



HAL
open science

Fibres de renfort pour composites SiC/SiC : amélioration et corrélation de la durée de vie sous air à T

Stéphane Mazerat

► **To cite this version:**

Stéphane Mazerat. Fibres de renfort pour composites SiC/SiC : amélioration et corrélation de la durée de vie sous air à T

HAL Id: tel-03618145

<https://hal.science/tel-03618145v1>

Submitted on 24 Mar 2022

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

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



HAL Authorization

N° d'ordre : 4554

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par Stéphane MAZERAT

Ingénieur E.E.I.G.M.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Fibres de renfort pour composites SiC/SiC :
amélioration et corrélation de la durée de vie sous air
à $T < 900^{\circ}\text{C}$ avec la réactivité chimique.

Soutenue le 20 juillet 2012

Après avis de

M. L. MONTAGNE
M. F. ROSSIGNOL

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. J. M. HEINTZ
M. A. BUNSELL
M^{me} S. LOISON
M. J. LAMON
M. R. PAILLER

Président
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse

2012

Ne pouvant en choisir une...

Rien n'est si insupportable à l'homme que d'être dans un plein repos, sans passions, sans affaires, sans divertissement, sans application. Il sent alors son néant, son abandon, son insuffisance, son vide.

Blaise Pascal

Je n'ai pas échoué. J'ai simplement trouvé 10 000 solutions qui ne fonctionnent pas.

Pour créer, il suffit d'avoir une grande imagination et une pile de vieilleries.

Thomas Edison

L'esprit qui invente est toujours mécontent de ses progrès parce qu'il voit au-delà.

Jean le Rond d'Alembert

Quand l'homme eut inventé la selle, il s'aperçut que le plus gros restait à faire : rattraper le cheval

François Cavanna

S'il n'y a pas de solution, c'est qu'il n'y a pas de problème

Avec un escalier prévu pour la montée on réussit souvent à monter plus bas qu'on ne serait descendu avec un escalier prévu pour la descente.

Les Shadoks

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi.

Albert Einstein

Remerciements

Ces trois années de thèse que j'ai passées au sein du LCTS me sont mémorable sur deux points. Tout d'abords sur le plan humain, avec les échanges tant scientifiques qu'amicaux avec les différents membres qu'il comporte. Ensuite du point de vu enrichissement personnel de par la grande autonomie qui m'a été accordée. J'y ai acquis le goût de l'innovation, une curiosité insatiable et un esprit d'analyse sur une problématique appliquée.

Je remercie Monsieur Francis Teyssandier pour m'avoir accueilli en stage puis en thèse en tant que directeur du Laboratoire des Composites Thermostructuraux.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs René Pailler (Ingénieur de recherche CNRS) et Jacques Lamon (Directeur de recherche CNRS) pour leur disponibilité, leur écoute et leurs conseils avisés qui m'ont permis d'appréhender certains problèmes d'un autre point de vue. Je les remercie notamment pour cette liberté de penser et d'action qui m'a permis de développer mes propres théories et réflexions puis de les exposer.

Je suis reconnaissant à Messieurs L. Montagne, professeur de l'UCCS et F. Rossignol chargé de recherche au SPCTS pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en me faisant l'honneur de le juger.

Merci également à M. A. Bunsell professeur de l'Ecole des Mines de Paris, à M. J. M. Heintz professeur à l'ICMCB, à M^{me} S. Loison, Ingénieur à Snecma Propulsion Solide.

Je suis très reconnaissant aux personnes qui m'ont aidé au cours de ces travaux de recherche, tels que Arnaud Delehouze pour la partie programmation, Thierry Soullignac pour la démarche de plan d'expériences, Lionel Montagne pour la RMN du solide, Géraldine pour la caractérisation des fibres, Patrick Weisbecker et Murielle Alrivie pour l'utilisation des moyens de caractérisation et Sébastien Couthures pour l'aspect montage expérimental.

Je remercie toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu avoir des échanges scientifiques ou stratégiques, car ils ont chacun, à leur échelle, contribué à la cohérence de ce travail. J'en profite pour remercier chaleureusement les 4 stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer : Catherine Le, Joséphine Lacroix, Romane Sarrazin et Jenna El Morsli. Cette première expérience de management m'aura énormément appris. Je leur suis profondément reconnaissant pour leur motivation, leur écoute, leur engagement et leur travail de qualité. Je leur souhaite de prendre autant de plaisir au cours de leur vie professionnelle que moi durant ces trois années.

Je n'aurais pas choisi cette formation sans les conseils avisés et les encouragements d'Adrien Delcamp et Benoit Rufino au cours de mon stage de fin d'étude. Ils ont su me montrer cette passion d'apprendre et de comprendre. Je leur suis à ce titre infiniment reconnaissant.

Je remercie enfin toutes les personnes qui ont partagé mon quotidien de thésard : Florian et Antoine jeunes papa, William, à nouveau Arnaud et Géraldine, qui a partagé mon bureau et avec qui j'ai retrouvé cette synergie d'idées du stage. Mais également tous les autres thésards avec qui j'ai échangé, Aurélia, Florence... et tous les autres, permanents, thésards ou stagiaires, anciens comme actuels du LCTS. Une pensée plus nostalgique à toute l'équipe des bestiaux EEIGM qui se reconnaîtront. Je remercie enfin Isabelle, pour m'avoir soutenu sans faille dans toutes mes actions et sa patience, ainsi que mes parents, pour m'avoir permis d'évoluer dans les meilleures conditions possibles pour arriver à ce point où j'en suis aujourd'hui.

Sommaire

Introduction générale vii

Liste des abréviations xi

Figures et tableaux clés xii

Chapitre I. Synthèse bibliographique

1. Les composites à matrice céramique : émergence et évolution 1
2. Les fibres de carbure de silicium..... 10
3. Durée de vie et fissuration lente des matériaux fragiles..... 29
4. Oxydation des fibres de SiC..... 42
5. Traitement de modification de surface : chloration des carbures..... 50
6. Traitement de modification de surface : la phosphatation 57
7. Amélioration de la durée de vie 72

Chapitre II. Traitements réactifs des fibres

1. Oxydation des fibres..... 80
2. Phosphatation des fibres 100
3. Transformation surfacique des fibres en carbone poreux 135
4. Couplage des traitements réactifs..... 152
5. Comparaison des traitements et des fibres 168

Chapitre III. Comportement en fatigue statique

1. Etude de la durée de vie aux températures intermédiaires 178
2. Mécanisme d'endommagement lent..... 208
3. Amélioration de la durée de vie 241

Conclusion générale 265

Annexes

- A1. : Optimisation des échantillonnages..... 273
- A2. : Propriétés mécaniques des fibres 277
- A3. : Propriétés mécaniques des fils (multifilamentaires) 289
- A4. : Modèle de prédiction de la durée de vie 294
- A5. : Propriétés mécaniques des fibres chlorées 296
- A6. : Propriétés mécaniques du CDC : un moyen de caractérisation du carbone libre des fibres..... 302

Références bibliographiques 305

Introduction générale

Introduction générale

Généralités - cadre de l'étude

Avec l'évolution des moyens technologiques et l'amélioration du confort de vie dans les pays occidentaux, de nouveaux enjeux ont fait leur apparition. La préservation de l'environnement fait partie de ces préoccupations. La concertation des pays développés sur cette thématique a abouti notamment au protocole de Kyōto qui vise la diminution des émissions de gaz à effet de serre. Cette mesure a pour objectif la prise de conscience, de la part de chaque émetteur, de son effet néfaste sur l'environnement. Avec une expansion constante de ses flux de voyageurs, le transport aéronautique civil doit prendre en compte ces nouvelles exigences écologiques.

Un renouvellement de la flotte d'avions et des motorisations est prévu pour l'horizon 2015. Les motoristes ont ainsi l'opportunité de développer de nouveaux réacteurs plus propres. Dans ce contexte, Snecma Propulsion Solide (SPS) se propose de produire des pièces de moteur en composite à matrice céramique (CMC). Ces pièces seront, dans un premier temps, utilisées sur la gamme de réacteurs CFM56. Les CMC sont caractérisés par une faible densité et une réfractarité élevée. L'utilisation de ces composites permettrait d'aboutir à un gain de masse, à un meilleur rendement par élévation de la température de combustion, mais également à une diminution de la pollution sonore.

Dans le domaine aéronautique civil, les métaux sont généralement utilisés. Dans le cas des réacteurs, il s'agit de superalliages base Nickel. SPS possède une grande expérience dans le développement de CMC à base de carbone ou de carbure de silicium pour des applications militaires ou aérospatiales (tuyères, divergents...). Pour ce type d'application, les pièces sont soumises à de très hautes températures pendant de courtes durées. La solution matériaux proposée par SPS pour ce marché concerne des composites à renfort fibreux base carbure de silicium (SiC) avec une matrice elle même en SiC.

Bien que constitués de deux composants céramiques fragiles, les composites à matrice céramique présentent un caractère endommageable (non fragile) avec une forte ténacité. Ce comportement mécanique s'explique par le mode d'endommagement de la matrice. Les fissures sont déviées au niveau de l'interphase entre les fibres et la matrice. Cette déviation absorbe l'énergie de la fissure qui cesse alors sa propagation au sein du matériau. Pour l'application visée, les composites doivent garantir des durées de vie de plusieurs années (durée de vie de l'avion). La maîtrise, la prédiction et la reproductibilité de la durée de vie de ces pièces constituent donc un enjeu majeur dans leur certification.

Objectifs de l'étude

SPS souhaite, dans un premier temps, commercialiser des arrières corps (Figure 0-1) en CMC pour le marché aéronautique civil (programme national ARCOCE). Cette pièce, possède la masse la plus élevée du moteur et donc le meilleur gain potentiel. Les sollicitations mécaniques ou thermiques les plus critiques sont appliquées lors du décollage, mais elles demeurent relativement faibles. D'un point de vue mécanique, elles résultent principalement des vibrations du moteur. Elles sont évaluées entre 60 et 80 MPa et peuvent atteindre 150 MPa lors d'une avarie. Les températures maximales seront, à ce moment, proches de 650°C et inférieures à 500°C en vol stationnaire. Si la technologie et les conditions d'élaboration de la matrice sont maîtrisées et arrêtées par SPS, le choix des fibres de renfort n'est, en revanche, pas décidé. Les fibres de carbure de silicium sont disponibles sous diverses versions et produites par deux sociétés japonaises (Nippon Carbon et Ube Industries).

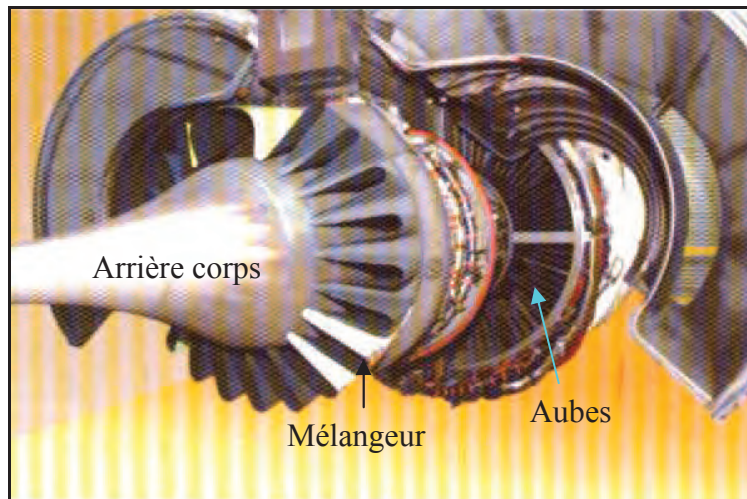


Figure 0-1 : Réacteur d'avion civil CFM56-5C [Cav09].

Selon le type de fibre, il faut s'attendre à un comportement du composite différent. L'enjeu majeur pour la commercialisation des CMC étant leur durée de vie, le comportement des différents types de renfort fibreux au cours du temps, sous des sollicitations thermomécaniques, doit être connu et prédit de manière fiable. Les fibres de seconde ou troisième génération ont été étudiées par le passé. En revanche, les fibres de première génération ne sont que très peu connues en termes de durée de vie et présentent un fort potentiel industriel.

Lorsqu'une fissure matricielle se propage, elle permet aux espèces oxydantes ou corrosives d'accéder à certaines fibres. Ceci se produit d'autant plus aux températures inférieures à l'auto-cicatrisation matricielle par les phases borées ($T < 500^{\circ}\text{C}$). Ces fibres sont alors endommagées ce qui conduit, à terme, à la rupture prématurée du composite. Les fibres de première génération présentent une sensibilité à l'environnement plus grande que les fibres des générations suivantes, ce qui est leur principal inconvénient. La durée de vie de composites renforcés avec ce type de fibres devrait donc être moindre, mais pas nécessairement rédhibitoire pour l'application visée.

L'objectif de ces travaux de thèse est donc de caractériser les différentes fibres SiC et de les comparer entre elles. Une connaissance approfondie de leurs propriétés physico-chimiques et microstructurales est nécessaire pour comprendre d'éventuelles différences de comportement. Ces différences sont étudiées, dans ce travail, au travers d'une étude cinétique sur leur réactivité chimique vis-à-vis de différentes atmosphères telles que l'air ambiant ou d'autres plus exotiques.

La caractérisation des fibres passe également par la prédiction de leur durée de vie pour différentes sollicitations, mécaniques ou thermiques, à l'échelle du fil (plusieurs centaines de fibres). Les différences de durée de vie entre les fibres sont alors comparées à leurs propriétés et leurs réactivités chimiques, ce qui permet de proposer des mécanismes d'endommagement. La dispersion, inhérente aux céramiques, doit être intégrée aux caractérisations, tout particulièrement à la détermination de leur durée de vie. Sa prédiction permet de faire un choix des fibres de première génération envisageables dans le programme ARCOCE, enjeux industriel de ces travaux.

Dans le cas où la durée de vie ne serait pas suffisante vis-à-vis des objectifs fixés, une étude des moyens de son amélioration sera entreprise. Elle se fondera sur la limitation de l'accès de l'air jusqu'aux fibres, par formation d'une barrière environnementale individuelle à leur surface.

Déroulement de l'étude

Ce mémoire de thèse est séparé en 3 chapitres, eux mêmes divisés en plusieurs sous-parties. Une attention particulière est portée sur l'argumentation des démarches expérimentales.

Le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique sur l'état de l'art des composites à matrice céramique au cours de ces dernières décennies. Les différents constituants des CMC et leur évolution sont présentés. L'accent est mis sur la présentation des différents renforts fibreux, commercialisés ou non, à base de carbure de silicium. Le phénomène d'endommagement lent est ensuite revu sur les fibres de seconde ou troisième génération, ce qui permet d'introduire la problématique de la durée de vie, adaptée durant ces travaux aux fibres de première génération. L'oxydation du renfort est jugée responsable de la rupture prématurée des fibres SiC, c'est pourquoi elle est ensuite abordée. Enfin, deux traitements réactifs de transformation de la surface du SiC sont décrits. Le premier concerne l'halogénéation (ici chloration), le second la phosphatation. Ce dernier traitement n'ayant aucune antériorité connue sur des fibres SiC, l'accent est mis sur le choix des phosphates et les thèmes de recherche combinant le phosphore, le silicium, le carbone et l'oxygène. La dernière partie concerne les moyens d'amélioration de la durée de vie des fibres issus de la littérature (modifications microstructurales ou surfaciques).

Le second chapitre présente les trois traitements réactifs utilisés pour caractériser chimiquement les fibres : l'oxydation sous air ambiant, la chloration et la phosphatation. Une étude cinétique complète est réalisée par mesure des épaisseurs de transformation en fonction des paramètres expérimentaux. Ce travail est mené simultanément sur une dizaine de fibres de carbure de silicium. Le produit des traitements (silice dans le cas de l'oxydation, carbone poreux pour la chloration ou silicophosphate pour la phosphatation) est caractérisé morphologiquement, physico-chimiquement et microstructuralement. L'obtention d'une couche de carbone poreux par le traitement de phosphatation suivi d'une dissolution en solution alcaline est également décrite. Les résultats du couplage des traitements, oxydation/phosphatation ou chloration/phosphatation sont aussi présentés. Une synthèse des résultats cinétiques permet enfin de comparer la réactivité des fibres à leur composition ou leurs propriétés microstructurales ou physico-chimiques, et d'en tirer des conclusions sur leur stabilité chimique.

