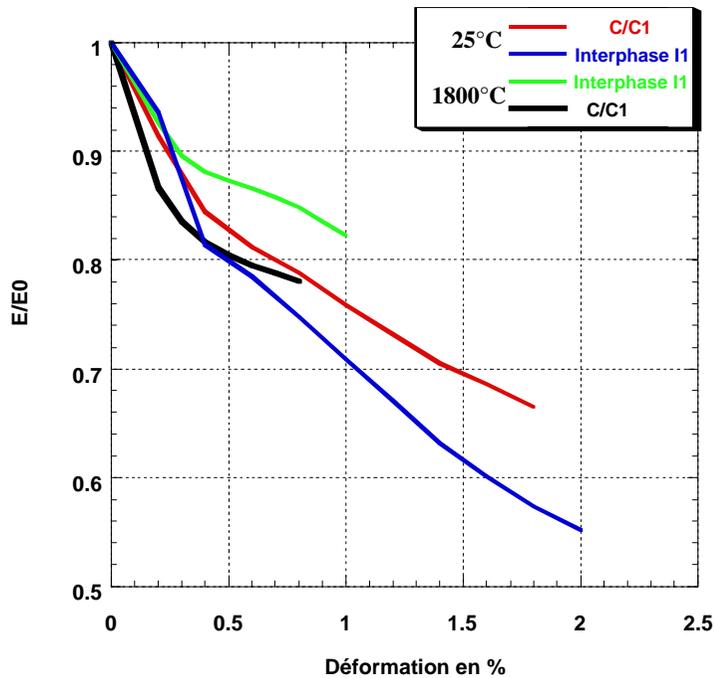


Figure IV.24 Evolution du paramètre d'endommagement à 1800°C d'un C/C et d'un C/C avec une interphase I1

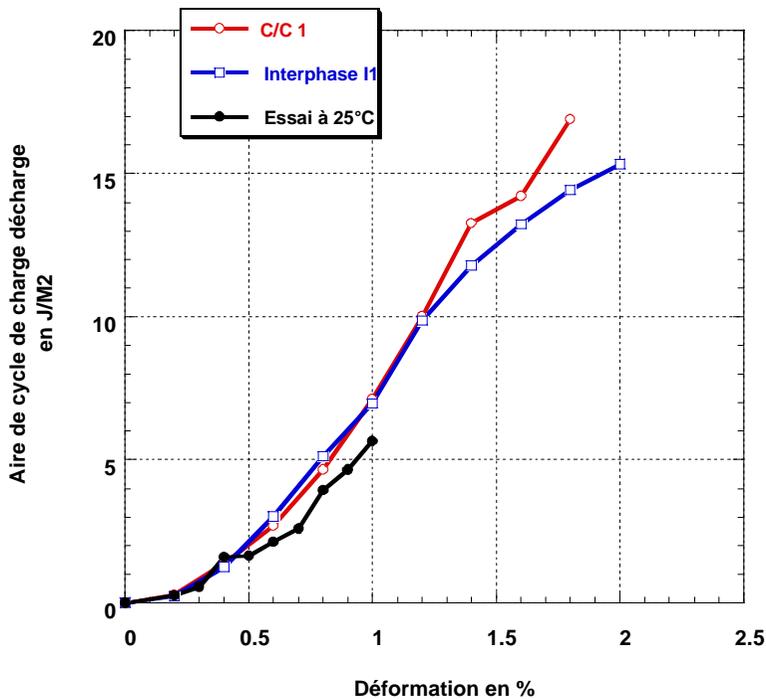


Figure IV.25 Evolution des aires de cycles de charge décharge à 1800°C d'un C/C et d'un C/C avec une interphase I1

La figure IV.25 ne montre pas de réelle différence entre les aires de cycles des essais réalisés en fonction de la température. Malgré l'apparition d'un nouveau mode de glissement, les glissements sont aussi dissipatifs en début d'essai à l'ambiante qu'à 1800°C.

L'évolution de l'endommagement diffère en fonction de la température d'élaboration. De 0% à 0.2%, l'endommagement est plus important pour les essais en température. Il n'y a pas de rigidification en début de sollicitation. L'effet de la dilatation referme les fissures interfils présentes à l'ambiante. Il n'y a plus de réalignement des fils longitudinaux mais décohésion avec les fils transversaux. Les liaisons interfaciales mises en compression, favorisent la création de fissures entre les fils de sens X et de sens Y. L'endommagement est donc plus important en début d'essai. Ensuite, les liaisons fibre-matrice, étant en compression, vont limiter la création de fissures interfaciales. L'endommagement augmente plus lentement. De plus, les phénomènes viscoplastiques qui semblent apparaître autour de 0.5%, vont eux aussi limiter l'endommagement.

L'effet de la présence des cycles montre que le composite, qui peut relaxer ses contraintes en cours de sollicitation accepte un endommagement plus fort avant de rompre. Bien que les endommagements soient équivalents jusqu'à 0.8% pour les deux essais cyclés, la rupture est plus précoce, pour $\varepsilon_R = 1.3\%$, quand le cyclage s'interrompt après 1% de déformation.

IV.3.1.4 Conclusion et discussion.

Une température supérieure à celle d'élaboration modifie le comportement d'un composite C/C. Les effets thermiques devraient mettre en compression l'interface fibre/matrice et favoriser les phénomènes de frettage. Mais au lieu d'obtenir une liaison interfaciale forte et donc un comportement encore plus fragile que pour une température d'essai de 1000°C, le comportement mécanique s'écarte de nouveau de la linéarité. Ces hautes températures modifient le comportement des constituants et notamment celui de la fibre en laissant apparaître des glissements de nature viscoplastique.

Les propriétés mécaniques du composite suivent donc celles de la fibre de carbone en fonction de la température. Le module d'Young diminue, la contrainte et la déformation à rupture augmentent de 1000°C à 1800°C. Ces évolutions sont les mêmes que celles observées pour la fibre de carbone.

Des tractions réalisées en faisant varier la vitesse de sollicitation ont montré que la fibre HTA a un comportement plastique à 1800°C. Les plans de graphène glissent les uns par rapport aux autres sous l'effet conjoint de la contrainte appliquée et de la température. Comme pour les propriétés à rupture et le module, le comportement du composite suit celui de la fibre. Un comportement viscoplastique du composite, calqué sur celui de la fibre est alors obtenu.

Mais ce fluage des fibres de carbone entraînant une décohésion fibre/matrice, va solliciter les interfaces fibre/matrice. Il apparaît donc nécessaire d'étudier l'influence d'une modification structurale du pyrocarbone interfacial sur le comportement mécanique à 1800°C d'un composite C/C par le dépôt d'une interphase de type Laminaire Lisse.

IV.3.2 Influence d'une interphase sur le comportement mécanique des C/C à 1800°C.

IV.3.2.1 L'influence de l'interphase I_{tol} .

Les mêmes sollicitations de traction avec des cycles de charge-décharge (soll2) ont été appliqués aux composites comportant une l'interphase I_{tol} et sur au composite de référence C/C 3. Les courbes contrainte-déformation sont reportées à la figure IV.26.

Des propriétés à rupture et un comportement mécanique équivalents à ceux du C/C sans interphase sont obtenues. L'interphase I_{tol} ne modifie pas le comportement mécanique pour une vitesse de sollicitation lente. Les phénomènes viscoplastiques apparaissent donnant au matériau des valeurs à rupture élevées.

Des essais à des vitesses plus élevées n'ont pu être réalisés afin de déterminer quelle peut être l'influence de l'interphase I_{tol} sur le comportement viscoplastique du composite.

Les faciès à rupture de ces composites (figure IV.27) présentent de forts déchaussements fibre/matrice du même ordre de grandeur que ceux observés pour le composite de référence. L'interphase I_{tol} ne modifie pas la nature de la liaison fibre/matrice. Celle-ci autorise la décohésion de la fibre, et donc sa déformation plastique. Le composite suit alors exactement le même comportement que le composite de référence.

Les cycles de charge-décharge se superposent parfaitement (figure IV.26). Il n'y a aucune influence de l'interphase sur l'endommagement et sur les glissements au sein du composite.

IV.3.2.2 Les interphase I1 et I2.

Ces deux interphases sont étudiées de façon parallèle. En effet, elles sont toutes deux des pyrocarbones ex-propane de type laminaire lisse, et donc de structure très proche (cf. Chap.II). Les essais sont réalisés selon le mode de sollicitation, soll2. Les courbes contrainte-déformation des composites avec les interphases I2 et I1 sont comparées à celles d'un matériau référence sans interphase (figures IV.28 et IV.30).

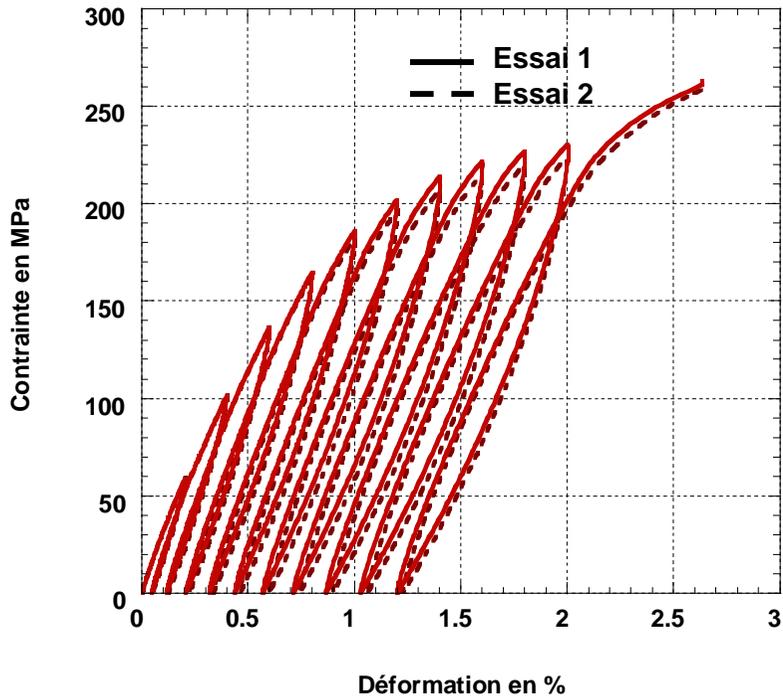


Figure IV.26 Influence de l'interphase ItoI sur le comportement mécanique en traction à 1800°C.