Le dernier chapitre présente l'étude de la durée de vie sous air ambiant et aux températures intermédiaires (400-850°C) de fils Nicalon NL207, Tyranno TS, TS11, Lox-M et ZMI. Une procédure de détermination de cette durée de vie de manière fiable est mise en place ce qui permet d'établir les paramètres de prévision de chacune des 5 fibres. La durée de vie étant une donnée très dispersée, l'accent est mis sur l'aspect statistique et l'intégration du taux de survie aux résultats. L'origine de l'endommagement lent des fibres pourrait avoir deux origines : la fissuration sous-critique ou l'oxydation statique. Ces deux mécanismes se basent sur l'oxydation, seulement le premier intègre une composante mécanique (fibre chargées) absente du second. La compétition entre ces deux sources d'endommagement est alors étudiée. Des méthodes de prédiction de la durée de vie à partir des simples cinétiques d'oxydation sont ensuite présentées et appliquées aux autres fibres de première ou seconde génération non testées. Enfin, une démarche d'amélioration de la durée de vie de fils, par transformation individuelle de la surface des fibres (barrière environnementale via une phosphatation), est abordée et commentée.

Différentes annexes sont présentées à la fin de ce manuscrit. La première expose le calcul de l'incertitude de certaines grandeurs (mécaniques, statistiques...) en fonction de la taille de l'échantillonnage. La seconde concerne les propriétés mécaniques des fibres SiC déduites des essais de traction et de l'analyse fractographique, ainsi que les types de défauts critiques. La troisième annexe porte sur l'exploitation des essais de traction sur fil à température ambiante et la quatrième sur le modèle développé de prédiction de la durée de vie. La cinquième annexe présente l'amélioration des propriétés mécaniques qu'il est possible d'obtenir sur 5 fibres différentes via le traitement de chloration. La dernière annexe présente une méthode de caractérisation du réseau carboné, son organisation ou sa percolation, à travers des essais de traction sur des fibres totalement transformées en carbone par chloration.

Liste des abréviations

σ	Contrainte appliquée (MPa)
σ_r	Contrainte à rupture (MPa)
ε_r	Déformation à rupture
A	Constante environnementale du modèle empirique de prédiction de la durée de vie
A_0	Facteur préexponentiel de la loi d'Arrhenius sur A
A_1	Constante environnementale du modèle développé de prédiction de la durée de vie
A_{10}	Facteur préexponentiel de la loi d'Arrhenius sur A_1
ARCOCE	ARrière CORps composite CERamique
ATG	Analyse par Thermo-Gravimétrie
cc	Couche de carbone
CDC	Carbone Dérivé d'un Carbure
CDCp	CDC obtenu par phosphatation
cdv	Couche de verre
CMC	Composite à Matrice Céramique
CMCV	Carbone Microporeux combiné avec monocouche Carbone Verre
CPO ⁻	Carbone Poreux obtenu par phosphatation en défaut d'Oxygène
CPO ⁺	Carbone Poreux obtenu par phosphatation en excès d'Oxygène
dps	Diphosphate de silicium
m	Module de Weibull
MCV	Multicouche Carbone Verre
MTS	Méthyltrichlorosilane
n	Exposant du modèle de prédiction de la durée de vie ($t=A\sigma^{-n}$)
PCS	Polycarbosilane
PTC	Polytitanocarbosilane
PZC	Polyzirconocarbosilane
PAC	Polyaluminocarbosilane
PyC	Pyrocarbone
R	Constante des gaz parfait ($8,314 \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
SiP ₂ O ₇	Diphosphate de silicium
USB	Unité Structurale de Base

Figures clés

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Figure I-4 : Propagation des fissures dans le cas d'une interphase forte (a) ou faible (b) [Lam05].	5
Figure I-7 : Résumé des mécanismes de protection des fibres vis-à-vis de l'environnement.	9
Figure I-9 : Procédés d'élaboration des principales fibres SiC.	12
Figure I-14 : Corrélation des propriétés des fibres SiC avec leur réseau carboné.	21
Figure I-25 : diagramme d'endurance de fils NL202 (a), ZMI (b), Hi-Ni (c) et Hi-Ni-S (d) aux températures intermédiaires [Ber98b] [Lav99] [For00] [Lit03] [Pai04] [Gar04] [Mal05] [Gau06] [Del08] [Laf09].	39
Figure I-36 : Elimination de contacts interfibres au sein d'un composite (a) dépôt PyC, (b) CDC [Del08].	54
Figure I-40 : Diagrammes de phase du système SiO ₂ -P ₂ O ₅ (a) [Tie62] [Koo64] [Eld68] [Ale74] et (b) [Mal88].	63
Figure I-44 : Evolution de la température de transition vitreuse d'un verre Na ₂ Si ₂ O ₅ [Dup89] (a) et de l'indice de réflexion d'un verre de silice (b) en fonction du taux de P ₂ O ₅ [Kam11].	67
Figure I-46 : Oxydation de TiAl sous air à 800°C avec et sans traitement à l'acide phosphorique [Bon10].	71

Chapitre II. Traitements réactifs des fibres

Figure II-4 : Cinétique d'oxydation sous air ambiant (a), évolution de l'exposant p selon la température (b) et prédiction de l'épaisseur de silice selon le modèle paralinéaire à 550°C (c) des fibres TS.	83
Figure II-5 : Diagramme d'Arrhenius de l'oxydation en régime linéaire (plus [Cho00]).	85
Figure II-6 : Diagramme d'Arrhenius de l'oxydation en régime parabolique.	86
Figure II-7 : Corrélation entre énergie d'activation de l'oxydation parabolique et taux d'oxygène des fibres.	88
Figure II-14 : RMN ¹ H MAS de fibres oxydées.	96
Figure II-20 : Types de transformation des fibres SiC par phosphatation.	106
Figure II-25 : Diagramme d'Arrhenius de la phosphatation des fibres SiC.	110
Figure II-40 : Profil de concentration chimique élémentaire d'une fibre TS-MCV obtenue par EDX sur une lame mince MET.	126
Figure II-42 : Surface des fibres phosphatées après dépôt chimique en phase vapeur de SiC.	128
Figure II-51 : Diagramme d'Arrhenius du traitement de chloration des fibres SiC.	138
Figure II-59 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77K (a et c) et distribution des tailles des mésopores (BJH) (b et d) de différents CDCp issus du traitement de phosphatation de fibres SiC.	147
Figure II-66 : Evolution du taux de dévitrification de la couche de verre en fonction de l'épaisseur du CDC ou de la concentration en acide (débit d'acide, débit d'azote, temps ou température égaux par ailleurs).	157
Figure II-69 : Cliché MET en fond clair d'une fibre TS (a) et NL202 (b) en CMCV.	160
Figure II-75 : Évolution de la réactivité des fibres (énergie d'activation), caractérisée par oxydation (a) phosphatation (b) ou chloration (c), en fonction du taux d'oxygène.	170

Chapitre III. Comportement en fatigue statique

Figure III-5 : Incertitude sur les résultats en fatigues statique en fonction du nombre d'essais.	186
Figure III-6 : Incertitude sur l'exposant n en fonction du nombre de contraintes testées.....	187
Figure III-10 : Représentation logarithmique du diagramme d'endurance de la NL207 (points médians).	190
Figure III-11 : Diagrammes d'endurance des fils NL207 (a), Lox-M (b), TS (c), TS11 (d) et ZMI (e).	191
Figure III-14 : Mise en évidence des pontages interfibrés en conditions de fatigue statique par MEB.	194
Figure III-17 : Vitesse de fissuration des fibres à 650°C (a), 550°C (b), 450°C (c) et valeur de $\ln(K_I/K_{IC})$ pour la fibre de rang α en fonction de la contrainte appliquée (état initial avant fissuration) (d).	197
Figure III-20 : Diagrammes SPT à 50 (a), 80 (b), 90 (c) et 95% (d) de chances de survie à 450°C.	201
Figure III-24 : Faciès de fissuration sous-critique obtenus sur des fils testés en conditions de fatigue statique.	204
Figure III-25 : Calcul des paramètres de prévision de la durée de vie des fils TS par association des dispersions sur les durées de vies à 840MPa et 650°C et sur les valeurs de γ	205
Figure III-29 : Faciès de rupture d'une fibre TS vieillie en fatigue statique 52 h à 650°C sous 770 MPa sans rupture, déchargée puis tractée à température ambiante. Mise en évidence de la fissuration sous-critique à l'échelle monofilamentaire.	212
Figure III-31 : Evolution de la cinétique d'oxydation des fibres en fonction de la contrainte appliquée (a) ce travail, (b et c) W. Gauthier [Gau06].	214
Figure III-32 : Variation des contraintes à rupture des fibres NL207 (a), Hi-Ni (b) et TS (c) en fonction de l'épaisseur d'oxyde formée [EIM11] [Sar11].	219
Figure III-36 : Identification du mécanisme d'endommagement conduisant à la rupture des fils selon les conditions.	224
Figure III-37 : Mécanisme d'endommagement conduisant à la rupture des fils NL207 (a), TS (b) et Hi-Ni (c) en fatigue statique [EIM11].	226
Figure III-38 : Prévision du diagramme d'endurance de fils NL207 prenant en compte le changement de mécanisme d'endommagement.	227
Figure III-39 : Diagrammes d'Arrhenius du phénomène d'endommagement des fils.	230
Figure III-41 : Corrélations entre n et le module d'Young.	233
Figure III-42 : Corrélations entre l'exposant n et le taux d'oxygène (a), l'énergie d'activation de l'oxydation (b) ou le taux d'hydrogène (c).	234
Figure III-44 : Prédiction des diagrammes d'endurance des fibres SiC estimés par les méthodes MAZ2, MAZ3 et MAZ4 à 450 (a) et 650°C (b).	238
Figure III-53 : Diagrammes d'Arrhenius relatifs à l'oxydation des fibres.	250
Figure III-56 : Faciès de fissuration sous-critique d'une fibre NL202-CMCV ⁺ testées à 600°C 76j.	253
Figure III-58 : Diagramme d'Arrhenius des fibres TS brutes et CMCV ⁻	256
Figure III-60 : Courbes de traction des composites renforcés NL207-CPO ⁻	258

Annexe

Figure A1-2 : Incertitude suivant l'échantillonnage dans la détermination du module de Young (a).	275
Figure A2-4 : Morphologie de la rupture d'un matériau fragile.	280
Figure A2-5 : Types de défauts rencontrés en analyse fractographique des fibres SiC.	281
Figure A2-6 : Proportion du type de défaut critique selon les fibres pour une longueur de jauge de 25mm.	282
Figure A2-9 : Evolution de la ténacité en fonction du taux d'oxygène des fibres.	288
Figure A5-1 : Evolution de la contrainte à rupture du cœur non transformé des fibres en fonction de l'épaisseur du CDC (chaque point correspond à la moyenne sur une série de 20 essais de traction monotone).	296
Figure A6-2 : Relation entre conductivité électrique des fibres brutes et contrainte à rupture de leur CDC [Sar11].	303

Tableaux clés

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Tableau I-4 : Propriétés physicochimiques et structurales des fibres SiC de 1 ^{ère} 2 ^{de} et 3 ^{ème} génération (correspondances références. cf. Tableau I-3).	18
Tableau I-5 : Taux d'hydrogène des fibres déterminé par SIMS [Puy12].	19
Tableau I-7 : Propriétés mécaniques à température ambiante des fibres de SiC de première, seconde et troisième génération ($V_0 = 1 \text{ m}^3$) (ref. cf. Tableau I-5). ...	24

Chapitre II. Traitements réactifs des fibres

Tableau II-1 : Constantes cinétiques de l'oxydation des fibres SiC sous air ambiant.	84
Tableau II-2 : Energies apparentes d'activation de l'oxydation en régime linéaire.	87
Tableau II-3 : Energies apparentes d'activation de l'oxydation des fibres base SiC en régime parabolique.	87
Tableau II-5 : Constantes cinétiques et énergies d'activation de la phosphatation des fibres SiC.	110
Tableau II-9 : Constantes cinétiques du traitement de chloration des fibres SiC.	138
Tableau II-10 : Energies d'activation apparentes de la chloration des fibres SiC.	138
Tableau II-13 : Energies d'activation de l'oxydation du carbone issu de la transformation des fibres SiC.	150
Tableau II-17 : Energies d'activation des traitements de transformation des fibres.	168
Tableau II-18 : Valeurs du paramètre réactivité des fibres déterminé à partir des cinétiques de transformation.	172

Chapitre III. Comportement en fatigue statique

Tableau III-1 : Propriétés mécaniques de fils SiC.	183
Tableau III-3 : Identification des paramètres du modèle empirique de prévision de la durée de vie.	190
Tableau III-4 : Identification des paramètres de la loi de fissuration sous-critique.	193
Tableau III-5 : Paramètres des modèles empirique et développé de prévision de la durée de vie des fils Hi-Ni et Hi-Ni-S.	196
Tableau III-6 : Energies apparentes d'activation du phénomène d'endommagement des fils.	196
Tableau III-8 : Paramètres de dispersion des essais de durée de vie tirés de la procédure DDV2.	199
Tableau III-9 : Gain à atteindre en durée de vie à 450°C pour atteindre l'objectif (100 000 h 400 MPa) pour différents taux de survie.	201
Tableau III-10 : Coefficient de prévision de la durée de vie établis par association des dispersions sur les durées de vie et γ	206
Tableau III-12 : Propriétés mécaniques résiduelles de fibres oxydées sous air ambiant [EIM11] [Sar11].	217
Tableau III-14 : Comparaison des énergies d'activation de l'endommagement des fibres en condition de fatigue statique et de leur oxydation.	231
Tableau III-15 : Propriétés physicochimique ou microstructurales des fibres testées en fatigue statique.	231
Tableau III-18 : Synthèse des corrélations entre durée de vie et propriétés des fibres SiC ...	235
Tableau III-23 : Propriétés mécaniques des fibres traitées.	244
Tableau III-24 : Propriétés mécaniques des fils traités, issus de séries de 30 essais.	245
Tableau III-27 : Gain en durée de vie obtenu sur différents type de transformation des fibres TS.	252
Tableau III-28 : Effet de la compétition entre modification des propriétés mécaniques	255
Tableau III-29 : Bilan des essais mécaniques réalisés sur composites renforcés NL207-CPO.	258

Annexe

Tableau A2-3 : Données fractographiques des fibres SiC.	287
Tableau A5-1 : Propriétés mécaniques des fibres chlorées (séries de 20 essais).	297
Tableau A6-1 : Propriétés mécaniques des fibres totalement transformées en CDC.	303

Chapitre I.

Synthèse bibliographique

1. Les composites à matrice céramique : émergence et évolution	1
a) Naissance des CMC	1
b) Les constituants des CMC SiC/SiC.....	4
2. Les fibres de carbure de silicium.....	10
a) Présentation et synthèse des fibres SiC	10
b) Propriétés physico-chimiques et microstructurales.....	13
c) Relations entre les différents paramètres des fibres	20
d) Propriétés thermomécaniques	22
3. Durée de vie et fissuration lente des matériaux fragiles.....	29
a) Concepts de la fissuration lente des matériaux fragiles	29
b) Fissuration lente des fibres ou fils à base de SiC	34
4. Oxydation des fibres de SiC.....	42
a) Oxydation du SiC	42
b) Oxydation des fibres base carbure de silicium.....	44
c) Influence de l'humidité sur la cinétique de l'oxydation.....	48
5. Traitement de modification de surface : chloration des carbures.....	50
a) Chloration des différents carbures.....	50
b) Chloration du SiC	52
c) Chloration des fibres SiC	54
6. Traitement de modification de surface : la phosphatation	57
a) Choix d'un troisième traitement réactif.....	57
b) Phosphore, oxydes de phosphore et phosphates.....	60
c) Les silicophosphates cristallisés.....	62
d) Les verres silicophosphatés	65
e) Le phosphore peut-il améliorer la durée de vie des fibres SiC ?.....	70
7. Amélioration de la durée de vie	72
a) Amélioration des propriétés mécaniques des fibres	72
b) Protection des fibres de l'environnement.....	74
Conclusions du chapitre	77

Introduction

Ce premier chapitre présente un état de l'art sur les composites à matrice céramique (CMC) et plus particulièrement sur les fibres de carbure de silicium (SiC) qui renforcent les CMC SiC/SiC. Ces fibres ont des propriétés physico-chimiques variées, qu'il convient de résumer pour la suite de ces travaux. Des traitements chimiques du SiC, du Si ou des fibres sont ensuite abordés et donnent des premiers éléments de comparaison des fibres. Le comportement en fatigue statique, correspondant à des phénomènes chimico-mécaniques, est également revu. Des pistes d'amélioration de ce comportement peuvent ainsi être étudiées et prises comme référence.

1. Les composites à matrice céramique : émergence et évolution

a) Naissance des CMC

i. Généralités sur les composites

Un matériau composite est un composé d'au moins deux constituants, qui, une fois assemblés, lui confèrent certaines propriétés (mécaniques...) supérieures à celles des constituants pris séparément. Différents types de composite existent, nous ne nous intéresserons ici qu'aux matériaux à renfort fibreux continus et à matrice céramique. Le renfort a pour objectif d'accroître les propriétés mécaniques du matériau en termes de contrainte à rupture ou de déformation par rapport à la matrice seule.

Le plus petit constituant de ce type de renfort est la fibre (monofilament), à base de carbure de silicium dans le cadre de cette étude. Elles ont un diamètre compris entre 8 et 20 μm et constituent l'échelle microscopique du composite. Ces fibres sont généralement utilisées sous forme de fils (échelle mésoscopique) : assemblage de plusieurs centaines de fibres. La matrice vient ensuite imprégner ou infiltrer les préformes de fils tissés pour figer et protéger le renfort des agressions de l'environnement. Les fils imprégnés de matrice constituent l'échelle macroscopique.

ii. Les différentes familles de composites

Deux familles de matériaux composites peuvent être distinguées selon les applications : les composites basses et hautes températures. Les premiers sont généralement des composites à matrice organique (CMO) avec un renfort en fibres de verre ou de carbone. Ils sont utilisés à des températures inférieures à 100°C. La seconde famille est constituée de renforts métalliques, carbone ou céramiques

avec une matrice elle-même métallique, carbone ou céramique. Ce sont des matériaux capables de conserver leurs propriétés mécaniques jusqu'aux très hautes températures (thermostructuraux). Ils sont utilisés comme matériaux de structure dans le domaine aérospatial, nucléaire ou aéronautique. Parmi ces composites, les carbone/carbone, carbone/SiC et les SiC/SiC sont les plus répandus et étudiés.

iii. Les CMC

Les céramiques présentent des propriétés intéressantes qui ont justifié leur essor depuis l'origine de l'humanité. Elles présentent en effet une bonne inertie chimique, une faible masse volumique et sont réfractaires. Cependant, les céramiques ont l'inconvénient d'avoir un comportement mécanique fragile (rupture dans le domaine élastique). Elles sont particulièrement sensibles aux effets d'entaille et aux défauts de fabrication. C'est pour pallier ce problème, intrinsèque aux céramiques, qu'ont été inventés les CMC dans les années 1960. L'idée à l'origine des CMC s'inspire des autres matériaux composites à matrice organique : renforcer une matrice ayant des propriétés mécaniques inadaptées par un renfort fibreux. Seulement dans le cas des CMC, les deux constituants sont des matériaux fragiles. Un troisième constituant est ajouté entre les fibres et la matrice pour absorber l'énergie des fissures matricielles et les dévier : l'interphase. Le matériau ainsi constitué présente un caractère non fragile (dit élastique-endommageable) [Nas98].

Les CMC peuvent être classés en trois catégories : les composites à matrice vitrocéramique, les composites oxydes et les composites non oxydes [Lam05]. Les premiers CMC développés et commercialisés furent les C/C (fibres et matrice en carbone). Leurs excellentes propriétés en atmosphère neutre ou réductrice ainsi que leur faible densité a permis de les utiliser pour les cols et les divergents des tuyères des moteurs de fusée, ainsi que les boucliers thermiques des corps d'entrée en atmosphère. Pour chaque application, un gain en masse conséquent a été obtenu. Ils ont ensuite été appliqués aux systèmes de freinage aéronautique civils.

Cependant, les composites C/C sont limités en termes d'application par leur sensibilité à l'oxydation dès 450°C. Ils ne peuvent donc être utilisés sur de longues durées au contact de l'air. Les recherches se sont alors centrées sur la mise en œuvre d'un autre type de matrice résistante à l'oxydation. Cette volonté a abouti à la mise au point des premières matrice à base de carbure de silicium en 1977 [Chr77] [Chr79] et l'émergence des composites C/SiC. Les fibres de carbone ont pu être remplacées à partir des années 1980 par des fibres à base de SiC de faible diamètre. Des composites thermostructuraux s'affranchissant pratiquement « totalement » du carbone sont alors apparus : les composites SiC/SiC [Lam86] [Nas96].

Les champs d'application des CMC, initialement limités à l'aérospatial et à l'aéronautique militaire, ont été étendus récemment à l'aéronautique civile (Figure I-1) [Ohn99] [Chr05] et au marché automobile sportif (freins en C/C en formule 1 et en C/SiC pour les voiture haut de gamme). Leur utilisation est en expansion constante (Figure I-2).

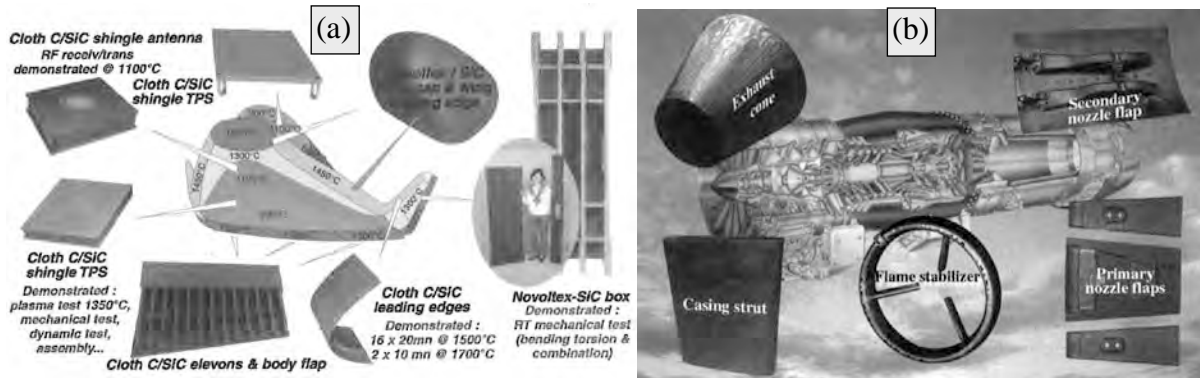


Figure I-1 : Exemples d'applications des CMC, navette spatiale Hermès (a) et moteur aéronautique (b) [Chr05].

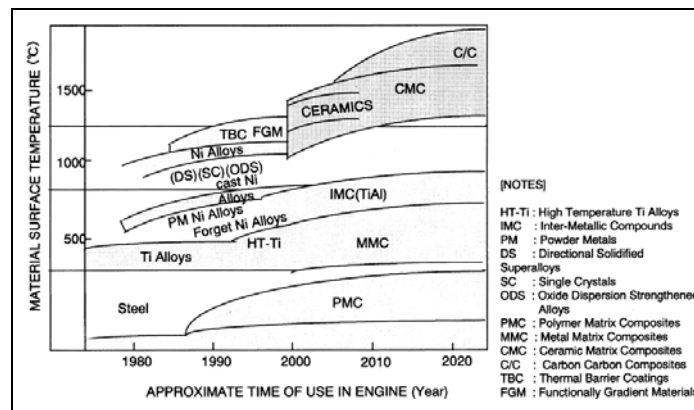


Figure I-2 : Tendances dans le développement des matériaux haute température pour les composants des turbines [Ohn99].

Le comportement mécanique des CMC est dit élastique-endommageable. Les modes d'endommagement et de rupture sont imposés par la structure même du matériau. La figure I-3 montre le comportement mécanique en traction cyclée d'un composite SiC/SiC [Pai04]. Trois domaines sont distingués sur cette figure. Le premier (a) correspond au domaine de déformation élastique du composite. Le second domaine (b) est non linéaire et correspond à l'endommagement de la matrice (multi-fissuration). Le troisième domaine (c) est à nouveau linéaire et correspond à la déformation élastique des fibres du renfort. Ces fibres ont un module de Young plus faible que celui de la matrice, ce qui explique que la pente de la zone a soit plus forte que celle de la zone c. Les fibres de renfort sont le dernier rempart à la rupture du composite.

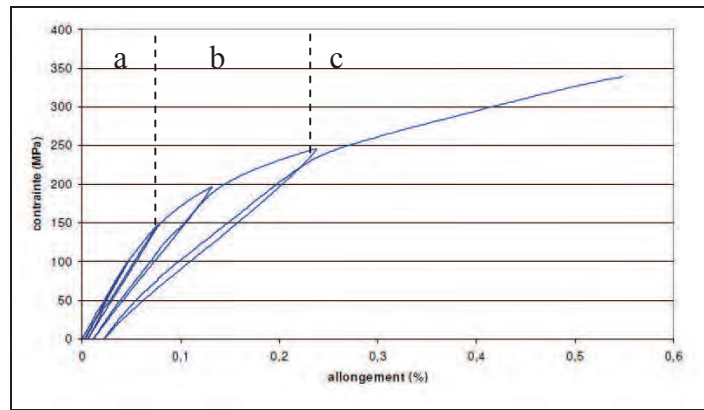


Figure I-3 : Comportement en traction d'un composite SiC/SiC à température ambiante : a) déformation élastique du composite, b) fissuration matricielle, c) déformation élastique du renfort fibreux [Pail04].

b) Les constituants des CMC SiC/SiC

Les composites SiC/SiC sont constitués de trois phases : les fibres base SiC, la matrice en SiC (multicouche ou non), et l'interphase. Ces trois constituants et leur évolution sont à présent décrits.

i. Les fibres base SiC

Les premières fibres SiC étaient fabriquées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un monofilament de carbone ou de tungstène (Textron, SCS-X). Elles ont été utilisées dans le domaine des composites à matrice métallique (CMM) mais n'ont pas connu de grand essor car leur trop grand diamètre ($> 50 \mu\text{m}$) empêchait leur tissage. Des fibres d'un diamètre inférieur à $15 \mu\text{m}$ devaient pour cela être synthétisées [Bod95] [Bun00]. Les premières fibres répondant à ces exigences furent développées dans les années 1970 par S. Yajima et al. [Yaj76] [Yaj78] et commercialisées par la société japonaise Nippon Carbon sous le nom de Nicalon dans les années 1980.

Ces fibres sont obtenues à partir d'un précurseur polymère filé, réticulé puis pyrolysé. Au fil des années, deux nouvelles générations de fibres sont apparues. La seconde répond à un changement dans la technologie de réticulation (bombardement électronique au lieu d'oxydation) pour accroître la stabilité thermique. La troisième génération répond à une modification de l'étape de pyrolyse, afin de produire des fibres quasi-stœchiométriques, résistantes au fluage et stables chimiquement. Deux sociétés japonaises produisent des fibres SiC : Nippon Carbon (fibres Nicalon) et UBE Industries (fibres Tyranno). La différence entre ces producteurs tient à l'ajout d'éléments métalliques dans les précurseurs des fibres Tyranno.

Les différentes fibres existantes, leur synthèse et leurs propriétés physicochimiques, microstructurales, mécaniques ou thermiques seront revues dans la partie suivante, qui leur est entièrement consacrée.

ii. L'interphase

Principe et rôle de l'interphase

L'interphase est un matériau situé entre les fibres et la matrice. Elle est responsable du comportement endommageable des CMC, en déviant les fissures matricielles en son sein avant qu'elles n'atteignent les fibres. L'interphase doit remplir les fonctions suivantes [Nas95] :

- assurer le transfert des charges entre les fibres et la matrice
- permettre la déviation des fissures matricielles (fusible mécanique)
- atténuer les surcontraintes locales d'origine thermique
- protéger le renfort des attaques environnementales (corrosion, oxydation)
- être compatible chimiquement avec les fibres et la matrices jusqu'aux températures maximales d'utilisation du composite.

L'interphase est un matériau complexe, car il doit réunir deux propriétés antagonistes : assurer le transfert des charges et dévier les fissures matricielles. Les interphases peuvent être faibles ou fortes (Figures I-4 et I-5). Si l'interphase est trop faible (mode d'interface adhésif), des décohésions importantes apparaissent entre les fibres et la matrice (Figure I-4.b), qui ne participe alors pas à la reprise des efforts (ce qui limite sa multifissuration). Le composite a alors une contrainte à rupture faible (Figure I-5.b). En revanche, si l'interface est forte (mode d'interface cohésif) les fissures sont déviées sur une faible longueur (peu de décohésion) (Figure I-4.a). L'effort est bien réparti entre les fibres et la matrice qui se multifisse (Figure I-5.a). Le composite possède une contrainte à rupture élevée [Lam05] [Pas97]. En revanche, une interphase trop forte ne dévie plus les fissures, le composite est fragile.

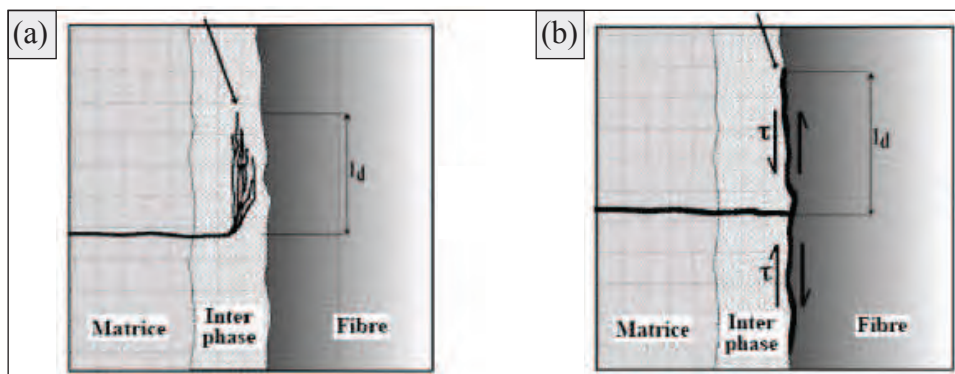


Figure I-4 : Propagation des fissures dans le cas d'une interphase forte (a) ou faible (b) [Lam05].

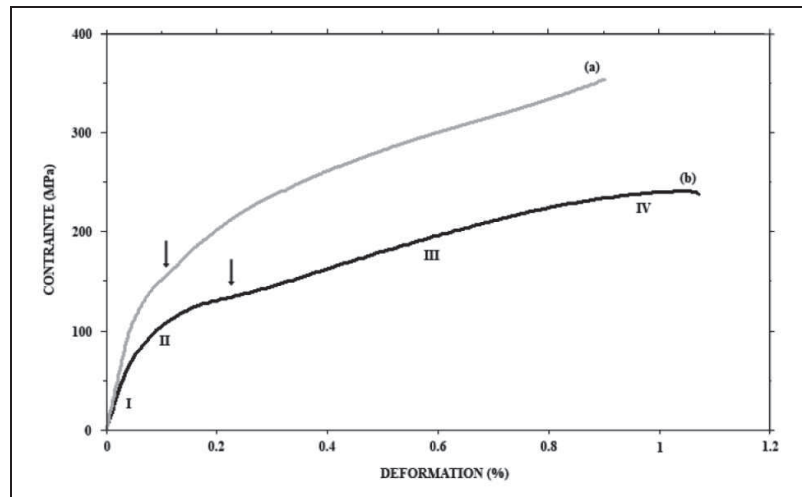


Figure I-5 : Comportement en traction uniaxiale de composites 2D-SiC/SiC possédant une interphase forte (a) ou faible (b) [Lam05].