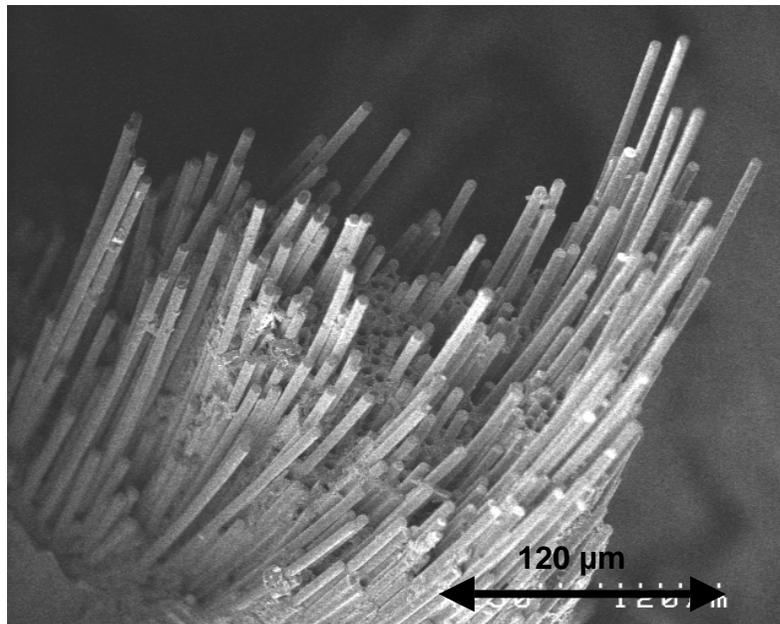


Figure IV.27 Observation au MEB des faciès de rupture des C/C avec une interphase ItoI après une traction à 1800°C.

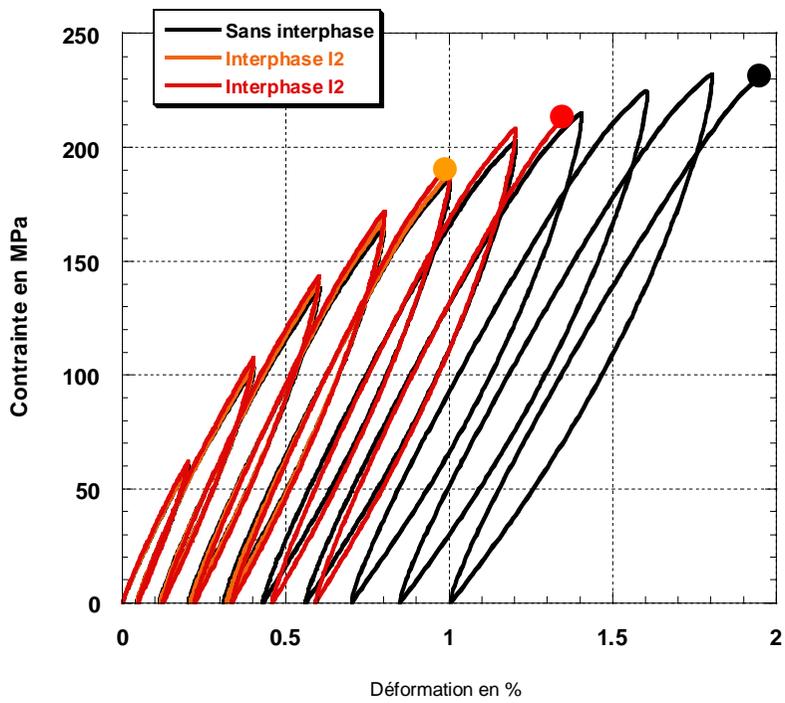


Figure IV.28 Influence de l'interphase I2 sur le comportement mécanique en traction à 1800°C: rupture précoce.

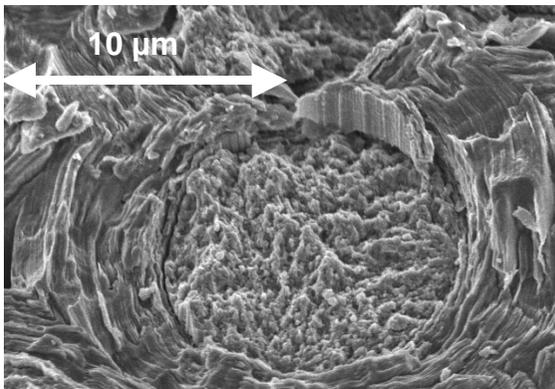
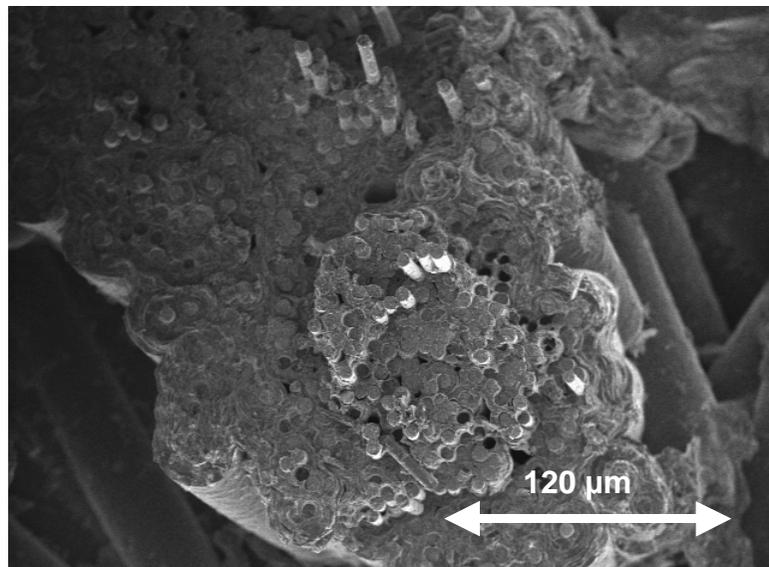
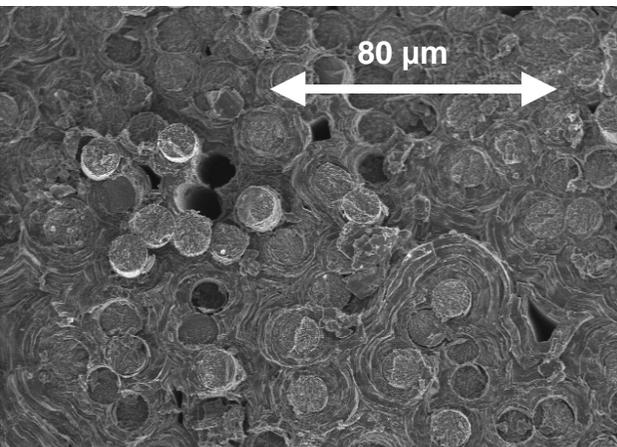


Figure IV.29 Observation au MEB des faciès de rupture des C/C avec une interphase I2 après une traction à 1800°C.

L'interphase I2 :

Deux essais ont été réalisés à partir des composites à interphase I2. Pour chaque essai, aucune modification du module d'Young n'est observée. Il est de 38 ± 1 GPa pour les composites à interphase I2 et de 36.5 GPa pour le composite sans interphase. De plus, jusqu'à $\varepsilon = 1\%$, aucune modification sur le comportement n'est obtenue. Les courbes de contrainte-déformation se superposent ainsi que les cycles de charge-décharge, et la déformation résiduelle suit la même évolution. Les mêmes phénomènes viscoplastiques sont présents dans le comportement des composites à interphase I2 que pour les C/C de référence. Ceux-ci ont été attribués à une déformation plastique de la fibre de carbone. Par contre, pour les composites à interphase I2, les ruptures se font de façon plus précoce que pour ceux sans interphase. La déformation à rupture est de $\varepsilon_R = 1.16 \pm 0.16 \%$. Les décohésions fibre/matrice puis le glissement des fibres dans le composite n'ont pas pu être initiés. En effet, l'interphase I2 crée une liaison interfaciale trop forte entre la fibre et la matrice empêchant tout glissement. L'étude des faciès de rupture à température ambiante a déjà montré la force de cette liaison interphase-fibre par la présence de nombreux faciès plans (cf. Chap.III).

L'observation des faciès de rupture après une traction à 1800°C confirme ces hypothèses (figure IV.29). En effet, les faciès sont plans, caractéristiques d'une rupture fragile, donc d'une liaison interfaciale forte entre fibre, interphase et matrice.

L'interphase I2 a permis, même à 1800°C, de maintenir une interface fibre/matrice forte. Au début de l'essai de traction, la fibre de carbone contrôle le comportement mécanique du composite, et lui impose une certaine plasticité. Mais au delà de 1% de déformation, il semble que la matrice arrive à sa déformation de rupture. Au contraire des composites sans interphase, les décohésions fibre/matrice ne peuvent apparaître à cause de la force de la liaison interfaciale. La rupture fragile de la matrice engendre alors une rupture catastrophique du composite, bien en deçà de la déformation à rupture des fibres de carbone.

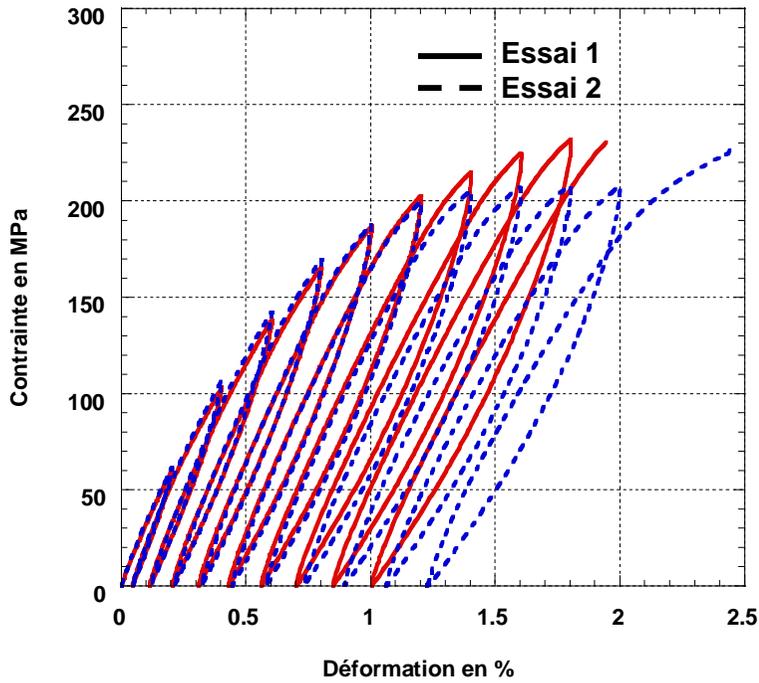


Figure IV.30 Influence de l'interphase I1 sur le comportement mécanique en traction à 1800°C.

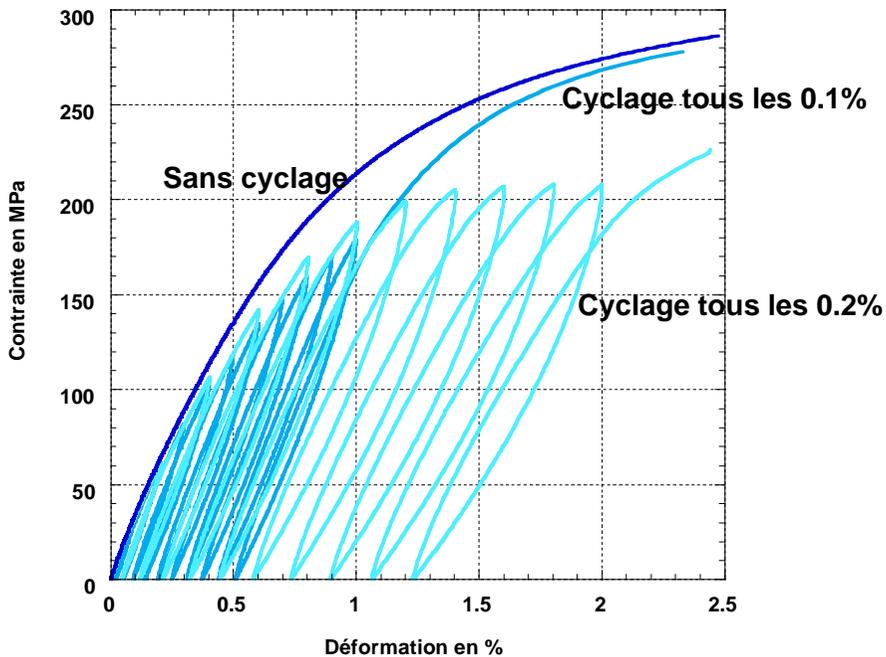
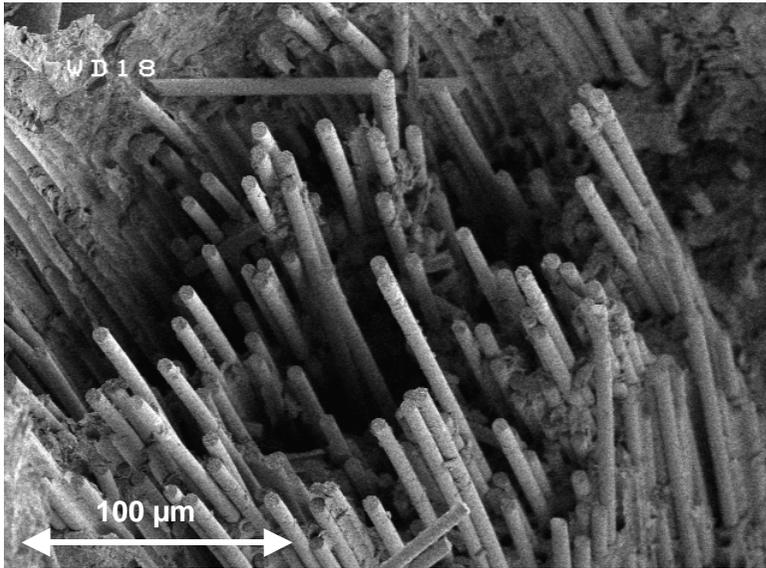
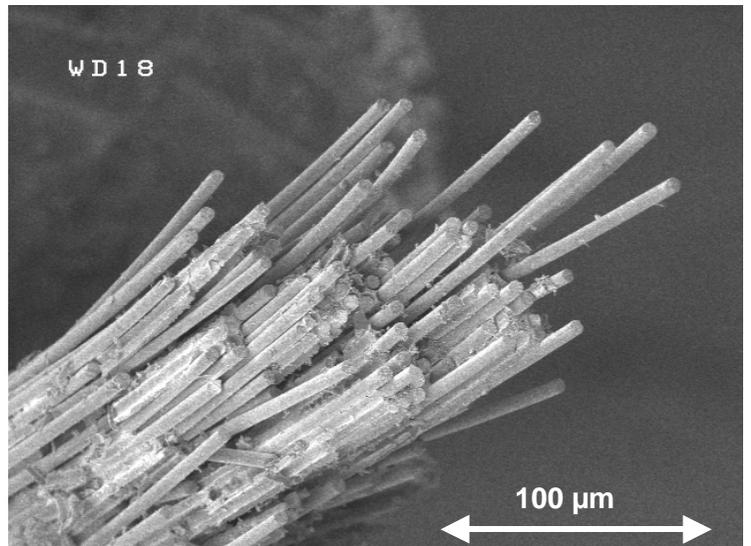


Figure IV.32 Influence d'un cyclage sur le comportement mécanique en traction à 1800°C d'un composite C/C avec l'interphase I1.



a)



b)

Figure IV.31 Faciès de rupture après traction à 1800°C d'un C/C sans interphase (a) et d'un C/C avec une interphase I1 (b).

L'interphase I1 :

Un essai de traction avec des cycles de charge-décharge (sollicitation de type soll 2) a été réalisé sur un composite avec une interphase I1 (figure IV.30). Lors de l'essai, un incident est survenu arrêtant le système de chauffage. Une rupture est alors survenue avec le refroidissement de l'échantillon.

Pourtant, des déformations avoisinant les 2.5% ont été approchées. La rupture précoce obtenue avec l'interphase I2 n'est pas retrouvée. Le matériau est soumis à des glissements internes autorisés par une liaison fibre/matrice moins forte avec l'interphase I1 qu'avec l'interphase I2. En outre, un plateau de contrainte est atteint pour des déformations supérieures à 1.2%. Le composite se déforme sans augmentation de contrainte et présente des cycles de charge-décharge sensiblement équivalents. Il semble que le composite avec l'interphase I1 présente également des glissements viscoplastiques mais de nature différente de ceux observés pour le matériau de référence.

Une observation par microscopie électronique à balayage des faciès de rupture après traction à 1800°C (figure IV.31) fait apparaître de fortes décohésions fibre/matrice.

Afin de confirmer cette hypothèse, un essai sans cycle de charge-décharge et un essai sous sollicitation soll1 ont été réalisés. Les courbes de contrainte-déformation, présentées à la figure IV.32, sont à comparer à celles de la figure IV.23 obtenues pour le matériau de référence.

Le comportement viscoplastique du matériau est visible avec une traction de 25 MPa/min. Contrairement au matériau référence, aucune influence des conditions de cyclage n'est observée sur la déformation à rupture. La rupture se fait à des valeurs de $\epsilon_R = 2,27 \pm 0,2 \%$ même sans cycle de charge-décharge alors que la déformation à rupture dans les mêmes conditions pour le composite sans interphase est de $\epsilon_R = 0,99 \pm 0,01 \%$. Les phénomènes viscoplastiques ont donc une toute autre ampleur dans les matériaux avec l'interphase I1.

En outre, une augmentation de la contrainte à rupture du composite C/C est constatée avec la présence d'une interphase I1 puisqu'elle croît de $\sigma_R = 220 \pm 6 \text{ MPa}$ à $\sigma_R = 268 \pm 7 \text{ MPa}$.

Enfin, une étude des faciès de rupture plus approfondie permet de noter quelques différences de comportement liées à la présence de l'interphase I1. Comme pour les matériaux de référence, un déchaussement des fibres est présent dans les torons longitudinaux. Il y a décohésion fibre/matrice lors de la rupture. Cependant, l'état de surface des fibres n'est pas le même en présence de l'interphase. Dans les composites sans

interphase, la surface des fibres est lisse, sans trace de matière (figure IV.33). Il n'y a pas eu d'ancrage de la fibre dans la matrice.

En revanche, l'état de surface des fibres en présence de l'interphase I1 est différent (figure IV.34). De nombreux morceaux de matière sont restés accrochés à la fibre après son déchaussement. Ceux-ci impliquent un accrochage fort entre la fibre et la matrice. Lors de la sollicitation, et ceci quelle que soit sa vitesse, l'interface assurée par le laminaire lisse va permettre un transfert de charge jusqu'à des déformations élevées.

IV.3.2.3 Discussion sur l'influence de la présence de l'interphase de pyrocarbone sur le comportement mécanique des C/C à 1800°C.

L'étude des courbes contrainte-déformation sous traction uniaxiale à 1800°C a permis de mettre en évidence un comportement viscoplastique des C/C étudiés. Une traction sous les mêmes conditions de la fibre de carbone HTA a montré que celle-ci possédait un comportement plastique et donc dépendant de la vitesse de sollicitation à 1800°C. C'est donc la fibre qui, après avoir créé une décohésion avec la matrice, impose un comportement viscoplastique au composite de référence.

Par contre, le dépôt d'une interphase de pyrocarbone laminaire lisse modifie les conditions de liaisons fibre/matrice et donc les éventuelles décohésions. L'interphase I2 crée une interphase forte entre la fibre et la matrice. La décohésion puis le glissement de la fibre au sein de la matrice ne se produisent plus. La rupture du matériau intervient alors pour la déformation à rupture du constituant le plus fragile, la matrice. Les courbes de contrainte-déformation se superposent avec celle du composite sans interphase pour ensuite s'arrêter brutalement autour de 1.2% de déformation. Des faciès de rupture plans avec très peu de déchaussement de fibres sont observés traduisant la rupture fragile des composites. En effet, le dépôt d'un pyrocarbone de type laminaire lisse se développe de façon différente de celui d'un pyrocarbone laminaire rugueux [Lavenac 2000]. Le laminaire rugueux se dépose indépendamment de la nature du substrat avec ensuite une croissance parallèle au substrat (figure IV.35.b). Ce type de dépôt crée alors une liaison chimique faible entre le substrat, et donc la fibre dans le cas du composite, et la matrice. En revanche, le laminaire lisse a besoin de site de nucléation sur le substrat pour croître selon un mode de croissance aléatoire (figure IV.35.a). Il crée donc des accrochages chimiques forts avec un substrat et une fibre de carbone. Cette différence de croissance est donc directement responsable de la force de la liaison entre la fibre et la matrice allant d'une liaison fibre/matrice faible (composite sans interphase) à une liaison forte (composite à interphase I2).