Les matériaux utilisés dans l'interphase

Dans les composites SiC/SiC, le pyrocarbone et le nitrure de bore sont les matériaux les plus utilisés. Le pyrocarbone (ou PyC) a une structure lamellaire moins organisée que le graphite. Les feuillets sont disposés parallèlement à la surface de la fibre ; les liaisons faibles inter-feuillets (type Van-der Waals) sont propices à la déviation des fissures (rupture en mode cohésif). Le pyrocarbone est déposé à la surface des fibres par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) par craquage d'hydrocarbures gazeux (méthane, propane...). Différentes textures de pyrocarbone peuvent être obtenues [Bou02] avec une forte influence sur le comportement mécanique [Nas92]. Le pyrocarbone est compatible chimiquement avec les fibres et la matrice. Son principal inconvénient, identique à celui des composites C/C, est sa faible température d'oxydation (dès 450°C). La tenue à l'oxydation du pyrocarbone peut être améliorée en le dopant au bore. Ce dopage permet également une meilleure déviation des fissures [Jac95].

Le nitrure de bore (BN) de structure hexagonale est similaire au pyrocarbone, seulement sa tenue mécanique est plus faible [Pas97] ce qui lui confère un mode d'endommagement adhésif [Reb00]. Le nitrure de bore s'oxyde à plus haute température (600°C) et se transforme, par oxydation, en B_2O_3 qui demeure sous forme condensée jusqu'à 950°C en atmosphère sèche [Pod76] [Cof95].

Le B_2O_3 est un formateur de réseau du verre constitué d'unités BO_3 (structure triangulaire plane) qui possède une faible viscosité et s'écoule sur les fibres et dans les fissures dès 470°C. Ce verre est perméable à l'oxygène (Figure I-6.a) et dissout la silice passivante, ce qui entraîne une accélération des cinétiques d'oxydation des fibres (Figure I-7.b) [Boy05] [Gar07] et une diminution rapide de leur section [Ogb98] [Que05] [Laf09]. En présence d'humidité, B_2O_3 se volatilise à partir de 600°C sous forme de $H_xB_yO_z$, ce qui limite son intérêt par rapport au PyC.

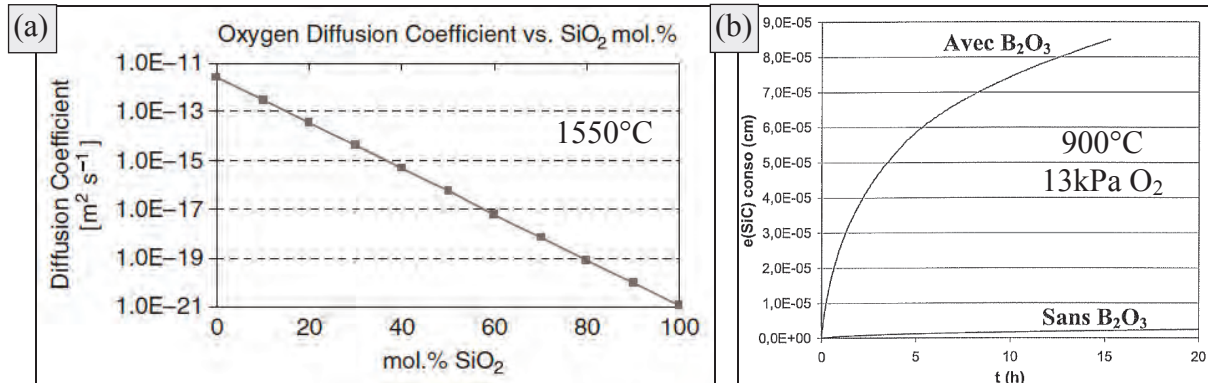


Figure I-6 : Coefficient de diffusion de l'oxygène dans un verre $x\text{SiO}_2.y\text{B}_2\text{O}_3$ (a) [Kar08a] et cinétique d'oxydation de fibres Hi-Ni en présence d'un verre borosilicaté [Gar07].

Les deux interphases utilisées dans les CMC SiC/SiC remplissent leur rôle de fusible mécanique. En revanche, en atmosphère oxydante ou corrosive à haute température, elles sont rapidement éliminées. Il n'y a alors plus de cohésion ni de report de charge entre les fibres et la matrice, ce qui entraîne une dégradation des propriétés mécaniques du composite.

D'autres moyens de déviation des fissures existent, tel que des matrices ou des interphases poreuses dans le cas des CMC oxyde/oxyde [Ker02a]. La monazite (LaPO_4 , CePO_4 ...) est également étudiée sur les oxydes [Bo00] [Kel03] [Ker02a] ou le SiC [Boa06] [Mog06]. R. J. Kerans et al. ont étudié d'autres matériaux pouvant jouer le rôle de fusible mécanique qui ne seront pas cités [Ker02a].

Les interphases multicouches

Les interphases décrites précédemment ne permettent pas de donner une durée de vie suffisante au composite. Pour pallier le problème d'élimination active des interphases sous l'effet de l'environnement, des systèmes multicouches ont été mis au point dans les années 1990. Le principe est simple : il s'agit de séquencer les étapes de dépôt d'interphase et de matrice. L'interphase n'est ainsi plus limitée à l'interface fibre matrice. Le nombre de couches, leur épaisseur et leur séquençage sont ici les paramètres influençant.

Le séquençage $(\text{PyC}/\text{SiC})_n$ s'est avéré le plus performant. Il a donc été largement étudié. Ce séquençage permet de retarder la rupture du renfort fibreux et améliore la liaison fibre/matrice. Un total de 7 couches a été défini comme satisfaisant [Kim96a], mais la première d'entre elles demeure la plus importante [Dro95]. Ce type de séquençage permet d'améliorer la résistance à l'oxydation du composite, car les couches successives de SiC protègent les couches de PyC sous-jacentes de l'oxygène [Pas97]. Cette configuration multicouches sera prise en exemple pour identifier un nouveau matériau d'interphase durant ces travaux.

iii. La matrice

La matrice lie les fibres entre elles et les fixe dans l'orientation choisie lors du tissage. Elle les protège ainsi que l'interphase de l'environnement. Le carbure de silicium utilisé ici est une céramique réfractaire qui allie : fort module de Young, contrainte à rupture élevée, faible densité et inertie chimique exceptionnelle. De plus, un mécanisme d'auto-passivation en conditions d'oxydation active améliore sa tenue à l'environnement. L'étape de dépôt de la matrice est appelée densification.

J. J. Berzelius est le premier chercheur à avoir étudié le SiC alors qu'il essayait de synthétiser du diamant en 1824 [Ber24]. La production de SiC industrielle remonte à la fin du 19^{ème} siècle avec le procédé Acheson du nom de son inventeur [Ach93]. Le carbure de silicium naturel ne fut découvert qu'en 1905 par H. Moissan dans une météorite en Arizona [Moi05].

Le carbure de silicium a depuis été largement étudié et des voies de synthèse en phase vapeur ont vu le jour. Il peut ainsi être déposé à la surface de substrats plans par CVD (dépôt chimique en phase vapeur) ou complexes par CVI (infiltration chimique en phase vapeur). Ce procédé, copié du dépôt de carbone, consiste à craquer à haute température (950-1000°C) et sous pression réduite d'hydrogène, des molécules de méthyltrichlorosilane (MTS : CH₃SiCl₃). Le SiC ainsi obtenu a une structure cubique à faces centrées (SiC-β) avec une croissance colonnaire (radiale par rapport aux fibres). Les propriétés mécaniques de la matrice SiC élaborée par CVI sont résumées au tableau I-1.

Module de Young (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Module de Weibull	C.E.T. (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Module de cisaillement (GPa)	auteur
400	228-339	4,5-4,9	4,3	180	[Lam93]
	-	5,7	4,6	146	[Bod95]
400	124-266	5,5	4,6	170	[Heu96]

Tableau I-1 : Propriétés mécaniques de la matrice SiC déposée par CVI à température ambiante. (C.E.T. = coefficient d'expansion thermique).

La matrice SiC, en conditions d'utilisation, est soumise à des contraintes thermomécaniques qui conduisent à sa fissuration. L'oxygène peut alors se propager au sein de ces fissures jusqu'à l'interphase et aux fibres. Lorsque la température est suffisamment élevée (>1100°C), d'une part l'oxydation du SiC consomme l'oxygène avant qu'il n'atteigne les fibres [Lam92], et d'autre part la silice rebouche la fissure par expansion volumique (Figure I-7). Ce mécanisme n'est plus efficace pour des températures inférieures car les cinétiques d'oxydation deviennent trop lentes [Lam01]. Les fibres et l'interphase ne sont alors plus protégées et le composite montre une durée de vie limitée.

C'est pour pallier ce problème que le bore a été ajouté à la matrice dans les années 1990 sous forme d'un séquençage $(\text{SiC}/\text{B}_4\text{C})_n$. Le B_4C est synthétisé à partir du trichlorure de bore et d'hydrocarbures sous pression partielle réductrice. Il présente deux intérêts : l'oxydation du B_4C (dès 400°C) consomme une partie de l'oxygène pour donner du B_2O_3 qui est suffisamment fluide pour s'insérer dans les fissures et les colmater entre 500 et 800°C (Figure I-7). Entre 800 et 1100°C , par dissolution de la silice, ce rôle de colmatage est joué par un verre borosilicaté $(x\text{SiO}_2.y\text{B}_2\text{O}_3)$ (Figure I-7). Ce phénomène d'obstruction des fissures matricielles par une phase vitreuse est appelé *auto-cicatrisation*. La nature séquencée de cette matrice permet (i) de dévier les fissures aux interfaces $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}$, ce qui absorbe l'énergie de la fissure et ralentit leur propagation et (ii) d'allonger le chemin d'accès des espèces oxydantes ou corrosives jusqu'aux fibres.

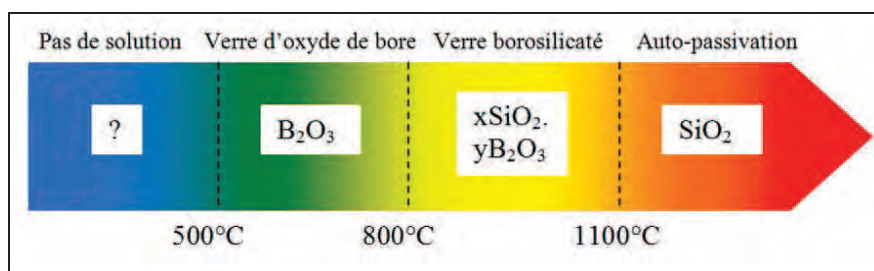


Figure I-7 : Résumé des mécanismes de protection des fibres vis-à-vis de l'environnement.

Un gain sur la durée de vie du composite d'un facteur 100 est atteint par cette méthode entre 700 et 1200°C [Lam99] [Cav09]. Cependant ce mécanisme n'est efficace qu'au dessus de 500°C . Pour des températures plus basses, l'interphase et les fibres ne sont plus protégées de l'environnement : les gaz corrosifs s'infiltrent par les fissures matricielles. Elles sont ainsi dégradées ce qui conduit à des durées de vie des composites plus faibles à 450°C qu'à 650°C par exemple. Depuis le milieu des années 2000, des recherches sont menées pour résoudre ce problème ($T < 500^\circ\text{C}$). Cette thèse s'inscrit dans cette volonté de produire des CMC viables aux basses températures, domaine acquis pour l'instant aux alliages métalliques.

Conclusions

Les composites à matrice céramique sont formés de trois constituants : le renfort, l'interphase et la matrice. Dans le cadre de ces travaux, les fibres et la matrice sont à base de SiC et l'interphase en pyrocarbone. Le rôle de cette dernière est d'assurer le transfert des efforts de la matrice sur les fibres pour conférer un comportement élastique endommageable au composite. L'évolution de la matrice a conduit à des systèmes multicouches, tels que les $(\text{PyC}/\text{SiC})_n$, permettant d'améliorer la durée de vie des composites. Un autre système donnant des résultats probants est l'alternance $(\text{SiC}/\text{B}_4\text{C})_n$, formant une matrice dite autocicatrisante. Lors de l'oxydation de la phase borée, un verre visqueux se forme et s'écoule dans les fissures matricielles pour les reboucher aux températures supérieures à 500°C . Concernant les fibres de SiC , elles se séparent en trois générations selon les procédés de réticulation ou de pyrolyse. Elles sont à présent revues en détail.

2. Les fibres de carbure de silicium

L'un des objectifs de ce travail est de mieux comprendre l'influence de certains paramètres des fibres sur leur réactivité chimique ou leur durée de vie. Afin de réaliser un tel travail, une base de données conséquente doit être construite sur des fibres couvrant de larges gammes de compositions, de propriétés mécaniques.... C'est pourquoi il s'est étendu à toutes les fibres SiC rapportées dans la littérature, soit plus d'une quinzaine. Cette partie présente chacune de ces fibres, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques, microstructurales et thermomécaniques. Un travail de corrélation entre ces propriétés est également proposé en synthèse de cette recherche bibliographique exhaustive.

a) Présentation et synthèse des fibres SiC

Le procédé de production des fibres SiC de Nippon Carbon comporte trois étapes. La première est le filage du polycarbosilane (PCS) (masse moléculaire ≈ 1500) à environ 300°C sous atmosphère inerte qui aboutit à une fibre organométallique fusible. Cette fibre est ensuite rendue infusible par une étape de réticulation sous air à environ 180°C . La dernière étape est une pyrolyse à environ 1200°C sous atmosphère inerte. Le produit est une fibre dite céramique base SiC.

L'inconvénient de l'étape de réticulation sous air est l'introduction d'une quantité non négligeable d'oxygène dans les fibres ($> 10\%$ at.). Cet oxygène se retrouve dans une phase d'oxycarbure de silicium SiO_xC_y instable thermiquement [Mah84]. Les fibres sont également constituées de grains de SiC- β (entre 1 et 2nm pour les fibres Nicalon) et d'un excès de carbone [Laf89] [LeC93] [Cho95]. Ces phases seront reprises plus en détail par la suite.

Afin d'augmenter la stabilité thermique des fibres, les recherches ont été axées sur la diminution du taux d'oxygène (donc de la quantité de phase oxycarbure de silicium). Ces travaux ont abouti à la commercialisation des fibres de seconde génération (Hi-Nicalon) ayant un taux d'oxygène de 0,5% atomique. Ce gain est la conséquence d'un changement technologique dans l'étape de réticulation du PCS, puisqu'il s'effectue alors par bombardement électronique [Ish94]. Ces fibres ont des grains de SiC plus gros (5 nm en moyenne) et un excès de carbone plus important [Bod95] [Bun06]. Ce carbone et la présence de grains de SiC nanométriques rend cependant la fibre Hi-Nicalon sensible à l'oxydation et au fluage.

Les fibres de troisième génération ont enfin été développées pour améliorer la résistance au fluage et être stables jusqu'à 1400°C [Tak98]. Ces fibres, quasi stœchiométriques (Hi-Ni-S), ont des tailles de cristallites de l'ordre de 50 nm [Nod01]. Elles sont, tout comme les fibres de seconde génération, réticulées par bombardement électronique. L'innovation apportée ici est une pyrolyse en condition décarburante sous atmosphère d'hydrogène à 1600°C [Ich00].

Le second producteur mondial de fibres en carbure de silicium est UBE Industries (Japon). Il propose également une large gamme de fibres (nommées Tyranno) de première (type S, Lox-M ZMI[†] et ZM, AM[♦]), seconde (Lox-E, ZE[♦]) ou de troisième génération (SA3[†]) (commercialisées[†] ou non[♦]). Le procédé de synthèse des premières et secondes générations est identique aux fibres Nicalon. La distinction vient de la présence d'une faible proportion d'éléments métalliques (Ti, Zr ou Al) introduits dans le précurseur PCS. Trois nouveaux types de précurseurs sont ainsi disponibles : le polytitanocarbosilane (PTC = PCS + alcoxyde de titane), le polyzirconocarbosilane (PZC = PCS + acétyle acétate de zirconium) et le polyaluminocarbosilane (PAC = PCS + acétyle acétate d'aluminium).