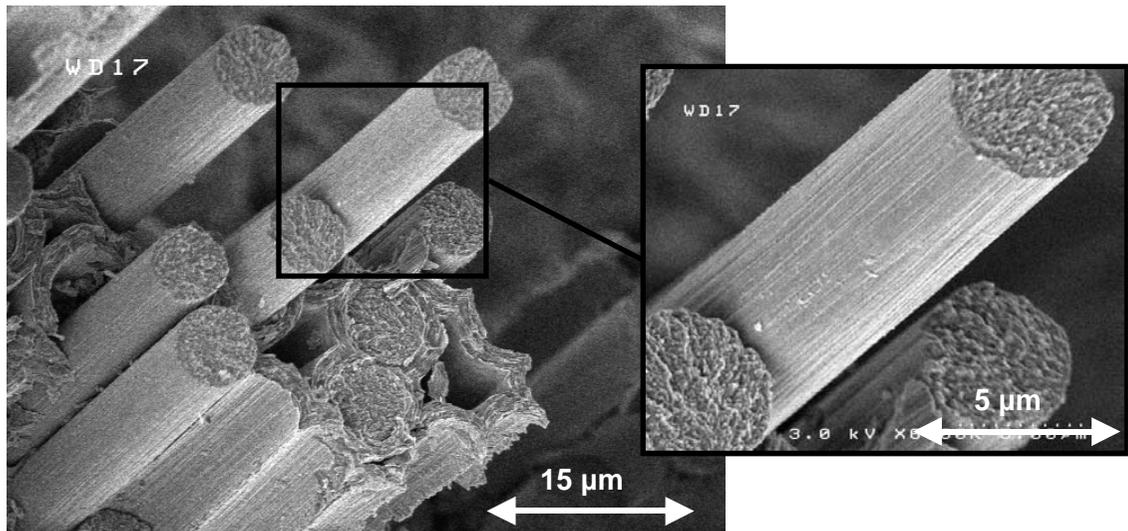


Figure IV.33 Accrochage fibre matrice après traction à 1800°C d'un composite sans interphase observé au MEB.

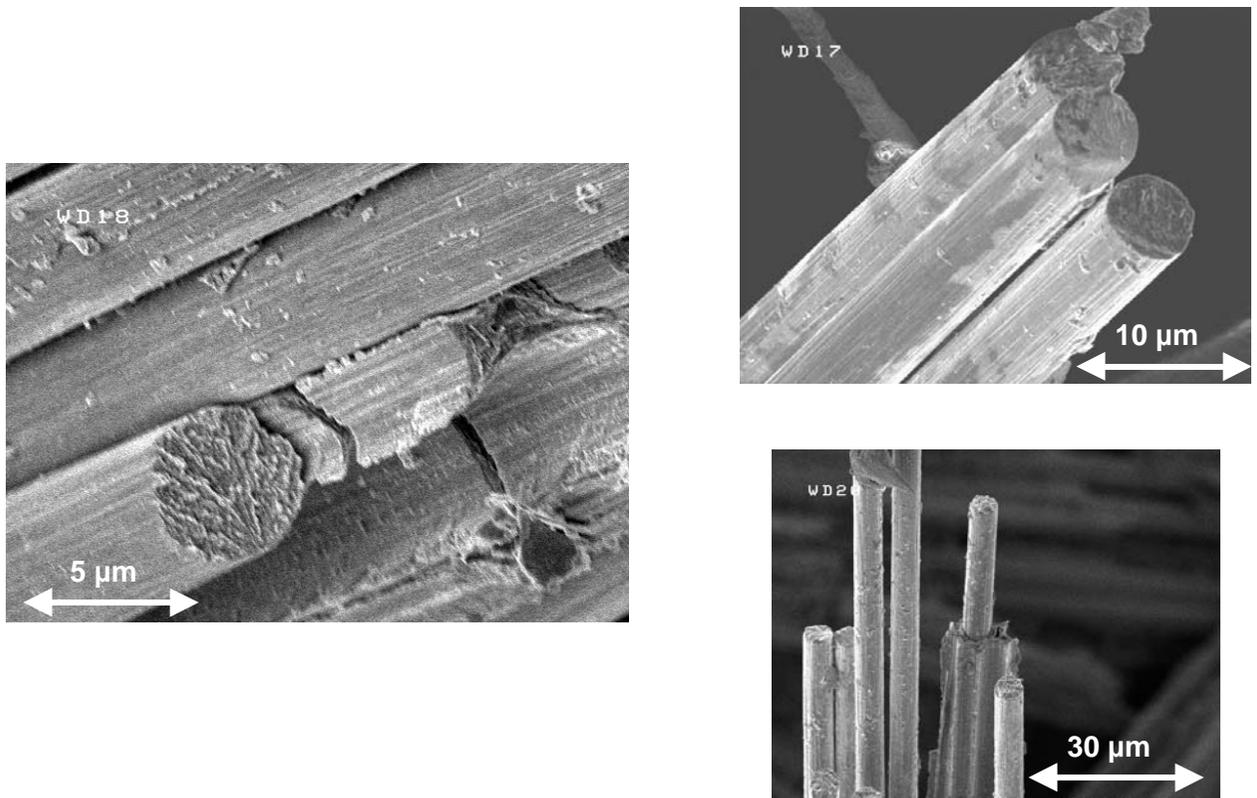


Figure IV.34 Accrochage fibre matrice après traction à 1800°C d'un composite avec une interphase I1 observé au MEB.

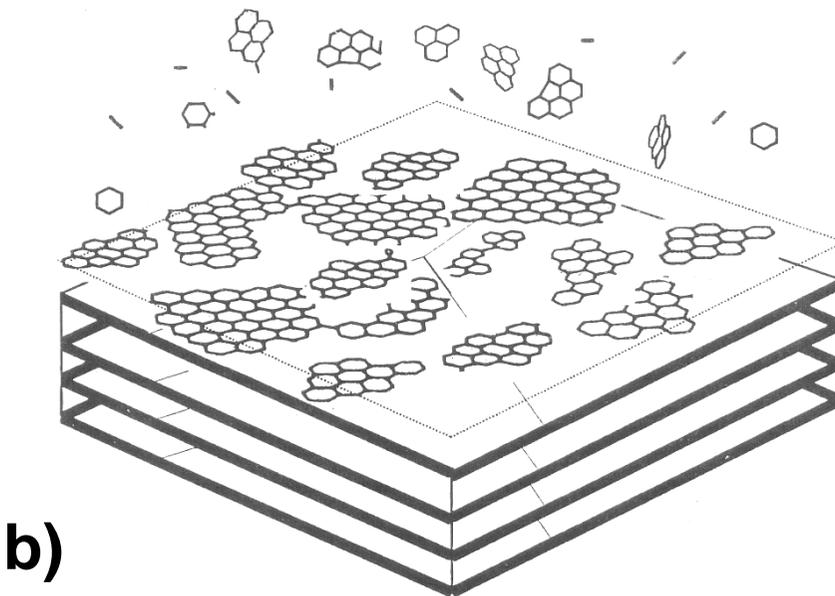
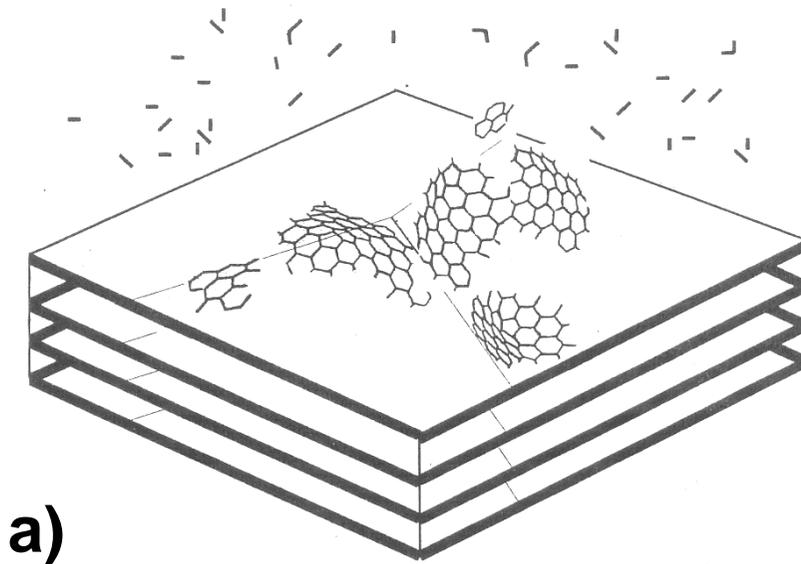


Figure IV.35 Modèle de déposition par mécanismes Hétérogènes de pyrocarbone (a) Laminaire Lisse et (b) Laminaire Rugueux sur du HOPG [Lavenac 2000].

Le dépôt d'une interphase I1 modifie lui aussi le comportement mécanique du composite à 1800°C mais de façon différente par rapport à celui d'interphase I2. La liaison interfaciale créée par l'interphase I1 n'est pas aussi forte que celle associée à l'interface I2 puisqu'elle autorise des déchaussements de fibres et un comportement viscoplastique du composite. L'interphase I1 est aussi un dépôt de type laminaire lisse. Il crée donc une liaison forte avec la fibre de carbone. La caractérisation en microscopie électronique à transmission a montré que I1 est cependant mieux orientée (ouverture angulaire de 50°) que l'interphase I2 (ouverture angulaire de 60°). Ces types de pyrocarbones ont des propriétés structurales différentes : plus ceux-ci sont anisotropes, plus les plans de graphène s'orientent les uns par rapport aux autres en produisant un dépôt de plus en plus parallèle à la surface du substrat. L'interphase I1 possède donc un accrochage chimique fort sur le substrat mais la croissance du dépôt lui confère une certaine anisotropie. La distance interplan du laminaire lisse (d_{002}) demeure supérieure à celle du laminaire rugueux ce qui le rend non graphitisable.

L'hypothèse suivante peut alors être émise pour comprendre le comportement des interphase I1: lors de la traction, l'interphase reste accrochée de façon forte à la fibre et à la matrice. Sous l'effet de la contrainte et de la température, des glissements viscoplastiques vont avoir lieu dans l'interphase. Les forces de Van der Waals entre les plans de graphène sont plus faibles dans l'interphase que dans la matrice et vont être plus sensibles aux sollicitations thermomécaniques. L'interphase I1 va donc glisser et autoriser le comportement plastique de la fibre beaucoup plus rigide. Il survient ensuite des ruptures dans l'interphase, et donc une décohésion de la fibre et de la matrice. Cela est confirmé par les faciès de rupture qui laissent apparaître de forts déchaussements de fibres (semblables à ceux observés pour les matériaux sans interphase) avec de nombreux accrochages d'interphase et de matrice présents sur la surface des fibres. En outre, ces glissements internes à l'interphase font participer de façon plus importante la matrice aux efforts ce qui explique la contrainte plus élevée obtenue pour les matériaux à interphase I1.

Cette interphase I1 est le lieu de glissements viscoplastiques à 1800°C qui se rajoutent au comportement plastique de la fibre et affaiblissent la liaison fibre/matrice en cours d'essai et donc permettent la décohésion de la fibre et ensuite son déchaussement. La rupture se fait alors à des valeurs de déformation élevées (du même ordre de grandeur que dans le composite de référence) mais avec une contrainte à rupture plus forte et une dépendance moindre par rapport à la vitesse d'essai (et donc aux conditions de cyclage).

IV.3.3 Conclusion sur le comportement mécanique à 1800°C des C/C et rôle de l'interface fibre/matrice.