L'introduction du titane dans les premières fibres Tyranno (type S, Lox-M, Lox-E) visait à inhiber la croissance du SiC et augmenter la résistance des fibres à l'oxydation par formation de liaisons Ti-C [Hoc97]. Cependant, le précurseur PTC contient lui-même de l'oxygène, ce qui empêche, malgré la réticulation par bombardement électronique, de synthétiser une fibre dépourvue d'oxygène [Bun05]. Le PTC a alors été remplacé par le PZC, amenant trois nouvelles fibres : ZMI, ZM et ZE. Le PZC contient également de l'oxygène, mais en quantité moindre. Les fibres de seconde génération passent ainsi de 6% (Lox-E) à 1,7% at. (ZE) d'oxygène [Kum97]. Ces fibres présentent un meilleur comportement au fluage, une stabilité chimique et une résistance aux environnements corrosifs accrus [Kum98] [Bun05].

Enfin, la production de fibres de troisième génération (SA) se fait par pyrolyse en atmosphère décarbonante d'une fibre de première génération : la Tyranno AM. De l'aluminium aide au frittage des grains SiC qui sont compris entre 100 et 300 nm [Ber98a] [Bun05]. A la différence des fibres Hi-Ni-S, la fibre SA3 n'est donc pas réticulée par bombardement électronique.

La nomenclature utilisée par UBE Industries est donnée à la figure I-8. A titre d'exemple, la fibre ZMI est une fibre issue du PZC réticulé sous air contenant 9% massique d'oxygène. La fibre type-S est une exception : première génération, PTC réticulé sous air avec 19% m. d'oxygène (S = 19), elle devrait s'appeler Lox-MS ou TMS. La nomenclature TS sera dorénavant utilisée.

S.....	troisième génération
Lox, T.....	précurseur PTC
Z.....	précurseur PZC
A.....	précurseur PAC
X.....	ajout de sol-gel au précurseur
M.....	réticulation sous air
E.....	réticulation par bombardement électronique
A...Z....%	m. d'oxygène suivant la position de la lettre dans l'alphabet

Figure I-8 : Nomenclature des fibres Tyranno.

Une autre fibre de troisième génération a été réalisée : la fibre Sylramic produite par Dow-Corning. Le procédé d'élaboration est identique à celui de la Tyranno SA avec le bore comme ajout de frittage [Pro75]. Cette fibre contient également du titane, venant certainement de la fibre d'origine (Lox-M), et de l'azote [Jon00]. Le schéma de la figure I-9 résume les procédés d'élaboration ainsi que les fibres produites par ces différentes voies.

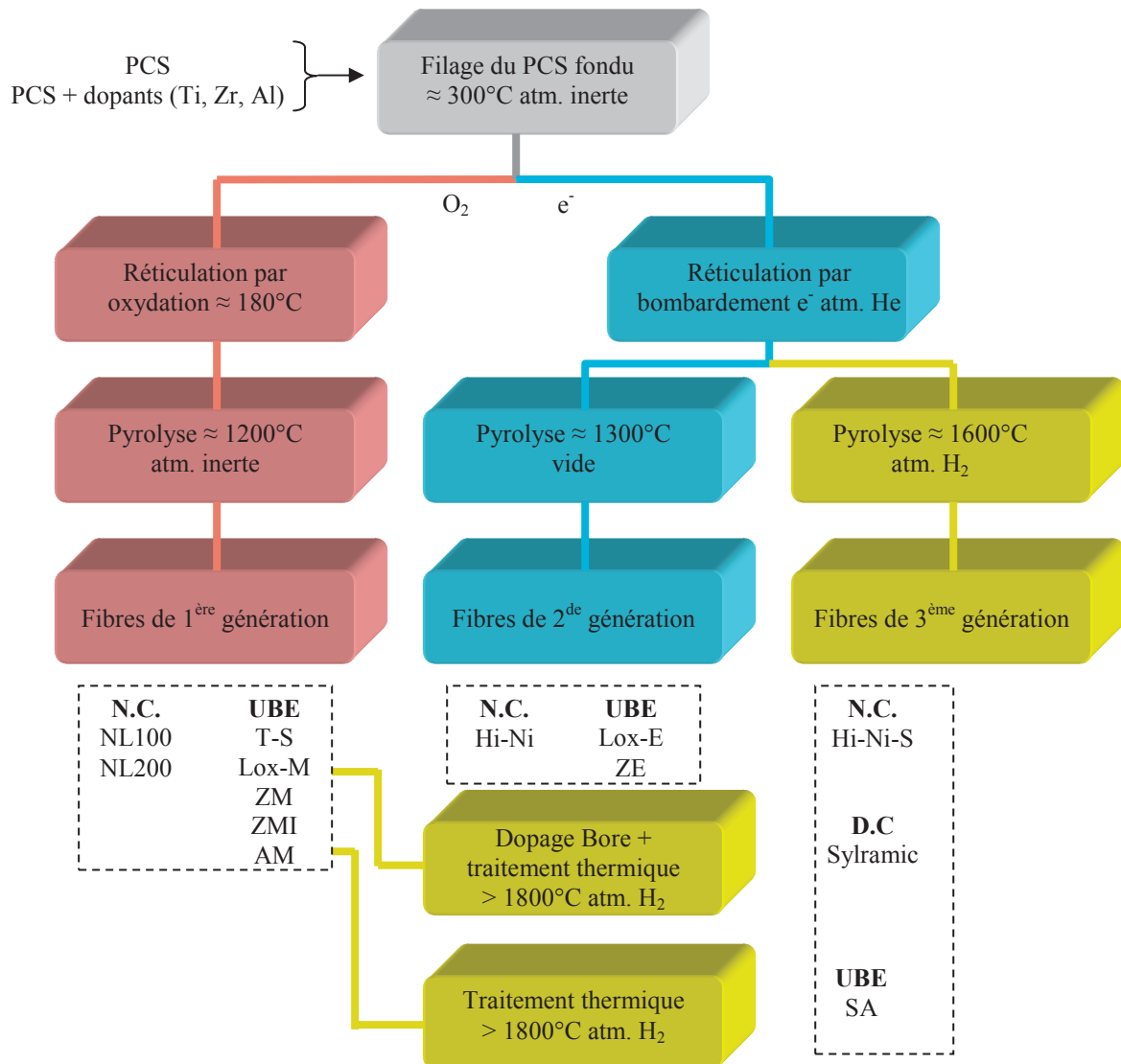


Figure I-9 : Procédés d'élaboration des principales fibres SiC (N.C. = Nippon Carbon, D. C. = Dow-Corning).

Le développement des fibres de SiC se poursuit encore. Nous pouvons citer l'exemple de la fibre Tyranno ZX contenant du zircon ($ZrSiO_4$) [Kum00a] [Kum00b]. Une autre fibre contenant de l'alumine (Al_2O_3) a également été synthétisée : la Tyranno SX [Kum01]. Cette fibre présente des tailles de cristallites plus petites et de meilleures propriétés mécaniques que la SA. Ces deux fibres sont obtenues en ajoutant une faible quantité de sol-gel au précurseur. Enfin, une fibre produite en Chine contient environ 2% at. de fer ce qui lui confère une meilleure conductivité électrique et des propriétés électromagnétiques [Che07].

b) Propriétés physico-chimiques et microstructurales

Cette sous-partie a pour objectif de présenter les fibres de manière plus approfondie et de donner certaines de leurs propriétés référencées dans la littérature ou mesurées lors de ce travail.

i. Fibres de première génération (Si-C-O)

Les fibres de première génération sont réticulées sous air. Cette réticulation se fait par oxydation des liaisons Si-H du précurseur et formation d'un pont oxygène (Figure I-10.a). Dans les fibres produites par la société UBE Industries les groupements méthyles du précurseur sont partiellement remplacés par des groupements organométalliques (Ti, Zr ou Al). La quantité d'oxygène nécessaire à la réticulation est ainsi fortement diminuée (Nicalon 12%, ZMI 9% at. O). Ces nouveaux précurseurs sont utilisés avec une masse moléculaire plus grande ce qui améliore leur filabilité [Bun06]. Ceci permet notamment de produire les fibres par bobinage classique, tandis que les fibres Nicalon crues, très fragiles, sont entraînées par un système de soufflage. Ces deux méthodes de synthèse influent sur la régularité et la dispersion des diamètres : les fibres Tyranno sont bien cylindriques et peu dispersées.

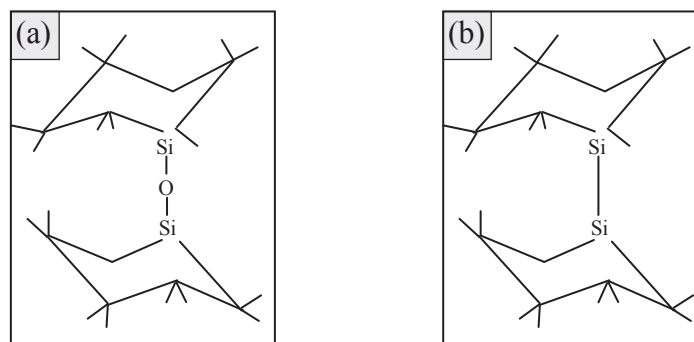


Figure I-10 : Réticulation de deux monomères du PCS par oxydation (a) ou par bombardement électronique (b) [Bun06].

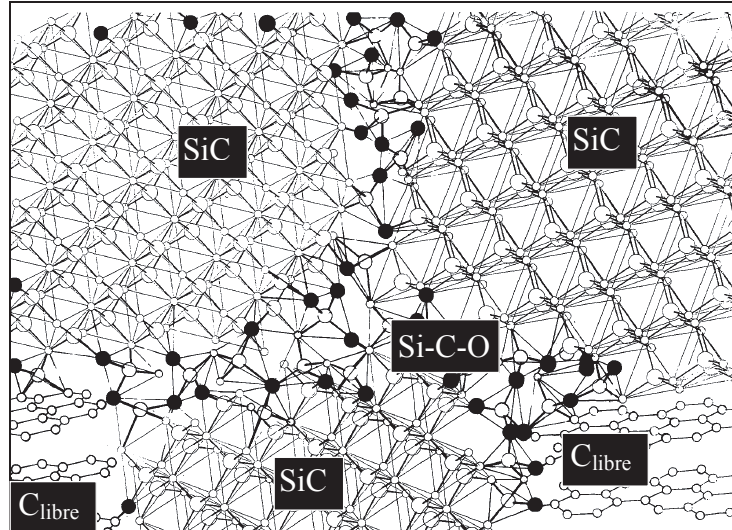


Figure I-11 : Modèle de la structure d'une fibre Nicalon [Laf89].

Comme dit précédemment, les fibres de première génération sont un assemblage de trois phases (Figure I-11) [Laf89] :

- cristallites de SiC-β d'une taille moyenne comprise entre 1 et 2,5 nanomètres selon la fibre
- oxycarbure de silicium ($\text{SiO}_x\text{C}_{(1-x/2)}$) amorphe, nommé Si-C-O pour la suite
- carbone libre formant les unités structurales de base (USB) constituées de petits empilements de 2 ou 3 feuillets graphitiques d'environ 2 nanomètres de longueur supposés saturés en hydrogène [LeC93]. Sa quantité est calculée d'après l'équation I-1.

$$\%C_{\text{libre}} = \%C - \%Si + \frac{\%O}{2} \quad \text{eq. I-1}$$

Des images en haute résolution obtenues en microscopie électronique à transmission sur les fibres de première génération mettent en évidence la présence des grains de SiC et des USB (Figure I-10.a-d). Le carbone libre est disposé de manière aléatoire au sein des fibres. L'oxycarbure de silicium étant amorphe, il ne peut être identifié par cette méthode [Puy12].

G. Puyoo a réalisé une étude par résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{29}Si sur certaines fibres de première génération. Cette méthode de caractérisation permet de connaître l'environnement chimique du silicium des fibres. Les résultats obtenus sont regroupés au tableau I-2 et montrent que la phase Si-C-O est constituée majoritairement de silicium lié à la fois au carbone et à l'oxygène. Une proportion non négligeable de SiO_4 est également détectée [Puy12]. Cette méthode d'analyse permet, en outre, de quantifier la proportion d'environnement SiC_4 , correspondant aux grains de SiC. Il apparaît que les fibres TS et NL101 ont les proportions de SiC les plus faibles. Ces fibres ont également les taux d'oxygène les plus élevés (Tableau I-4).

Env. Chim. Si (%)	SiC ₄	SiC ₃ O ₁	SiC ₂ O ₂	SiC ₁ O ₃	SiO ₄
NL101	50	7,0	18	12	14
NL207	72	2,4	9,0	8,9	7,9
TS	39	4,5	24	19	13
Lox-M	75	1,2	10	8,8	4,2
ZMI	78	3,2	9,6	6,1	3,2
AM	61	3,1	16	9,2	11

Tableau I-2 : Environnement chimique du silicium au sein des fibres déterminé par RMN du ²⁹Si [Puy12].

Remarque : les fibres seront, dans ce mémoire regroupées par hétéroélément (Ti, Zr, Al) et, au sein de ces groupes, par ordre chronologique d'apparition ou par ordre générationnel.

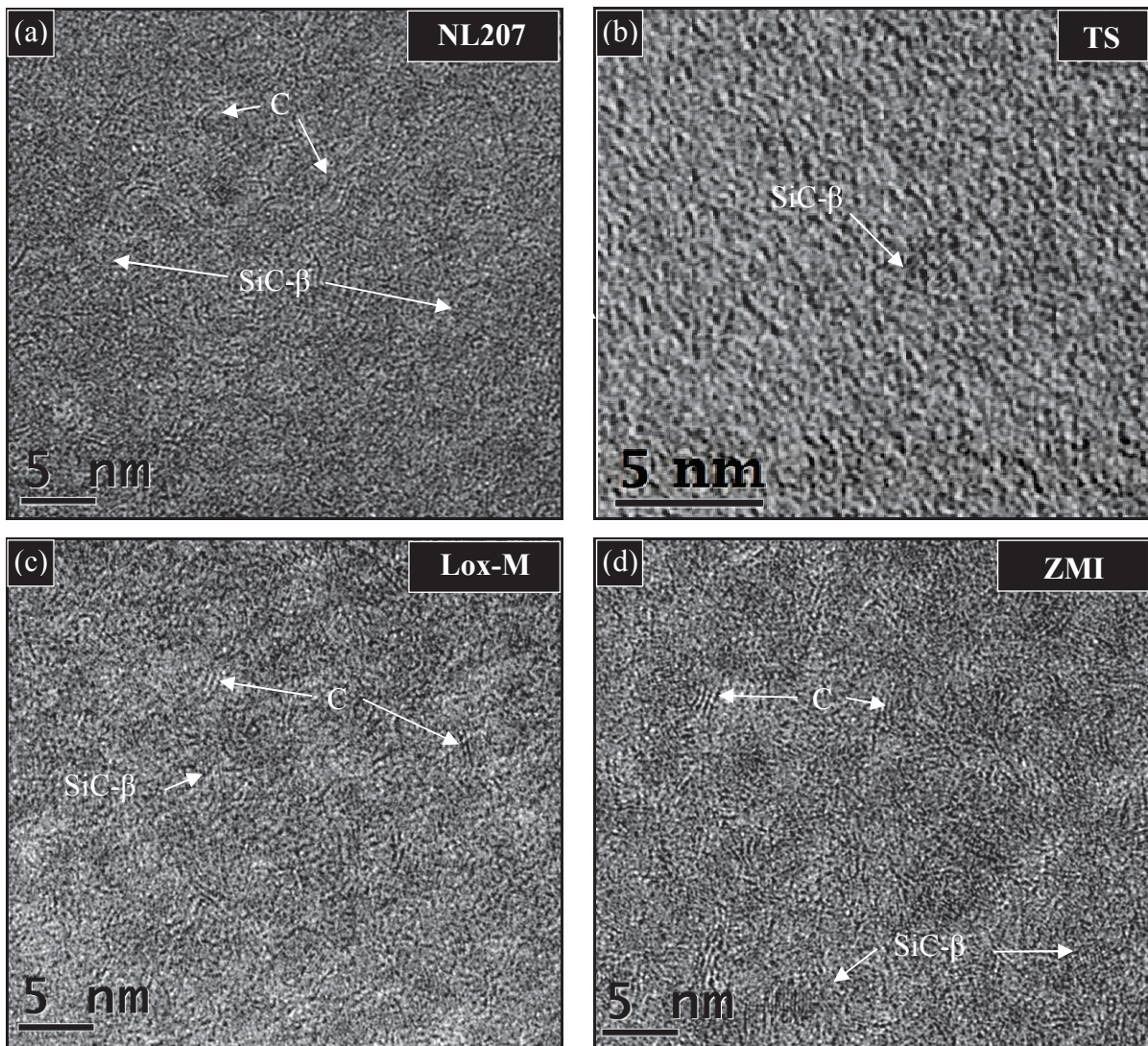


Figure I-12 : Images en microscopie électronique à transmission (MET) d'une fibre NL207 (a) TS (b), Lox-M (c), et ZMI (d) [Puy12].

Les hétéroéléments métalliques, introduits dans le précurseur des fibres, sont supposés intégrés à la phase amorphe d'oxycarbure de silicium. En effet, les analyses par diffraction des rayons X ne révèlent pas de cristallites comportant ces éléments [Shi99a] [Suz02]. Cette hypothèse revêt un intérêt tout particulier pour ces travaux, puisque cela signifie qu'un éventuel rôle des hétéroéléments dans la réactivité chimique des fibres aura pour origine la phase Si-C-O.

ii. Fibres de seconde génération (Si-C-(O))

Les fibres de seconde génération ont été développées pour accroître la stabilité thermique. Elles sont réticulées par rupture des liaisons Si-H ou C-H par bombardement électronique (Figure I-10.b) [Sug95] [Bun06]. Elles ont ainsi un taux d'oxygène très faible (Nicalon 13%, Hi-Nicalon 0,6% at. O), mais leur réticulation n'élimine pas le carbone excédentaire du PCS, qui se retrouve en fort excès. L'absence de la phase d'oxycarbure de silicium entraîne une croissance plus grande des grains de SiC (2-5nm) (Tableau I-4). La taille de ces cristallites demeure toutefois faible, ce qui pourrait s'expliquer par un effet de cage du carbone libre [Bun06].

Les fibres Tyranno de seconde génération, contiennent une proportion non négligeable d'oxygène, venant des précurseurs organométalliques. De ce fait, la fibre Lox-E présente un comportement thermique proche de son équivalent de première génération : la Lox-M. L'échec de l'essor de la fibre Lox-E a donné naissance à un nouveau précurseur, dopé avec des organométalliques de zirconium. La fibre ZE ne contient ainsi plus que 1,7% atomique d'oxygène, ce qui est toutefois supérieure à son équivalent Hi-Nicalon produite, elle, sans ajout d'organométalliques [Kum97] [Ber98a]. Dans les fibres de seconde génération, les éléments métalliques se retrouvent sous forme cristallisée (TiC ou ZrO₂) [Ber98a]. Leur présence dans la phase d'oxycarbure n'est cependant pas exclue.

iii. Fibres de troisième génération (Si-C)

Le carbone libre des fibres de seconde génération joue un rôle lubrificateur aux joints de grains, ce qui leur confère un mauvais comportement en fluage. En conditions oxydantes, ce carbone libre est également responsable de leur endommagement [Tak98] [Ish98]. Les fibres de troisième génération ont été développées afin de palier ces deux problèmes liés au carbone libre. Des traitements d'élimination du carbone libre sous atmosphère d'hydrogène à plus de 1500°C ont ainsi été mis en place [Don01] [Bun05].

UBE Industries et Dow Corning ont abandonné l'étape de réticulation par bombardement électronique et se sont focalisés sur l'élimination de l'oxycarbure de silicium (1700°C) et le frittage des grains de SiC (1800°C). Des agents de frittage reconnus ont alors été ajoutés aux fibres : l'aluminium ou le bore [Pro75] [Boc79] [Tan85]. Cette nouvelle étape de décarbonation n'est que partiellement réalisée, afin d'éviter la croissance excessive des grains de SiC. Un gradient radial du taux de carbone est ainsi observé [Don01]. Le carbone libre serait présent aux points triples dans ces fibres [Ber98a].

iv. Propriétés des fibres

Les compositions chimiques, les propriétés physiques et microstructurales des fibres des trois générations sont regroupées au tableau I-4, les références bibliographiques sont, quant à elles, résumées au tableau I-3. Les fibres Nicalon présentent un diamètre de 14 μm contre 11 ou 8,5 μm pour les fibres Tyranno. L'ensemble des fibres présenté balaye une large gamme de composition, de tailles de grains de SiC ou de conductivité électrique. Ces données, malgré des auteurs et des lots de fibres différents, sont proches. Certaines différences, notamment sur les tailles de cristallites, peuvent avoir pour origine les techniques utilisées ou des méthodes d'exploitation. Les données utilisées pour la suite de ces travaux seront celles issues des travaux de G. Puyoo [Puy12] ou de ce mémoire [Maz11] [Sar11].

n°	Ref.	n°	Ref.	n°	Ref.	n°	Ref.	n°	Ref.
1	[Ban98]	8	[Bun02]	15	[Gre97]	22	[Kum98]	30	[Sim84b]
2	[Ber98a]	9	[Bun05]	16	[Hoc97]	23	[Kum00a]	31	[Tak96]
3	[Bod95]	10	[Bun06]	17	[Ish87]	24	[Kut02]	32	[Ube]
4	[Bri09]	11	[LeC93]	18	[Ish94]	25	[Lip95]	33	[Zhe06]
5	[Bud01]	12	[Don01]	19	[Jon00]	26	[Maz11]	34	[Has00]
6	[Bun99]	13	[Gog95]	20	[Ker68]	27	[Nod01]	35	[Sau04]
7	[Bun00]	14	[Gou01]	21	[Kum97]	28	[Pie96]	36	[Cho98]
						29	[Puy12]	37	[Sar11]

Tableau I-3 : Références bibliographiques des propriétés physicochimiques et structurales des fibres (Tableau I-4) ([Maz11] = ce travail).

Chapitre I : Synthèse bibliographique
2. Les fibres de carbure de silicium

Fibre	Diamètre (µm)	Fibres / fil	Rét.	T _{pyrolyse} (°C)	Si	C	O	Hétéroélément	Composition (%at.)	C _{libre} (%at.)	<SiC> (nm)	α x 10 ⁻⁶ (K ⁻¹)	σ (S.m ⁻¹)	Densité (g.cm ⁻³)
NL101	15 ³⁰	500	ox	1200	36,4	46,8	16,7	- ²⁹		18,8 ²⁹	1,2 ²⁹	3,1 ¹⁷	0,02 ³⁷	2,57 ²⁶
NL102	15 ³⁰	500	ox	1200	41,1	43,3	15,6	- ¹⁰		10,0 ¹⁰	1,1 ³⁰			2,61 ²⁶
NL207	14 ⁷	500	ox	>1200 ^{3,6,10,14}	33,9	48,8	17,3	- ²⁹		23,6 ²⁹	1,7 ³⁰	3,1 ¹⁷		
					35,0	51,4	13,6	- ¹⁰		23,3 ¹⁰				
					38,6	48,6	12,8	- ²⁹		16,4 ²⁹	1,9 ²⁹	3,2 ^{10,18}	0,006 ³⁷	2,55 ^{6,9,10,18,21}
					37,4	49	13,6	- ^{6,10}		18,4 ^{6,10}	~2 ^{6,7,9}		0,1-0,01 ^{18,34,36}	2,58 ²⁶
										1,6 ¹¹		0,005 ²¹		
Hi-Ni	14 ³	500	e ⁻	1300 ^{10,15}	41,9	57,2	0,9	- ²⁶		15,8 ²⁶	5 ^{3,9,9,16}	3,5 ^{11,10}	23 ³⁷	2,74 ^{1,2,6,7,9,10}
	12 ¹⁰			1500 ⁸	39	60,4	0,6	3 ^{9,10}		21,7 ^{3,9,10}	4,5 ²		71 ^{1,31,34}	18
					41,6	57,8	0,6						80 ³⁶	
Hi-Ni-S	12 ³¹	500	e ⁻	>1500	48,2	50,8	1,0	- ²⁹		3,1 ²⁹	50 ^{8,9,27}		0,14 ³⁷	3,05 ^{9,10,12}
	13 ¹²				48,7	51,0	0,3	- ^{5,9,10,12,31}		2,6 ^{5,9,10}			1000 ^{31,34}	3,10 ^{5,27,31}
TS	11 ³²	800	ox		31,6	41,7	26,0	(Ti) 0,7 ²⁶		23,0 ²⁶			0,09 ³⁷	2,35 ^{26,32}
	8,5 ³²	1600			31,8	48,1	19,4	(Ti) 0,7 ²⁹		26,0 ²⁹	1,2 ²⁹		0,1 ¹³	
Lox-M	8,5 ³²	800	ox	1200 ^{10,15}	35,4	53,3	10,4	(Ti) 0,9 ²⁹		23,1 ²⁹	1,9 ²⁹	3,1 ^{10,13}	2,6 ³⁷	2,37 ^{6,7,9,16}
	11 ³²			1300 ⁸	35,8	49,0	14,4	0,8 ^{6,9,10,16}		20,4 ^{6,9,10}	1,7 ¹⁶		2,8 ⁴	2,48 ^{5,10,21,23,32}
					36,9	50,4	11,9	0,8 ²¹		19,5 ²¹	1,4 ²²		3,3 ²¹	
Lox-E	11 ¹⁰	800	e ⁻	1300 ^{8,14}	35,7	57,0	6,6	(Ti) 0,7 ^{6,10,16,21}		24,6 ^{6,10}	2 ^{2,6,16,27}		125 ²¹	2,39 ^{2,6,7,9,16}
				1200 ¹⁵	36,4	57,8	5,8	- ⁵		24,3 ⁵			40 ³⁶	2,55 ^{5,21}
ZMI	11 ³²	800	ox	1300	35,5	54,3	10,0	(Zr) 0,2 ²⁹		23,9 ²⁹	2,2 ²⁹	4,0 ^{23,32}	16 ³⁷	2,48 ^{6,22,26,32}
					37,3	53,7	8,8	0,2 ⁶		20,7 ⁶	2,0 ²²		50 ³⁴	
ZM	11 ¹⁰	800	ox	1300 ¹⁰	34,7	56,5	8,6	(Zr) 0,2 ²⁶		26,0 ²⁶	2,5 ²⁹		47 ³⁷	2,48 ^{9,10,21}
				1550 ²¹	37,7	53,4	8,7	0,2 ^{10,21}		20,5 ¹⁰	~2 ²¹		50 ²¹	
ZE	11 ¹⁰	800	e ⁻	1300 ¹⁰	36,3	61,9	1,7	(Zr) 0,1 ²⁶		26,4 ²⁶	3,5 ^{2,29}		380 ³⁷	2,55 ^{2,6,10,21}
				1580 ²¹	38,7	59,1	2,0	0,2 ^{9,10,21}		21,4 ^{6,10}	2,0 ²⁷		330 ^{21,34}	
ZX	11 ²³	800	ox	1500 ²³	37,0	53,7	9,1	(Zr) 0,2 ²³		21,2 ²³	~2 ²³			2,48 ²³
					34,8	52,9	12,1	0,2 ²³		24,1 ²³				2,42 ²³
AM	11 ²²	800	ox	1500 ²²	32,9	52,5	14,2	(Al) 0,4 ²⁹		26,7 ²⁹	2,2 ²⁹		0,15 ³⁷	2,42 ^{5,22}
	8,5	1600		1300 ³³	34,6	51,3	13,7	0,4 ^{5,22}		23,5 ^{5,22}	1,8 ²²		<0,01 ⁴	
SA3	10 ⁷	800 /	ox	AM+1700 +	47,8	52,4	0,3	(Al) 0,5 ^{5,9,10,12}		4,75 ^{5,9,10}	300 ⁹	4,5 ³²	80 ³⁷	3,02 ^{2,5,9}
	7,5 ³²	1600		>1800 ^{8,9,14,22}						>200 ^{2,8,27}			660 ³⁵	3,1 ^{10,32}
Sylramic	10 ¹⁰	800	ox	Lox-M+1600 ⁹ ou >1700 ^{10,14}	46,4	47	1,2	(Ti / B / N) 0,8 / 4,0 / 0,6 ^{9,10,12}		1,2 ^{9,10}	200 ⁹	5,4 ^{10,14}	100 ³⁵	3,05 ^{7,9,10,19}
SiC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60-90 ²⁵	5,3 ²⁵	10 ⁻⁴	3,2 ²⁴
β-SiC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,8 ²⁸	10 ⁻⁴ -10 ⁴ ²⁸	10 ⁻⁴	3,2 ²⁸

Tableau I-4 : Propriétés physicochimiques et structurales des fibres SiC de 1^{ère} 2^{ème} et 3^{ème} génération (correspondances références. cf. Tableau I-3).

Les fibres SiC contiennent également une proportion non négligeable d'hydrogène, compris entre 2 et 10 % atomique (Tableau I-5), provenant de leur précurseur organosilicé [Puy12]. Ces taux d'hydrogène sont supérieurs à ceux calculés par O. Greck et. al [Gre97]. Bien que peu étudié dans la littérature, cet hydrogène pourrait jouer un rôle important dans les propriétés chimiques des fibres telle que l'oxydation [Gre97] [Vir97].

Fibre	NL101	NL102	NL207	Hi-Ni	TS	Lox-M	ZMI	ZM	ZE	AM
%at. H	6,3	9,2	6,7	2,7	8,9	8,5	4,2	2,3	3,3	2,7

Tableau I-5 : Taux d'hydrogène des fibres déterminé par SIMS [Puy12].

Une autre donnée intéressante est l'organisation du carbone libre des fibres qui peut être caractérisée par spectroscopie Raman. Les raies des spectres Raman donnent trois informations : leur position indique le groupement chimique détecté, leur intensité indique la concentration de l'espèce et leur largeur caractérise le désordre structural. Dans le cas du carbone, deux bandes sont détectées : la bande G (1580 cm^{-1}), seule dans le graphique par exemple, et la bande D (1350 cm^{-1}), qui indique le désordre. Dans le cas des fibres SiC, la largeur de la bande D est intéressante du point de vue de l'organisation des USB (Unités Structurales de Base). A travers le calcul du rapport des intensités des bandes D et G, il est également possible de remonter à la taille des domaines de cohérence des USB (Tableau I-6) [Tui70] [Fer00]. Cette interprétation ne sera cependant pas reprise ici.

Fibre	Largeur bande D (cm^{-1})	ID/IG	Fibre	Largeur bande D (cm^{-1})	ID/IG
NL101	146 ¹	1,80 ¹	Lox-E	122 ¹ 142 ²	1,70 ¹
NL102	144 ¹	1,81 ¹	ZMI	114 ¹	1,76 ¹
NL207	148 ¹ 147 ²	1,82 ¹ 1,27 ²	ZM	110 ¹ 117 ²	1,77 ¹
Hi-Ni	84 ¹ 77 ²	2,34 ¹ 2,00 ²	ZE	88 ¹ 85 ²	2,17 ¹
Hi-Ni-S	45 ¹ 68 ²	4,07 ¹ 2,75 ²	AM	126 ¹	1,83 ¹
TS	148 ¹	1,87 ¹	SA3	65 ¹ 41 ²	1,96 ¹ 1,22 ²
Lox-M	134 ¹ 144 ²	1,57 ¹	Sylramic	62 ²	1,60 ²

Tableau I-6 : Résultats de l'analyse Raman des fibres SiC (1 = [Puy12], 2 = [Gou01]).