Les essais à 1800°C ont permis de caractériser un comportement viscoplastique des composites et de mettre en évidence le rôle très positif de la structure d'une interphase sur le comportement mécanique de composites C/C, à condition que sa structure soit optimisée.

La caractérisation de la fibre HTA en traction à 1800°C a montré que celle-ci possédait un comportement plastique à ces températures. La vitesse de traction devient alors un paramètre important de la sollicitation. La force de la liaison fibre/matrice (laminaire rugueux) est faible du fait du mode de dépôt des laminaires rugueux qui se réalise indépendamment de la nature du substrat sans le besoin de site de nucléation. Des décohésions apparaissent alors au sein du matériau autorisant les déformations plastiques de la fibre. Celle-ci confère ainsi au composite sa viscoplasticité. La vitesse de traction devient aussi un paramètre essentiel dans la caractérisation des C/C.

Le dépôt d'une interphase de type laminaire lisse modifie la nature de la liaison fibre-matrice. En effet, le dépôt laminaire lisse dépend de la structure et de la rugosité du substrat. Sa nucléation se fait grâce aux sites présents sur la fibre. Ces dépôts créent une interface forte. L'anisotropie du pyrocarbone interfacial joue alors un rôle essentiel sur le comportement mécanique :

- soit l'interphase ne permet pas de pas de glissements des plans de graphène en son sein. La rupture se produit alors lorsque la déformation du composite atteint celle du constituant le plus fragile. C'est le cas pour l'interphase I2.

- soit des glissements vont se produire dans l'interphase permettant à la fibre de se déformer. Ces glissements vont modifier le comportement viscoplastique du composite en le rendant moins sensible à la vitesse de traction. En outre, la rupture se fait à des contraintes plus élevées grâce à un changement plus important de l'interphase et de la matrice aux efforts mécaniques. C'est le cas pour l'interphase I1.

Le pyrocarbone ex-toluène ne se dépose pas de la même façon que le laminaire lisse. Son mode de dépôt doit être sensiblement identique à celui du laminaire rugueux (indépendamment de la nature du substrat). L'interphase I_{tol} ne semble apporter aucune modification de comportement mécanique sur les composites C/C.

IV.4 Conclusion sur l'influence de la température d'essai sur le comportement mécanique des C/C et sur le rôle de l'interface fibre/matrice.

Les essais de traction à haute température ont montré l'importance de la liaison fibre/matrice sur le comportement mécanique macroscopique des composites C/C.

A 1000°C, le retour aux conditions d'élaboration du matériau permet de réactiver les interfaces fibre/matrice qui sont, à température ambiante, perturbées par les endommagements et les décohésions d'origine thermique. La matrice peut alors fretter la fibre. Les interfaces et la matrice répartissent les efforts de façon efficace entre toutes les fibres du toron. Le comportement devient plus linéaire avec augmentation du module et de la contrainte à rupture. Par contre, si les interfaces ont été traitées thermiquement à plus haute température, les essais à 1000°C ne correspondent plus à un retour aux conditions d'élaboration. Le frettage et la répartition des efforts dans les fils se font de façon moins efficace. L'augmentation des propriétés mécaniques des composites avec la température est moindre.

Dans ces conditions, le dépôt d'une interphase de pyrocarbone à des températures d'élaboration semblables à celle de la matrice ne modifie pas l'évolution des propriétés mécaniques et ceci quelles que soient leurs structures et leurs épaisseurs.

Les essais à de plus hautes température (1800°C) ont été réalisés selon le cycle thermique suivant : montée de 100°/min puis un palier de 30 minutes à 1800°C avant le début de la sollicitation. Dans ces conditions, une fibre HTA qui a subi un pré-traitement thermique à 1600°C, a un comportement plastique fortement dépendant de la vitesse de traction. Le composite C/C possède les mêmes caractéristiques. Le dépôt d'une interphase va alors modifier de façon importante le comportement mécanique :

- soit l'interphase crée une liaison fibre/matrice forte, en empêchant tout glissement interne. La rupture est fragile avec une faible déformation à rupture. C'est le cas de l'interphase I2.
- soit l'interphase crée une liaison suffisamment forte sur la fibre pour limiter dans un premier temps les décohésions mais est sujette à un comportement viscoplastique qui va créer des glissements. Cette liaison s'affaiblit en cours d'essai pour finalement permettre le déchaussement de la fibre. C'est le cas de l'interphase I1.

- soit l'interphase est de type anisotrope et elle ne modifie pas suffisamment la liaison interfaciale pour que l'on puisse observer une différence de comportement par rapport à un matériau de référence. C'est le cas de l'interphase I_{tol} .

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion générale.

L'objectif de cette étude était de comprendre l'influence de la modification de la liaison fibre/matrice sur le comportement mécanique de composites carbone/carbone sollicités mécaniquement à température ambiante ou à haute température. Pour cela, trois interphases de pyrocarbone de microstructure contrôlée ont été définies et déposées à l'interface fibre/matrice (la matrice étant un pyrocarbone organisé de type Laminaire Rugueux déposé par I-CVI).

Afin d'obtenir de tels dépôts par I-CVI de façon homogène sur les fibres d'une préforme fibreuse à l'échelle du laboratoire, une étude paramétrée des conditions opératoires a été effectuée et a permis de contrôler la microstructure et l'épaisseur des différentes interphases. Trois composites carbone/carbone à interface modifiée ont pu ainsi être élaborés et comparés à un composite de référence sans interphase.

- Les composites à interphase I1 : pyrocarbone à anisotropie faible de type Laminaire Lisse ($A_e = 16^\circ$) et d'Ouverture Azimutale de 50° .
- Les composites à interphase I2 : pyrocarbone à anisotropie très faible de type Laminaire Lisse ($A_e = 13^\circ$) et d'Ouverture Azimutale de 60° .
- Les composites à interphase I_{tol} : pyrocarbone ex-toluène anisotrope ayant un angle d'extinction par microscopie optique de $A_e = 22^\circ$.

Une étude en microscopie électronique en transmission des différentes interphases au sein du composite a permis de mesurer le degré d'anisotropie (ou Ouverture Azimuthale) : l'anisotropie est d'autant plus faible que cet angle OA augmente entre 10 et 100° environ. Le dépôt d'une interphase introduit de cette manière une zone de microstructure différente entre la fibre et la matrice qui reste constante dans toute cette étude.

Des éprouvettes de dimensions différentes ont été usinées à partir des plaques de composites ainsi élaborées afin de pratiquer des caractérisations mécaniques à température ambiante et à haute température.

Le comportement en traction uniaxiale à 25°C a été déterminé pour un carbone/carbone de référence puis comparé à ceux de C/C à interface modifiée. Celui-ci, de type **non-élastique non-linéaire endommageable**, est fortement dépendant de l'échelle mésoscopique de l'architecture fibreuse de la préforme. Les paramètres importants influençant les propriétés mécaniques des C/C sont la nature du tissage (l'angle d'embuvage) [Pollock 1993] et l'aiguilletage. La modification de l'interface fibre-matrice, se faisant à une échelle microscopique, se traduit, pour des essais à l'ambiante, par une modification non sensible du comportement mécanique à l'échelle d'une structure 3D (malgré des interphases différentes en microstructures et en épaisseurs).

De même le comportement en compression uniaxiale a été caractérisé à température ambiante. Celui-ci est de type **élastique non-linéaire endommageable**. Les différents dépôts interfaciaux réalisés n'apportent pas de réelles modifications du comportement mécanique des carbone-carbone étudiés à l'ambiante. En effet, comme pour les essais en traction uniaxiale, les mécanismes mis en jeu lors de la sollicitation se font à une échelle mésoscopique. La compression est décrite par un comportement en flambement de fils de carbone longitudinaux ne faisant pas intervenir la liaison fibre/matrice. Pourtant, une comparaison d'essais réalisés sur des composites bruts d'élaboration et sur des composites traités thermiquement [Pailhès 1999] a montré que la force de la liaison interfaciale peut déplacer les phénomènes de flambement des fibres aux fils.

Les essais de traction sur des carbone-carbone ayant subi un traitement thermique à 2200°C montrent que celui-ci détruit en grande partie la liaison fibre/matrice modifiant de façon conséquente le comportement mécanique des composites. Les différentes interphases déposées n'ont pas permis de limiter cet effet, contrairement à ce qui se passe dans les composites modèles unidirectionnels [Trouvat, 1996]. L'augmentation de la force de la liaison interfaciale par le dépôt d'une interphase de pyrocarbone Laminaire Lisse par I-CVI n'a pas permis de conserver ces liaisons. Pourtant ces traitements thermiques sont nécessaires industriellement pour améliorer les propriétés thermiques des C/C en graphitisant la matrice. Une solution consisterait à reformer l'interphase après le traitement thermique du composite, soit par une réinfiltration par voie gazeuse de pyrocarbone Laminaire Lisse, soit par un cycle de réimprégnation-pyrolyse par un brai donnant une liaison très forte avec la fibre [Dumont 2001].

Une série d'essais de traction a été menée à 1000°C, température proche de celle de l'élaboration de l'interphase et de la matrice. Dans ces conditions, les contraintes d'origines thermiques présentes aux interfaces diminuent et le préendommagement est 'désactivé'. La liaison interfaciale redevient efficace et permet à la matrice de frotter la fibre. Le matériau se rigidifie et la contrainte à rupture augmente. Cependant le dépôt d'une interphase élaborée à

une température équivalente ne modifie pas les conditions de frettage de la fibre. Aucune modification du comportement mécanique n'est observé quelle que soit la microstructure du pyrocarbone déposé.

Par contre, un post-traitement thermique à 2200°C modifie les conditions d'équilibre du composite. Lors des essais à 1000°C, la liaison interfaciale n'est pas totalement active, et ne permet pas au composite d'augmenter de façon sensible ses propriétés mécaniques. Là aussi, le dépôt d'une interphase (pyrocarbone déposé soit par voie gazeuse, soit par voie liquide) après le traitement thermique de la matrice apparaît comme prometteur.

Lors des essais à 1800°C, la fibre de carbone utilisée lors de cette étude montre un **comportement viscoplastique** à haute température avec endommagement. Le comportement du composite devient dépendant de la vitesse de traction. Une vitesse lente de traction associée à des cycles de charge-décharge autorise des **glissements viscoplastiques** dans le composite au niveau des interfaces fibre/matrice ce qui assure de fortes déformations à rupture. Par contre, le dépôt d'une interphase de pyrocarbone provoque des modifications sur la rupture des C/C :

- Une interphase de pyrocarbone anisotrope (ex-toluène) ne modifie pas suffisamment la liaison interfaciale pour contrôler le comportement du composite à de faibles vitesses de sollicitation.
- Une interphase de pyrocarbone Laminaire Lisse d'anisotropie très faible crée des accrochages forts entre la fibre et la matrice. Les glissements viscoplastiques apparaissent en début d'essai mais la fissuration matricielle provoque une **rupture fragile** des fils longitudinaux et donc du composite.
- Une interphase de pyrocarbone Laminaire Lisse plus anisotrope ne crée pas de liaison interfaciale trop forte (amenant une rupture fragile du composite) mais évite une décohésion fibre/matrice trop importante. Pour une déformation suffisamment importante, l'interphase est soumise à des forces de cisaillement et présente un comportement **viscoplastique** lié à des glissements entre ses propres plans de graphène. Puis la liaison interfaciale s'affaiblit en cours d'essai pour finalement permettre le déchaussement de la fibre et l'obtention de fortes déformations à rupture ainsi que des contraintes à rupture améliorées.

En définitif, une interphase entre fibre et matrice dans les C/C peut donc avoir un rôle mécanique en plus du rôle de **protection** du renfort démontré dans les travaux précédents [Trouvat, 1996 ; Labruquère 1998] :

- Rôle de cicatrisation des défauts de surface des fibres produits lors des traitements thermiques.

- Rôle de protection interne contre l'oxydation grâce à une interphase de composés du système Si-B-C générateur in-situ de verres borosilicatés obstruant l'accès aux interfaces dans les C/C.

Ce présent travail a permis de retrouver ce rôle de '**complément**' à la fibre de l'interphase. En effet, à 1800°C, une interphase aux propriétés identifiées (interface non trop forte pour éviter toute rupture précoce du composite (interphase I₂) et non trop faible pour assurer un transfert d'effort significatif vers la matrice (interphase I₁₀₁)) permet de retrouver le caractère visco-plastique de la fibre de carbone en température dans le composite C/C et ainsi d'obtenir des déformations à rupture élevées.

En outre ce travail a permis de proposer une réinfiltration par du pyrocarbone des zones interfaciales rendues décohésives après traitement thermique à haute température, de manière à recréer des interfaces plus fortes. Le frettage de la fibre est alors assuré à 1000°C ce qui modifie les propriétés mécaniques des composites sans interphase.

Ces différents résultats mettent en évidence un intérêt nouveau des interphases dans les C/C, celui de retrouver dans un composite toutes les performances mécaniques du renfort fibreux.

Enfin, d'autres interfaces, telles que les interfaces fils-fils, ont un rôle prépondérant sur le comportement mécanique à température ambiante n'ont pas été travaillées. De nouvelles améliorations des propriétés des composites sont donc envisageables.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [Ahearn 1996]** Modification of the fiber-matrix in a brittle carbon-carbon composite by controlled oxidation.
C.Ahearn & B.Rand.
Carbon, 34 (2), 239-249 (1996).
- [Appiah 2000]** Characterisation of interfaces in C fiber-reinforced laminated C-SiC matrix composites.
K.A.Appiah, Z.L.Wang & W.J.Lackey.
Carbon, 38 (6), 831-838 (2000).
- [Bacon 1950]** G.E Bacon.
Acta. Cryst., 3, 137-139 (1950).
- [Bacon 1974]** Carbon fibers from rayon precursors.
R.Bacon, Walker & P.A.Thomas.
Chemistry and Physics of carbon, 9, 1-102 (1974).
- [Beaugrand 1999]** Elaboration de composites C/C par densification rapide sous pression.
S.Baugrand, P.David, E.Bruneton, S.Bonamy.
Journées Scientifiques du Groupe Français d'Etude des Carbones, 1999.
- [Bertrand 1998]** Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)_n et (BN/SiC)_n.
S.Bertrand.
Thèse, Université Bordeaux I, n° 1927 (2000).
- [Bokros 1969]** Variation of the cristallinity of carbons deposited in a fluidised bed.
J.C.Bokros.
Carbon, 3, 201-211 (1965).
- [Bourrat 1986]** X.Bourrat, A.Oberlin et J.C Escalier.
Fuel, 66, p 541-550 (1986)
- [Bourrat 1990]** Structure of mesophase pitch fibers.
X.Bourrat, E.J Roche et J.G Lanvin.
Carbon, 28 (2/3), p 435-446 (1990).
- [Bourrat 1993]** X.Bourrat, A.Oberlin et R.Bachelard.
Carbon, 31 (2), p287-302 (1993).
- [Bruneton 1997]** Carbon-carbon composites prepared by a rapid densification process. I: Synthesis and physico-chemical data.
E.Bruneton, B.Narcy & A.Oberlin.
Carbon, 35 (10-11), 1593-1611, 1997.

- [Buckley 1993]** Carbon-carbon materials and composites using CVD and CVI processing.
(an overview).
“ Proc. Of 9th Int. Conf. on Composite materials “, 3, 675-682 (1993).
- [Caputo 1985]** Development of a new, faster process for the fabrication of ceramic fiber-reinforced ceramic composites by chemical vapor infiltration.
A.J.Caputo, W.J.Lackey, D.P.Stinton.
“ Proc. Of 9th annual Conf. on Composite and Advanced Ceramics Materials”, Cocoa Beach, 1-18 (1985).
Edité par American Ceramic Society.
- [Colmet 1981]** Thermodynamic and experimental analysis of chemical vapor deposition of alumina from AlCl₃-H₂-CO₂-Ar gas phase mixtures.
“ Proc. Of 8th Int. Conf. On CVD “ Princeton, 17-31 (1981).
Edité par J.M.Blocher, et al., Electromechanical Society.
- [Cornes 1989]** Composites Thermostructuraux : Approche de l'endommagement mécanique.
P.Cornes.
Rapport interne SEP (1989).
- [Christin 1979]** A thermodynamic and experimental approach of silicon carbide CVD Application to the CVD infiltration of porous carbon-carbon composites.
F.Christin, R.Naslain & C.Bernard.
“ Proc. Of 7th Int. Conf. On CVD “ Princeton, 499-514 (1979).
Edité par T.O.Sedgwick et al., Electromechanical Society.
- [Cunningham 1993]** Essentials of Carbon-Carbon composites chapter 5 : Multidirectional Reinforced Carbon-Carbon.
D.Cunningham, C.R.Thomas.
Royal Society of Chemistry, 118-142 (1993).
- [Curlee 1973]** R.M. Curlee, D.A. Northrop.
Proc. 11th Biennial Carbon Conf., American Chemistry Society, Whashington D.C, p 318 (1973).
- [Dhakate 2000]** Effect of titania (TiO₂) interfacial coating on mechanical properties of carbon-carbon composites.
S.R.Dhakate, V.K.Parashar, V.Raman & O.P.Bahl.
Journal of materials science letters, 19 (8), 699-701 (2000).
- [Dalliès 1990]** Formation et caractérisation de dépôts de silice sur fibres de carbone. Rôle de l'interface dans la protection des fibres contre l'oxydation.
Dalliès Labourdette Eric.
Thèse, Université de Mulhouse, n° 0138 (1990).
- [David 1993]** Procédé de densification de structure Poreuse par Niture de Bore.
P.David, J.D.Benazet & B.Narcy.

- [Delhaès 1995]** High Temperature Thermal and Mechanical Properties of High tensile Carbon single Filaments
P. Delhaès
22nd Biennial Conference on Carbon 16-21/07/95, San Diego, p 16, ACS editor.
- [Descamps 1999]** Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur isobare (I-CVI). Application au SiC et au pyrocarbone.
C.Descamps.
Thèse, Université Bordeaux I, n°2166 (1999).
- [Diefendorf 1960]** The deposition of pyrolytic graphite.
R.J.Diefendorf.
J. Chem. Phys., 57, 815-821 (1960).
- [Diefendorf 1969]** Deposition of pyrolytic carbons.
"Reactivity of solids", 461-473 (1969).
Edité par J.W.Mitchell, R.C.De Vries, R.W.Roberts & P.Cannon.
- [Domnanovich 1998]** Determination of interface parameters for carbon/carbon composites by the fibre-bundle pullout test.
A.Domnanovich, H.Peterlik & K.Kromp.
Composites Science and Technology, 56, 1017-1029 (1996).
- [Doux 1989]** Les carbones éclairés en lumière polarisée.
Communication interne SNECMA.
- [Dupel 1995]** Structure of pyrocarbon infiltrated by pulse-CVI.
P.Dupel, R.Pailler & X.Bourrat.
Carbon, 33 (9), 1193-1204 (1995).
- [Falk 1993]** Quantification of fiber-matrix cracking in C/C composites.
D.C.Falk, S.W.Yurgatis.
Conference extended abstracts, 21st biennial conference on carbon , American Carbon Society, Buffalo, 134-135 (1993).
- [Fanning 1971]** R. C. Fanning et J. N. Fleck
10th Biennial Conference on Carbon, p47 (1971).
- [Fillion 2000]** Composites C/C et C/C-SiC pour applications tribologiques.
A.Fillion.
Thèse, Université Bordeaux I, n° , (2000).
- [Féron 1998]** CVD/CVI du pyrocarbone. Analyse in-situ de la phase gazeuse. Etudes cinétique et structurale.
O.Féron.
Thèse, Université Bordeaux I, n°1867 (1998).
- [Franklin 1951]** Croissance des cristallites dans les carbones graphitables et non graphitables.
R.E.Franklin.
Memorial des Services Chimiques de l'état, 37, 2^{ème} fascicule, p 173-199 (1951).

- [Fujita 1999]** Influence of the heat treatment temperature on interfacial shear strength of C/C.
K.Fujita, H.Sakai, N.Iwashita & Y.Sawada.
Composites: Part A, 30, 497-501 (1999).
- [Gay 1987]** "Matériaux composites"
D.Gay
Edition HERMES, 1987.
- [Golecki 1995]** Rapid densification of carbon-carbon by thermal-gradient chemical vapor infiltration.
I.Golecki, R.C.Morris, D.Narasimhan & N.clements
" Proc. Of 19th annual conf. on Composites Advanced Ceramics, Materials and structure", Cocoa Beach, 315-322 (1995).
Edité par American Ceramic Society
- [Golecki 1997]** Rapid vapor-phase densification of refractory composites
I.Golecki.
Materials Science and Engineering: R: Reports, 20 (2), 37-124 (1997)
- [Grisdale 1953]** The formation of black carbon.
R.O.Grisdale.
Journal of applied Physics, 24 (9), 1082-1091 (1953).
- [Guignon 1984]** Microtexture and structure of some high tensile strength Pan-base carbon fibers.
M.Guignon, A.Oberlin et G.Desarmot.
Fiber Science Technology, 20, p 55-60 (1984).
- [Gilmore 1994]** La friction des composites carbone-carbone et le rôle de la chimie superficielle.
R.Gilmore.
Thèse, Université de Haute Alsace, n°94 MULH-0330 (1994).
- [Hannache 1983]** Boron nitride chemical vapor infiltration of fibrous materials from $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ or $\text{BF}_3\text{-NH}_3$ mixture: a thermodynamic and experimental approach.
H.Hannache, F.Langlais & R.Naslain.
J.Less-Comon Met., 95, 221-246, (1983)
- [Hannache 1985]** Kinetics of boron carbide chemical vapor deposition and infiltration of two-dimensional carbon-carbon composites preforms.
" Proc. Of 5^h European Conf. On CVD ", Upsala, 219-233 (1985).
Edité par J.O.Carlson et al., Electromechanical Society.
- [Houdayer 1981]** Procédé de densification Rapide d'une structure poreuse.
M.Houdayer, J.Spitz & D.Tran Van.
Brevet n°8122163, 26/11/1981.
- [Hüttinger 1998]** CVD in hot wall reactors: the interaction between homogeneous gas-phase and heterogeneous surface reactions.
K.J.Hüttinger.
Advanced material: Weinheim, 10 (10), 151-158 (1998).