Ces données montrent clairement que le carbone des fibres de troisième génération est le plus organisé. Le carbone libre des fibres de première génération donne une largeur de bande D proche de 140 cm^{-1} pour toutes les fibres. Ce carbone semble toutefois mieux organisé dans les fibres ZMI et ZM et AM. Les fibres de seconde génération ont un carbone intermédiaire, hormis la Lox-E qui se rapproche des premières générations.

c) Relations entre les différents paramètres des fibres

A partir des données des tableaux I-4, I-6 et I-7 (propriétés mécaniques), il est possible de rechercher des corrélations entre les différentes propriétés des fibres. Six propriétés ont été choisies pour réaliser ce travail : le taux d'oxygène, le taux de carbone libre, la conductivité électrique, la largeur de la bande D en spectroscopie Raman et le module de Young. Le taux d'oxygène est relié à la proportion de phase d'oxycarbure de silicium au sein des fibres et la conductivité électrique à l'état de percolation du réseau carboné [Cho98a]. Le module de Young est, quant à lui, une donnée globale, pondérée par la proportion de chacune des phases présentes dans les fibres. Ce travail de corrélation est résumé sur les figures I-13 et I-14 qui identifient l'impact de la phase Si-C-O et du carbone libre respectivement. Ce travail combine les données de la littérature et celles mesurées dans ces travaux. Les premières sont indiquées par des croix, les secondes par des formes pleines.

Le taux d'oxygène semble corrélé de manière linéaire aux tailles des cristallites, à la conductivité électrique et au module de Young pour les fibres de première et seconde génération (hormis Hi-Ni) (Figure I-13). Cela signifie que la proportion de phase amorphe d'oxycarbure de silicium a une influence directe sur ces trois paramètres. Ces résultats semblent montrer qu'elle inhibe la croissance des grains de SiC durant la pyrolyse des fibres, qu'elle est isolante électrique et possède un module de Young plus faible que le SiC (cf. I-2.d). Dans le cas des fibres de troisième génération, en raison de l'absence de phase Si-C-O en leur sein, il n'est pas étonnant qu'elles se comportent différemment. La taille des grains de SiC et le module de Young de ces fibres augmentent fortement, tandis que leur conductivité électrique chute en absence de réseau carboné.

Dans le cas de la relation entre la taille des cristallites et le taux d'oxygène, certains points, entre 1 et 10 %at. O, ne sont pas alignés sur la droite. Ceci s'explique par des incohérences dans les données bibliographiques, certains auteurs attribuant arbitrairement à un grand nombre de fibres une taille de 2 nm aux cristallites de SiC.

Le taux de carbone libre des fibres ne semble relié ni au taux d'oxygène, ni à la taille des grains de SiC ou même à la conductivité électrique et la largeur de la bande D. Cela signifie que la quantité de carbone libre ne reflète pas son d'arrangement. En revanche, la conductivité électrique est reliée linéairement à la largeur de la bande D en deux zones distinctes : fibres isolantes ou fibres conductrices électriques. Concernant l'évolution du module de Young en fonction de cette largeur, les trois générations de fibre sont clairement identifiées, à l'exception de la Lox-E qui s'apparente aux premières générations. D'après la loi des mélanges, le taux de carbone libre influence le module de Young des fibres, comportement masqué par l'influence de la proportion volumique de SiC (cf. I-2.d). Il apparaît constant pour les fibres de première génération puis augmente progressivement lorsque la largeur de la bande D diminue (Figure I-14).

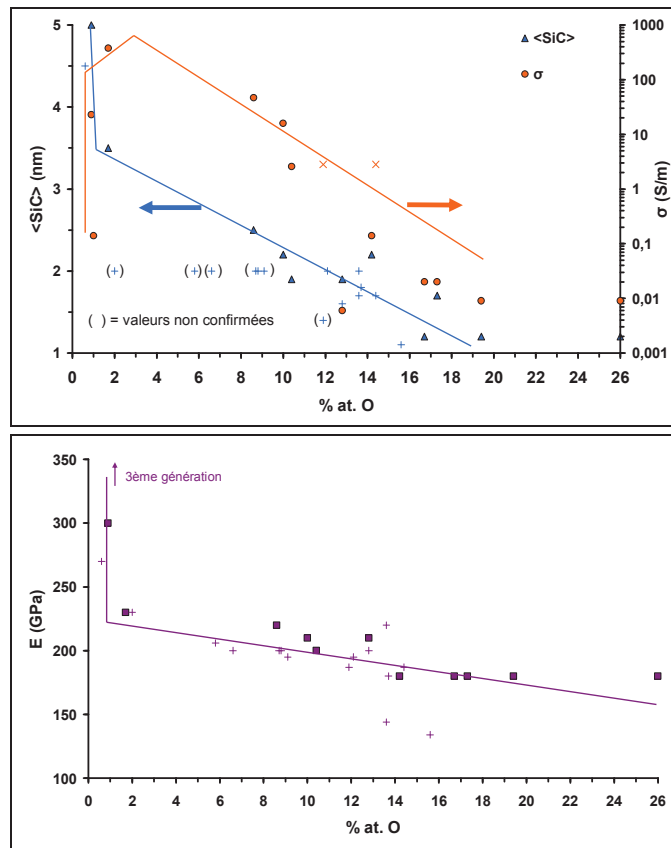


Figure I-13 : Correlations des propriétés des fibres SiC avec la phase amorphe Si-C-O.

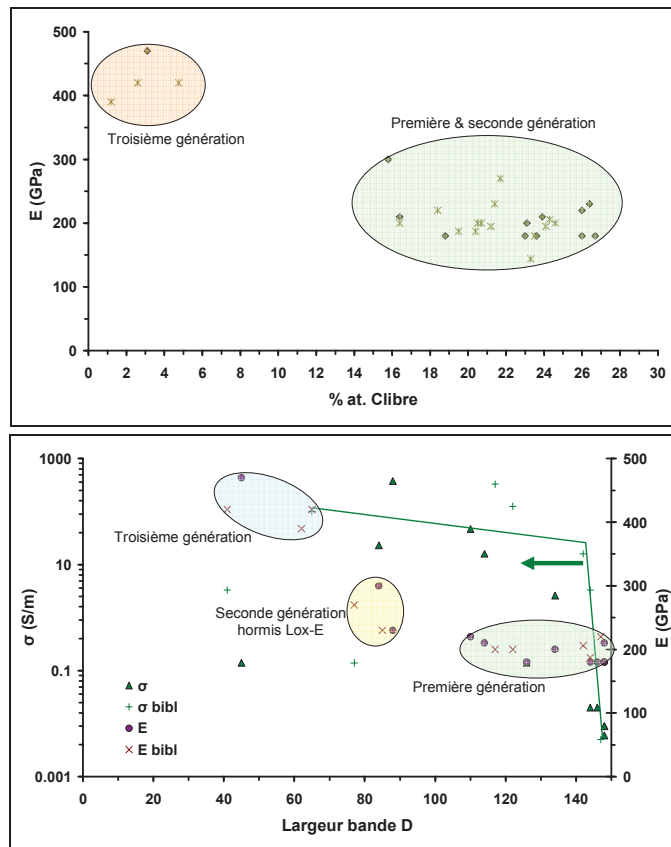


Figure I-14 : Corrélation des propriétés des fibres SiC avec leur réseau carboné.

Remarque : Les résultats de conductivité de la fibre AM sont discutables car un revêtement, potentiellement isolant, est observé à leur surface, ce qui peut entraîner des perturbations dans la mesure de cette grandeur.

Les propriétés des fibres sont donc corrélées entre elles, ce qui permet de simplifier l'interprétation. En effet, une grandeur reliée au taux d'oxygène par exemple, sera directement reliée à la taille des cristallites ou au module de Young. Les fibres ont donc des propriétés et des comportements cohérents les unes avec les autres, ce qui valide la démarche utilisée dans ce travail : comparer les fibres entre elles, d'un point de vue chimique ou autre.

Une attention particulière doit être portée aux fibres commerciales car elles sont susceptibles d'être utilisées dans les CMC. Elles sont au nombre de 4 : NL207, ZMI, Lox-M et TS. Une seule fibre de seconde génération est disponible, la Hi-Ni, tandis que deux de troisième génération sont à disposition : la Hi-Ni-S et la SA3.

d) Propriétés thermomécaniques

Les propriétés mécaniques des fibres conditionnent la rupture du composite, c'est pourquoi il est important de les caractériser à température ambiante, mais également dans les conditions d'utilisation ou de synthèse. Bien que les applications aéronautiques ici visées soient à des températures inférieures à 650°C, l'étape de densification, quant à elle, est réalisée vers 1000°C sur plusieurs dizaines d'heures. Le renfort fibreux choisi doit donc conserver ses propriétés mécaniques à ces températures. Les fibres de première génération sont tout particulièrement visées, puisqu'elles sont instables thermiquement.

i. Propriétés à température ambiante

Les propriétés mécaniques des fibres intègrent leur contrainte à rupture, leur déformation à rupture ainsi que leur module de Young (Tableau I-7). Le module de Young est une constante matériau qui dépend des forces des liaisons chimiques. La déformation et la contrainte à rupture dépendent, en revanche, de la population des défauts des fibres. Ces défauts peuvent être classés en deux familles : les défauts internes présents au cœur des fibres (pores ou hétérogénéités chimiques) ou les défauts de surface (entailles, particules, arrachements ...) (Annexe A-2). La seconde famille est souvent plus sévère, et conduit à des contraintes à rupture plus faibles [Mor05a]. Ces défauts sont formés durant la synthèse des fibres ou leur manipulation.

Les contraintes à rupture des matériaux fragiles, tels que les fibres SiC, sont naturellement dispersées. La caractérisation de cette dispersion a fait l'objet de nombreux travaux durant le XX^{ème} siècle. La loi de Weibull, émise en 1951, est la plus répandue. Elle se base sur le modèle du maillon faible : le défaut le plus critique du matériau, sur un volume donné, pilote sa rupture [Wei51]. Ce modèle est basé sur deux paramètres : le module de Weibull (m) et le facteur d'échelle (σ_0) (Equation I-2). Pour donner un ordre de grandeur, le module de Weibull d'un matériau métallique vaut environ 100 et 5 sur les céramiques ou les verres. Les paramètres de Weibull sont regroupés dans le tableau I-6 et repris en annexe A-2. La précision dans la détermination des paramètres de Weibull dépend bien entendu de l'échantillonnage (Annexe A-2).

$$P_i = 1 - e^{-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m} \quad \text{avec} \quad P_i = \frac{i-0,5}{N} \quad \text{eq. I-2}$$

avec N le nombre d'éprouvettes testées, V leur volume, P_i la probabilité de rupture au rang i (choix de cet estimateur d'après les résultats bibliographiques [Tru79] [Ber84] [Kha91]), V_0 un volume de référence (1 m^3), σ la contrainte à rupture, m et σ_0 les paramètres de Weibull. Le volume V de l'éprouvette (fils, fibre...) ne sera pas considéré dans ces travaux ($V/V_0 = 1$).

Une autre donnée mécanique importante est la ténacité des fibres SiC. Cette grandeur caractérise la capacité d'un matériau à résister à la propagation des fissures. Elle est calculée à partir des observations fractographiques, décrites à l'annexe A-2 et résumées dans le tableau I-7.

Les résultats montrent que les contraintes à rupture des fibres sont similaires, quelle que soit leur génération. Certaines différences existent selon les auteurs, ce qui peut être attribué au lot testé ou au nombre d'essais réalisés. Des modules de Weibull compris entre 3 et 10 et des ténacités comprises entre 1 et 2 $\text{MPa.m}^{1/2}$ sont donnés dans la littérature ou calculés dans ces travaux.

Les modules de Young, en revanche, sont fortement dépendants de la génération de fibre testée. Dans le cas des troisièmes générations, un module proche de celui du SiC monolithique est mesuré, tandis que les fibres de première génération ont des modules proches de 200 GPa. Cette différence s'explique trivialement par une loi des mélanges sur les 3 phases présentes : le SiC, le carbone libre et l'oxycarbure de silicium (Equation I-3). Chacune d'entre elles possède des propriétés intrinsèques. Les fibres peuvent, de sorte, être assimilées à un matériau composite. Les proportions volumiques considérées dans ces calculs sont issues des travaux de G. Puyoo [Puy12] et regroupées dans le tableau I-9.

$$E_{\text{fibre}} = v_{\text{SiC}} E_{\text{SiC}} + v_{\text{C}_{\text{libre}}} E_{\text{C}_{\text{libre}}} + v_{\text{Si-C-O}} E_{\text{Si-C-O}} \quad \text{eq. I-3}$$

avec v_i la proportion volumique de la phase i et E_i son module de Young.

Fibre	σ_r (MPa)	E (GPa)	ϵ_r (%)	Module Weibull	σ_0 (MPa)	K_{IC} (MPa. m ^{1/2})
NL101	2200 ¹⁸	180 ¹⁸	1,2 ¹⁸	4,3 ¹⁸	2400 ¹⁸	1,2 ¹⁸
	1840 ²¹	134 ²¹	1,4 ²¹	2,3 ²¹		
NL102	2600 ¹⁸	180 ¹⁸	1,4 ¹⁸	7,6 ¹⁸	2700 ¹⁸	1,2 ¹⁸
	1490 ²¹	144 ²¹	1,0 ²¹	2,7 ²¹		
NL207	2800 ¹⁸	210 ¹⁸	1,3 ¹⁸	5,0 ¹⁸	3100 ¹⁸	1,2 ¹⁸
	2700 ²			4,3 ¹⁸		
	3000 ^{6,7,9}	220 ^{6,9}	1,0 ⁶	4,7 ²⁵	2900 ¹⁸	0,9 ² 2 ⁷
		200 ⁷	1,5 ^{7,9}	6,0 ²⁶		
				3,85 ¹⁵		
Hi-Ni	3000 ¹⁸	300 ¹⁸	1,0 ^{2,4,5,6,7,8}	9,8 ¹⁸	3300 ¹⁸	1,7 ¹⁸
	2800 ^{1,6,7,8,9,17}	270 ^{1,4,5,6,7,8,9,17}	9,17 ¹⁸	5,0 ²⁴		
	2600 ^{4,5}					
Hi-Ni-S	2900 ¹⁸	470 ¹⁸	0,6 ^{3,6,8,18}	8,4 ¹⁸	3000 ¹⁸	1,9 ¹⁸
	2600 ^{3,22}	420 ^{3,22}	22	4,5 ²⁴		
	2500 ^{6,8}	400 ^{6,7,8}				
TS	3200 ¹⁸	180 ¹⁸	1,8 ¹⁸	5,9 ¹⁸	3400 ¹⁸	1,1 ¹⁸
	3300 ²³	170 ²³	1,9 ²³	9,9 ²		
TS11	2800 ¹⁸	180 ¹⁸	1,5 ¹⁸	4,8 ¹⁸	3000 ¹⁸	1,1 ¹⁸
	3000 ¹⁸	200 ¹⁸	1,5 ¹⁸	4,6 ¹⁸		
Lox-M	3300 ^{3,11,23}	187 ^{3,6,7,11,23}	1,8 ^{3,11,17,23}		3300 ¹⁸	1,1 ¹⁸
	2500 ⁶	180 ¹⁷	1,4 ⁶			
	3200 ¹⁷					
Lox-E	3000 ¹⁸	200 ¹⁸	1,5 ¹⁸	5,5 ¹⁸	3200 ¹⁸	1,0 ¹⁸
	3400 ^{3,11}	206 ^{3,11}	1,7 ^{3,11}			
	2900 ^{6,7}	200 ^{6,7}	1,4 ^{5,7}			
ZMI	3100 ¹⁸	210 ¹⁸	1,5 ¹⁸	4,8 ¹⁸	3400 ¹⁸	1,0 ¹⁸
	3400 ^{3,4,12,23}	200 ^{3,4,12,23}	1,7 ^{3,4,23,12}	6,5 ¹⁶		
ZM	3400 ^{7,11,18}	220 ¹⁸	1,6 ¹⁸	5,3 ¹⁸	3700 ¹⁸	1,0 ¹⁸
		200 ^{7,11}	1,7 ^{7,11}			
ZE	3300 ¹⁸	230 ^{3,4,7,11,18,19}	1,4 ¹⁸	5,7 ¹⁸	3500 ¹⁸	1,3 ¹⁸
	3500 ^{3,4,11,19}		1,5 ^{3,4,11,19}			
ZX	3000 ¹³	195 ¹³	1,5 ¹³			
AM	2800 ^{12,18}	180 ^{3,12,18}	1,6 ^{3,12,18}	6,2 ¹⁸	3000 ¹⁸	1,2 ¹⁸
	2800 ^{3,6,8,23}	420 ³	0,7 ^{3,23}			
SA3	2500 ⁵	330 ⁵	0,75 ⁵			
		375 ^{6,7,23}	1,45 ⁶			
		303 ⁸	0,9 ⁸			
Sylramic	3000 ^{5,8}	390 ⁵	0,8 ^{6,7,8}	4,6 ¹⁷		3-3,5 ¹⁷
	3200 ^{6,10}	400 ^{6,7,17}	1,7 ¹⁷			
	2800 ¹⁷	372 ^{3,8,10}				
SiC		380-445 ¹⁴				2,6-4,6 ¹⁴
β -SiC		475 ²⁰				

Tableau I-7 : Propriétés mécaniques à température ambiante des fibres de SiC de première, seconde et troisième génération ($V_0 = 1 \text{ m}^3$) (ref. cf. Tableau I-5).

n°	Ref.	n°	Ref.	n°	Ref.	n°	Ref.	n°	Ref.
1	[Ban98]	6	[Bun05]	11	[Kum97]	16	[Mor05b]	21	[Sim84b]
2	[Bod95]	7	[Bun06]	12	[Kum98]	17	[Lip95]	22	[Tak96]
3	[Bud01]	8	[Don01]	13	[Kum00a]	18	[Maz11]	23	[Ube]
4	[Bun99]	9	[Ish94]	14	[Kut02]	19	[Nod01]	24	[Ser98]
5	[Bun00]	10	[Jon00]	15	[Lis97]	20	[Pie96]	25	[Zhu97a]
								26	[Zhu97b]

Tableau I-8 : Références bibliographiques des propriétés mécaniques des fibres (Tableau I-4) (Maz11 = ce travail).