- [Huttner 1980]** The influence of carbon fiber surface treatment on the mechanical properties of carbon/carbon composites.
W.Huttner, K.H.Geigl, E.Fitzer.
Carbon, 18, 265-270 (1980).
- [Jortner 1992]** Microstructure of Cloth-Reinforced Carbon-Carbon Laminates.
J.Jortner.
Carbon, Vol 30, 153-163 (1992).
- [Je Jong 1996]** Densification of carbon/carbon composites by pulsed chemical vapor infiltration.
H.Je Jong, H.D.Park, J.D.Lee, J.O.Park.
Carbon, 34 (3), p 417-421 (1996).
- [Kaae 1975]** Microstructures of isotropic pyrolytic carbons.
J.L.Kaae.
Carbon, 13, 55-62 (1975).
- [Kachanov 1958]** Time of the rupture process under creep conditions.
L.M.Kachanov.
Isv Akad Nauk S.S.R Otd Tech Nauk, Vol 8,p26-31 (1958).
- [Kimura 1981]** S.Kimura, E.Yasuda, N.Takase, S.Kasuya.
High Temp. High Press., 13, 193-199 (1981).
- Kiuchi 1995]** Strength and Creep Behavior of pitch Based C/C Composites at elevated temperatures.
N.Kiuchi, Y.Kude, Y.Ido, H.Takashima.
Composite 95 : Recent Advances in Japan and the United States, 175-182 (1995).
- [Ko 1989]** Preform fiber architecture for ceramic-matrix composites.
F.K.Ko
American Ceramic Society Bull., 68, 2, 401-414 (1989).
- [Konkin 1974]** Fibres de carbone à précurseurs cellulosiques.
A.A.Konkin.
Eds Edition de Moscou Chimie, 1974.
- [Labruquère 1998]** Protection interne contre l'oxydation des composites C/C.
S.Labruquère.
Thèse, Université Bordeaux I, n°1959 (1998).
- [Lévesque 1989]** Matériaux composites carbonés obtenus par dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma réactif.
O.Lévesque.
Thèse, Université Bordeaux I, n° (1989).
- [Lachter 1985]** Fabrication of carbon/carbon composites by d.c. plasma enhanced CVD of carbon.
A.Lachter, M.Trinquecoste, P.Delhaès.
Carbon, 23 (1), p 111-116 (1985).

- [Lavenac 2000]** J.Lavenac.
Thèse, Université Bordeaux I, n°XXX (2000).
- [Lewis 1997]** Model for prediction of matrix microstructure for carbon-carbon composites prepared by forced flow-thermal gradient CVI.
J.S.Lewis, W.J.Lackey, S.Vaidyaraman.
Carbon, 35 (1), 103-112 (1997).
- [Liangjie 1993]** Tensiled and Compressed fracture strain of 3D C/C Composites at High Temperature.
Z.Liangjie, L.Dongjuan, J.Donghua.
Conférence de Buffalo, p 142-143 (1993).
- [Loll 1976]** Préparation et propriétés physiques de composites carbone-carbone déposés en phase vapeur.
Thèse, Université Bordeaux I, n° (1976).
- [Lucas 1987]** Dépôt de carbone pyrolytique à partir de méthane.
L.Lucas.
Thèse, Université de Bordeaux I, n°2217, 1987.
- [McAllister 1990]** The infiltration of carbon fiber felts and composites by pyrolytic carbon deposition from propylene.
P.McAllister, J.F.Hendricks & E.E.Wolf.
Carbon, 28 (4), 579-588 (1990).
- [McAllister 1991]** Modeling of chemical vapour infiltration of carbon porous carbon substrates.
P.McAllister & E.E.Wolf.
Carbon, 29 (3), 387-396 (1991).
- [Manocha 1988]** Effect of carbon fiber surface-treatment on mechanical properties of C/C composites
L.A.Manocha, E.Yasuda, Y.Tanabe.
Carbon, 26 (3), 333-348 (1988).
- [Mauchin 1998]** Comportement mécanique à haute température de composites carbone-carbone.
A.Mauchin.
Thèse, Université Bordeaux I, n°1728 (1997).
- [Menessier 19889]** Axial and Radial coefficients of thermal expansion of carbons fibers in 20°-430°C temperature range as derived from the thermal expansion of 1D-C-SiO₂(B₂O₃) composites.
E.Menessier, J.P.Dumont, A.Guette, R.Pailler, L.Rabardel et R.Naslain.
Ceramic Engineering Science, 10 [9-10], 1426-1439 (1989).
- [Minet 1987]** On chemical vapor deposition of zirconia from ZrO₂-H₂-CO₂-Ar gas phase mixtures. II. An experimental approach.
J.Minet, F.Langlais & R.Naslain.
J.Less-Comon Met., 132, 273-287 (1987).

- [Monthioux 1999]** Composites C/C/C: Elaboration, Structure et Comportement.
M.Monthioux, S.P.Sharma, O.P.Bahl, R.B.Mathur, T.L.Dhami,
H.Dwivedi & R.K.Seth.
Journées Scientifiques du Groupe Français d'Etude des Carbones,
1999.
- [Morgan 1972]** Morgan
Carbon 1972
- [Mukai 1996]** Dominant hydrocarbon which contributes to the growth of vapor grown
carbon fibers.
S.R.Mukai, T.Masuda, T.Harada & Hashimoto.
Carbon, 34 (5), 645-648, (1996).
- [Narcy 1996]** Développement d'un procédé nouveau de densification rapide par
infiltration chimique en phase vapeur pour l'élaboration de matériaux
composites à matrice céramique.
B.Narcy.
Thèse, Université de Lyon, n° 032-95, 1996.
- [Naslain 1985]** Introduction aux matériaux composites fibreux à matrice inorganique.
R.Naslain
" Introduction aux matériaux composites
2 – Matrices métalliques et céramiques ", chap 1
Edité par R.Naslain, CNRS & IMC, 1985.
- [Neumeister 1996]** The effect of fiber architecture on Mechanical Properties of
Carbon/carbon fiber Composites.
J.Neumeister, S.Janson, F.Leckie.
Acta Materials, Vol 44, p 573-585 (1996).
- [Oberlin 1984]** Carbonization and graphitization.
A.Oberlin.
Carbon, 22, p521 (1984).
- [Ofori 1997]** Multidimensional transport effects on forced-flow chemical vapor
infiltration.
J.Y.Ofori, S.V.Sotirchos.
Industrial & Engineering Chemistry Research, 36 (5), 1921-1931
(1997).
- [Outwater 1969]** 26th Ann. Tech. Conf. on reinforced plastics: Composites Division of
Soc. of Plastics Industry paper 11-C-1 (1969).
- [Oh 1988]** Effect of Matrix Structure on Mechanical Properties of Carbon/Carbon
Composites.
S.M.Oh, J.Y.Lee.
Carbon, Vol 26, 769-776 (1988).
- [Ohzawa 1997]** Pressure-pulsed chemical vapour infiltration of sic into two-
dimensional-tyranno/sic particulate preforms from sicl4-ch4-h2.
Y.Ohzawa, M. Takahashi, K.Sugiyama.
Journal of materials science , vol. 32 , no 16 , pp. 4289-4294 (1997).

- [Ohzawa 1998]** Pressure-pulsed chemical vapour infiltration of pyrolytic carbon into porous carbon or two-dimensional-carbon/sic particulate preforms from $C_6H_6-H_2-N_2$.
Y. Ohzawa, K. Watanabe, K. Sugiyama.
Journal of materials science, vol. 33 , no 2 , pp. 435-439 (1998).
- [Pailhès 1999]** Comportement mécanique sous sollicitation multi-axiales d'un composite Carbone-carbone.
J. Pailhès.
Thèse, Université Bordeaux I, n°2152 (1999).
- [Piquero 1995]** Influence of carbide coatings on the oxidation behaviour of carbon fibers.
T. Piquero, H. Vincent, C. Vincent, J. Bouix.
Carbon, 33 (4), p 455-467 (1995).
- [Pollock 1990]** Tensile Failure in 2-D Carbon-Carbon Composites.
P. B. Pollock.
Carbon, Vol 28, p 717-732 , 1990.
- [Porter 1953]** "4th Symposium of combustion" Cambridge, 248-252 (1953).
- [Probst 1999]** Recent advances in forced-flow, thermal-gradient CVI for refractory composites.
K. J. Probst, T. M. Besman, D. P. Stinton, R. A. Lowden, T. J. Anderson & T. L. Starr.
Surface and coatings technology, vol 120-121, 250-258 (1999).
- [Quenisset 1988]** Conf. Générale, 23^e Colloque du groupe français de rhéologie, Bordeaux.
Eds LMP-CERMUB, 1-41 (1988).
- [Rellick 1993]** Effects of Heat Treatment on Mechanical and Thermal Properties of CVD Densified NovolteX Carbon/Carbon Composites.
G. S. Rellick, A. D. Cull.
Aerospace Report n°TOR-92 (2647)-1 (1993).
- [Rérat 1996]** Freinage assuré grâce au carbone.
P. Rérat.
Composites Sélection Internationale, 32, 11-13 (1996).
- [Reymond 1984]** Sur la reconstitution du comportement mécanique d'un composite 3D à partir de ces constituants.
Y. Reymond.
Thèse, Université Paris VI, 1984.
- [Roman 1995]** Analysis of the isothermal forced flow chemical vapour infiltration process: Part II: Experimental study.
Y. G. Roman, M. H. J. M. de Croon, R. Metselaar.
Journal of the European Ceramic Society, 15 (9), 887-898 (1995).
- [Rong-Shi 1998]** Interfacial microstructure of intrabundle in as received carbon/carbon composites prepared by CVI.
Rong-Shi.
Carbon, 36 (9), 1331-1335 (1998).

- [Rossignol 1984]** A tentative modelization of titanium carbide CVI within the pore network of two-dimensional carbon-carbon composite performs.
J.Y.Rossignol, F.Langlais, R.Naslain & C.Bernard
“ Proc. Of 9th Int. Conf. On CVD “, Pennington, 596-614 (1984).
Edité par M.D.Robinson et al., Electromechanical Society.
- [Rovillain 1999]** Procédé de densification rapide et caractérisation de composites Carbone/Carbone.
D.Rovillain.
Thèse, Université Bordeaux I, n°2067 (1999).
- [Rozploch 1986]** Radial Thermal Expansion of Carbon Fibers.
F. Rozploch et W. Marciniak.
High Temperature-High Pressure, 18, 585-587 (1986).
- [Sato 1989]** Effect of fiber sizing on Composite Interfacial Deformation Studied by Thermo-acoustic Emission Measurement.
N.Sato, T.Kurauchi.
Journal of Materials Science Letters, Vol 11, p 362-364 (1992).
- [Savage 1993]** Carbon-carbon Composites
G.Savage
Ed. Chapman & Hall, London.
- [Scaringella 1996]** US Patent n°5.547.717, August 20, 1996.
D.T Scaringella, D.FConnors, G.S.Thurston.
- [Sears 1959]** Journal of Chemistry and Physics, 31, 157-158 (1959).
- [SEP 1994]** SEP – Rapport Interne (1994).
- [Sheaffer 1987]** Transverse Thermal Expansion of the Carbon Fibers.
P. M. Sheaffer
in Extended Abstracts of the 18th Biennial Conference on Carbon, 20-21, 1987 Worchester Polytechnic Institute.
- [Siron 1996]** Approche micro-macro du comportement mécanique et de la rupture d'un composite carbone-carbone à architecture fibreuse multidirectionnelle.
O.Siron.
Thèse, Université Bordeaux I, n°1498 (1996).
- [Sordiaucourt 1998]** Dépôt chimique en phase vapeur de carbure d'hafnium sur substrats carbonés.
P.Sordiaucourt.
Thèse, Université Bordeaux I, n°10614 (1997).
- [Tago 1999]** Fabrication of silicon carbide whisker/alumina composite by thermal-gradient chemical vapor infiltration.
T.Tago, M.Kawase, K.Morita & K.Hashimoto.
Journal of the American Ceramic Society, 32 (12), 3393-3400, 1999.

- [Takano 1993]** Structure and properties of unidirectionally reinforced PAN-resin based carbon-carbon composites
S.Takano, T.Uruno, T.Kinjo. P.Tlomak, C.PJu.
Journal of Materials Science, 28, 5610-5619 (1993).
- [Takahashi 1995]** Development of ultra-high temperature Testing Equipment and some materials properties of advanced Carbon-Carbon Composites.
J.Takahashi, K.Kemmochi, J.Watanabe, J.Fukuda, H.Hayashi.
Advanced Composites Materials, Vol 5, p73-86 (1995).
- [Tallaron 1996]** Comportement thermomécanique en présence ou non d'une entaille, sous régimes statiques et dynamique, d'un composite multidirectionnel Carbone-Carbone.
C.Tallaron.
Thèse, INSA de Lyon, n° 96 ISAL 0107 (1996).
- [Tessner 1984]** Kinetics of pyrolytic carbons formation
P.A.Tessner
" Chemistry and Physics of Carbons ", 19, 65-161 (1984)
Edité par P.A.Thrower, M.Dekker, New York.
- [Trouvat 1996]** Analyse et optimisation des interfaces dans les composites carbone/carbone à renfort fibreux.
B.N'Guyen Van Sang Trouvat.
Thèse, Université Bordeaux I, n°1635, 1996.
- [Tzeng 1995]** Transverse Properties of Carbon Fibers: Thermal Expansion.
S.S Tzeng et R.J Diefendorf
22nd Biennial Conference on Carbon, 16-21/07/95, San Diego, p 10, ACS editor.
- [Tzeng 1999]** Mechanical behaviour of two-dimensional carbon/carbon composites with interfacial carbon layers.
S.S. Tzeng.
Carbon, 8 (8-9), 1393-1401 (1999).
- [Vaidyaraman 1996]** Carbon/carbon processing by forced flow thermal gradient chemical vapor infiltration (FCVI) using propane.
S.Vaidyaraman, W.J.Lackey, P.K.Agrawal.
Carbon, 34 (5), 609-617 (1996).
- [Van Den Bulcke 1996]** Multilayer systems based on B, B₄C, SiC and SiBC for environmental composite protection.
L.Van den Bulcke, S.Goujard.
Progress in Advanced Materials and Mechanics, Proceedings of the international conference on advanced materials, Beijing, China, 1996.
- [Van Schooneveld 1980]** Transverse Thermal Expansion Characteristics in Carbon Fibers and their composites
H.G Van Schooneveld et R.J Diefendorf
In Proceeding of the Baden-Baden Carbon Conference, 606-607, 1980 West Germany.

- [Villeneuve 1991]** Etude de la dilatation thermique et du comportement thermomécanique en traction et en torsion de quelques fibres céramiques monofilamentaires.
J. F Villeneuve,
Thèse, Université de Bordeaux I, n° , 1991.
- [Wagoner 1989]** Elastic Constants and Thermal Expansion Coefficients of Various Carbon Fibers
G. Wagoner et R. Bacon
In Extended Abstracts of the 19th Biennial Conference on Carbon 296-297, 1989, Pennsylvania State University.
- [Wallenberger 1994]** Inorganic and microfabricated parts by Laser Assisted Chemical Vapor Deposition (LCVD): a new rapid prototyping of fibers.
F.T.Wallenberger.
Journal of chemical vapor deposition, vol 2, 81-87 (1994).
- [Wen-Jun 1996]** Conditions of micro-cracking and their applications to ceramic coatings of carbon-carbon composites.
H.Wen-Jun & S.Tadashi.
Composites: Part A, 28A, 689-694 (1997).
- [Yurgartis 1993]** Evolution of damage during Tensile and Shear Loading of Carbon-Carbon Composites.
S.W.Yurgartis, McGibbon, B.S.Wallsh, J.Moosbrugger.
Conference extended abstracts, 21st biennial conference on carbon, American Carbon Society, Buffalo, p36-37 (1993).
- [Zaldivar 1993]** Fiber strength utilisation in carbon/carbon composites.
R.J.Zaldivar, G.S.Rellick, J.M.Yang.
Journal of Material Research, 8 (3), 501-511 (1993).
- [Zhu 2000]** Influence of boron ion implantation on the oxidation behaviour of cvd-sic coated carbon-carbon composites.
Y.C.Zhu, S.Ohtani, Y.Sato, N.Iwamoto.
Carbon, 38 (4), 501-507 (2000).
- [Zimmer 1986]** J.E. Zimmer, J.L White.
Advances in Liquid Crystals, 5, 157-213 (1986).

Résumé

L'objectif de cette thèse est de comprendre **l'influence de la liaison fibre/matrice (F/M) sur le comportement mécanique de composites carbone/carbone 3D**. Pour cela des interphases de nature et d'épaisseur (100-300nm) différentes ont été déposées par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) au sein de préformes constituées de fibres de carbone. A la suite du dépôt de ces différentes interphases, une matrice de pyrocarbone conventionnelle a été déposée en four industriel de façon équivalente pour tous les matériaux. Les composites carbone/interphase/carbone ainsi réalisés ont été caractérisés aux plans physico-chimique et thermomécanique. L'anisotropie des interphases a été mesurée par la technique optique de l'angle d'extinction ($13^\circ < A_e < 22^\circ$) et confirmée par diffraction électronique en mesurant l'angle d'ouverture ($60^\circ < O_A < 40^\circ$).

Entre la **température ambiante et 1000°C**, le rôle joué par la nature et l'épaisseur de l'interphase F/M sur le comportement mécanique en traction des composites est **faible** comparativement à ceux joués par les **interfaces interfils et interstrates** mais aussi par **l'architecture 3D**. Dans cette gamme de température seule une augmentation du module est observée due au retour du composite à sa température d'élaboration, température à laquelle contraintes résiduelles et décohésion F/M s'annulent.

Par contre, à hautes températures (**entre 1800 et 2000°C**), la fibre devient **viscoplastique** et le comportement du matériau devient dépendant de la vitesse de sollicitation. **Le rôle compliant de l'interphase** est crucial pour **ajuster les déformations** sous contraintes. **Le comportement et la performance mécanique des composites varient suivant la texture de l'interphase (anisotropie)**: une interphase de texture plus désordonnée ($A_e=16^\circ$) que celle de la matrice ($A_e=22^\circ$), permet d'optimiser l'ajustement des déformations très différentes de la fibre par rapport à la matrice. La rupture précoce de la fibre est ainsi évitée et un comportement "visco-plastique" dépendant du temps est observé. Par contre une interphase d'anisotropie plus faible augmente la force de la liaison F/M, ce qui se traduit par un comportement fragile du matériau.

Abstract

The aim of this work is to understand the **influence of the interfacial fibre/matrix bonding (F/M) on the mechanical behaviour of 3D carbon/carbon composites**. For that purpose, three pyrocarbon interphases were deposited with different nature and thickness (100-300nm) by means of chemical vapour infiltration (I-CVI) inside carbon fibre preforms. After the deposition of the interphase, the same conventional matrix of pyrocarbon was infiltrated at industrial stage for the different materials. The so-obtained carbon/interphase/carbon composites were characterized from a structural and thermo-mechanical point of view. The anisotropy of the different interphases measured by the optical extinction angle (A_e) method, varied from 13 to 22°. These variations were confirmed by the measurement of the orientation angle by means of electron diffraction ($60^\circ > O_A > 40^\circ$).

From **room temperature to 1000°C**, the influence of the F/M interface on tensile mechanical behaviour is very **low** compared to those of the **inter-bundle and interlaminar interfaces** as well as the **3D architecture**. In this range, as the test temperature becomes closer and closer to the processing one, the Young's modulus increases. This is related to the decrease of the residual stresses and the cancellation of the F/M debonding.

On the contrary, at high temperature (**between 1800 and 2000°C**), the fibre becomes **viscoplastic** and the behaviour of the material becomes speed-dependent. In these conditions, the **compliant role of the interphase** is crucial to **fit the fibre and matrix elongation mismatching** under stress. **The mechanical behaviour and performances vary depending on the interphase anisotropy**: an interphase ($A_e=16^\circ$) with a less ordered microstructure than that of matrix ($A_e=22^\circ$), allows to fit the strong deformation of the fibre with respect to that of the matrix. The early failure of the fibre is thus delayed thanks to a visco-plastic behaviour of the interphase strongly time-dependant. When the interphase had a too poor anisotropy, then the strength of the F/M interface increases and the mechanical behaviour of the composite becomes brittle.