Pour les calculs, un module du SiC de 470 GPa (module le plus élevé mesuré dans ces travaux), identique à celui des fibres Hi-Ni-S, est choisi. En appliquant la loi des mélanges à toutes les fibres, un module de Young de 28 et 175 GPa pour le carbone libre et l'oxycarbure de silicium sont respectivement calculés. La démarche inverse, calcul du module de Young à partir de ces valeurs, donne des résultats proches des mesures expérimentales, hormis pour la Hi-Ni-S (Tableau I-7). Cela signifie que les fibres sont bien décrites par la loi des mélanges. Dans le cas contraire, le module calculé aurait été plus éloigné des valeurs mesurées, parfois supérieur, parfois inférieur.

Le module de la phase Si-C-O est proche de celui des fibres TS, TS11 ou AM. Le module du carbone libre est étonnamment faible (proche du module transverse du graphite), ce que pourrait expliquer sa structure pyrolytique. Cette valeur du module est vérifiée par une seconde démarche, qui consiste à tester mécaniquement des fibres totalement transformées en carbone poreux par traitement de chloration et à mesurer leurs propriétés (Annexe A-6).

Fibre	Proportion volumique			E_{th} (GPa)	$E_{mesuré}$ (GPa)
	SiC	C_{libre}	Si-C-O		
NL101	0,27	0,44	0,30	190	180
NL207	0,36	0,39	0,25	220	210
Hi-Ni	0,61	0,39	0,00	300	300
Hi Ni-S	0,90	0,15	0,00	400	470
TS	0,19	0,54	0,27	150	180
Lox-M	0,41	0,51	0,08	220	200
ZMI	0,43	0,52	0,06	220	210
ZM	0,42	0,55	0,03	220	220
ZE	0,45	0,55	0,00	230	230
AM	0,28	0,55	0,17	180	180
SA3	0,85	0,15	0,00	400	420

Tableau I-9 : Proportions volumiques des phases [Puy12] et module de Young théorique calculé par la loi des mélanges.

ii. Propriétés aux hautes températures sous atmosphère inerte

Les propriétés thermomécaniques des fibres après un traitement sous argon d'une heure ont été étudiées par différents auteurs (Figure I-15). Les propriétés mécaniques de l'ensemble des fibres sont inaltérées jusqu'à 1000°C. A plus haute température, les fibres de première génération voient leurs propriétés mécaniques décroître brutalement. Ceci s'explique par la décomposition de la phase d'oxycarbure de silicium en $CO_{(g)}$ et $SiO_{(g)}$ et la croissance des grains de SiC [Sim84a] [Sim84b] [Ish87] [LeC90] [Bou91] [Bod96] [Hoc97] [Bun06]. Les fibres de seconde génération sont, elles, stables jusqu'à 1400°C, car elles contiennent moins d'oxygène. Les fibres de troisième génération sont quant à elles stables à plus de 1600°C.

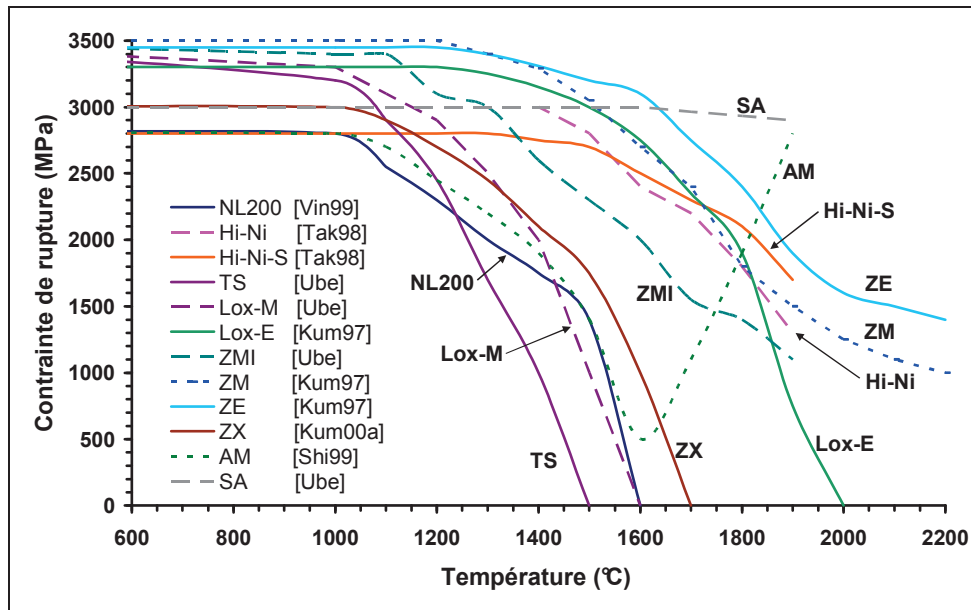


Figure I-15 : Evolution de la contrainte à rupture des fibres en fonction de la température de traitement (1 heure sous Ar) [Kum97] [Tak98] [Vin99] [Shi99a] [Kum00a] [Ube].

Dans le cas des fibres de première génération, le comportement thermomécanique pourrait également dépendre de la présence et de la nature des éléments métalliques. La fibre Lox-M a un comportement identique à celui de la fibre NL200 qui devient nul à 1600°C [Vin99]. Le titane, pourtant utilisé pour limiter la croissance des grains de SiC, et donc augmenter la stabilité thermique, ne semble pas jouer son rôle. La fibre TS est la moins stable de toutes, elle a également le taux d'oxygène le plus élevé [Ube]. Le zirconium semble stabiliser les fibres comme le montrent les résultats obtenus sur les fibres ZMI, et ZM. Ce comportement n'est pas retrouvé avec la fibre ZX [Kum00a]. Enfin, la fibre AM voit ses propriétés décroître jusqu'à 1600°C de manière identique à celles des fibres NL200 et Lox-M (décomposition Si-C-O) puis à nouveau augmenter pour atteindre plus de 2500 MPa à 1900°C (frittage du SiC) et devenir la SA [Shi99a].

Ces observations reflètent l'importance que jouent les hétéroéléments dans la phase amorphe des fibres de première génération, même en quantité très faible (<1% at.) [Shi99a] [Suz02]. Cet effet se retrouve avec les fibres de seconde génération [Kum97] [Tak98].

D'après ces éléments, les fibres devraient être stables dans les conditions de densification, même si cette étude n'est basée que sur des traitements thermiques d'une heure à pression atmosphérique. Dans le cadre de l'étude de la réactivité des fibres, il sera important de ne pas dépasser 1000°C pour ne pas les dégrader, ce qui perturberait les résultats, chimiques ou mécaniques. Cette condition impose l'utilisation d'atmosphères bien spécifiques, réactives dès les températures intermédiaires.

La rupture des composites aux températures intermédiaires ne peut être imputée à la décomposition thermique des fibres, même sur des durées très longues. D'autres mécanismes de dégradation du renfort interviennent donc, tels que l'effet de l'atmosphère.

iii. Propriétés aux hautes températures sous atmosphère oxydante

Les fibres, lorsqu'elles sont soumises à des températures intermédiaires sous atmosphère oxydante, montrent une diminution des propriétés mécaniques plus sévère qu'en atmosphère inerte. Cet effet a été étudié sur l'ensemble des fibres SiC en fonction de la température pour une durée d'oxydation donnée [Sim84b] [Tak98] [Shi99b] [Bun02] [Mor05c] [Ube], ou en fonction de la durée à température constante [Ish87] [Kim91] [Shi97] [Kum97] [Kum98] [Ber98a]. Cet effet se produit dès les températures intermédiaires [Gog94] [Gog95] [Ber98b], contrairement au comportement sous atmosphère inerte. H.-E. Kim et al. montrent que cette diminution des propriétés mécaniques de la fibre Nicalon première génération se produit principalement durant les 5 premières heures d'oxydation (Figure I-16.a) [Kim91].

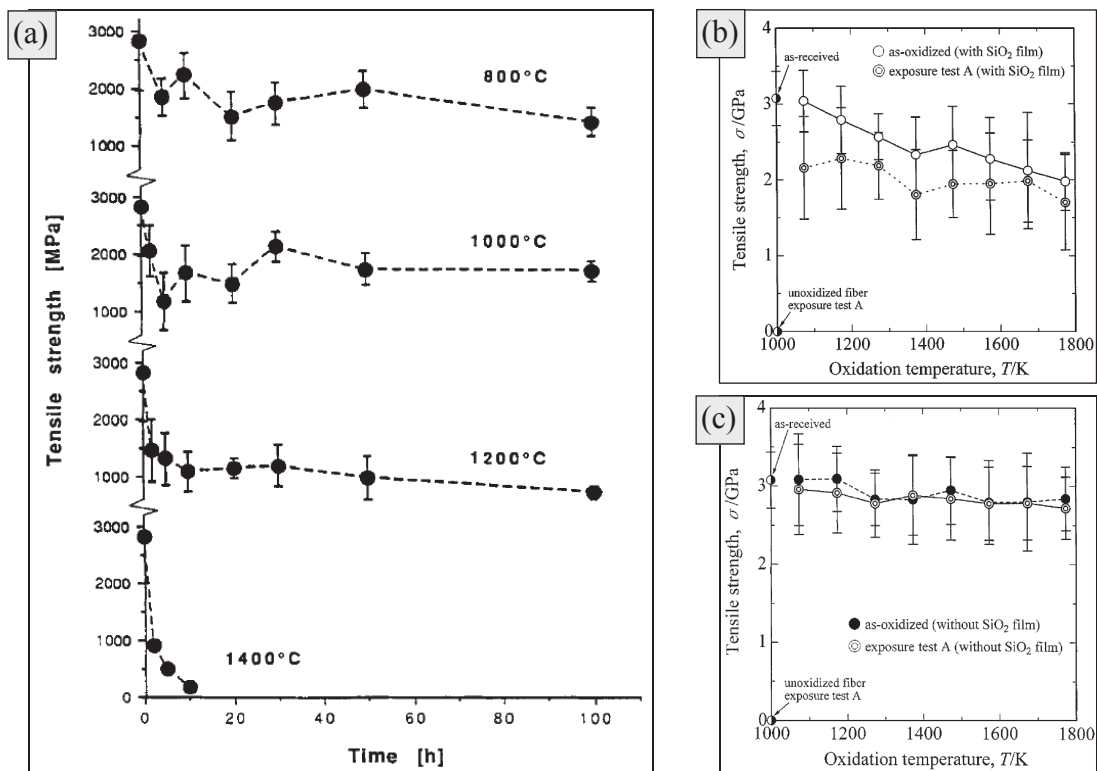


Figure I-16 : Propriétés mécaniques des fibres Nicalon [Kim91] (a) et Hi-Ni [Shi00a] (b) (c) après oxydation sous air.

La première hypothèse émise pour expliquer cet effet porte sur la décomposition de l'oxycarbure de silicium, et la croissance des grains de SiC [Kim91] [Bun02]. Cette hypothèse pourrait expliquer la perte des propriétés mécaniques aux températures supérieures à 1000°C. L'atmosphère oxydante serait en revanche seule responsable de la perte des propriétés mécaniques aux températures intermédiaires, via un phénomène d'oxydation du carbone libre par exemple [Kim91].

Une autre explication serait de relier la contrainte à rupture à la couche d'oxyde qui se forme à la surface des fibres [Gog94] [Gog95] [Tak96] [Mor05c] (cf. I-4.b). Cette seconde hypothèse est vérifiée en comparant les propriétés mécaniques des fibres d'origine avec celles des fibres oxydées dont la couche d'oxyde a été éliminée (dissolution à l'acide fluorhydrique). Des contraintes à rupture identiques sont effectivement mesurées (Figure I-16.c) [Shi99b] [Shi00a] [Mor05c], ce qui montre que les défauts sont soit contenus dans la couche d'oxyde soit résultent de surcontrainte surfacique, mais ne proviennent pas d'une transformation microstructurale ou chimique du cœur non oxydé.

Les travaux réalisés sur la fibre Hi-Ni montrent que cette diminution des contraintes à rupture n'est pas suffisante pour expliquer la rupture différée des fibres [Ber98b] [Gau06] [Gau09b]. C'est pourquoi d'autres phénomènes ont été avancés pour l'expliquer qui sont revus dans la partie suivante.

Conclusions

Les fibres de SiC ont fait l'objet de cette partie. Elles sont synthétisées à partir d'un précurseur organosilicié, réticulé par oxydation ou bombardement électronique puis pyrolysé. Les fibres de première génération sont réticulées sous air, et ce faisant, contiennent une proportion non négligeable d'oxygène, qui se retrouve sous forme d'oxycarbure de silicium (Si-C-O) instable thermiquement. Ces fibres contiennent également des grains de SiC de taille nanométrique et du carbone libre. Les fibres de seconde génération sont réticulées par bombardement électronique, ce qui leur confère un taux d'oxygène plus faible, et une meilleure stabilité thermique. Enfin, les troisièmes générations subissent une pyrolyse en conditions décarbonantes, ce qui améliore leur comportement au fluage et à l'oxydation. Des éléments métalliques, tels que le titane, le zirconium ou l'aluminium, peuvent être ajoutés aux précurseurs pour améliorer certaines propriétés des fibres. Ces éléments se retrouvent dans la phase Si-C-O des fibres de première génération.

La comparaison des propriétés physicochimiques, microstructurales ou mécaniques de plus de 10 fibres, toutes générations confondues, met en évidence certaines corrélations. Par exemple, le taux d'oxygène, la taille des grains de SiC ou le module de Young sont liés. Les fibres de troisième génération ne suivent pas cette tendance. Le taux de carbone libre ne semble, en revanche, pas corrélé aux autres propriétés des fibres (exception faite des implications de la loi des mélanges).

3. Durée de vie et fissuration lente des matériaux fragiles

Cette partie traite du phénomène de fissuration sous contrainte observé dans les matériaux fragiles sous l'effet de l'environnement, qui est responsable de leur rupture prématurée. Les mécanismes responsables de cette fissuration sont repris dans le cas historique du verre. Les résultats obtenus sur le carbure de silicium ou les fibres SiC sont enfin résumés.

a) Concepts de la fissuration lente des matériaux fragiles

i. Rupture différée d'un matériau fragile

La durée de vie d'un système correspond au temps d'utilisation avant qu'il ne remplisse plus sa fonction, c'est-à-dire, dans le cas présent, jusqu'à ce qu'il rompe. Lorsqu'un matériau est soumis à des contraintes inférieures à celles de rupture, il subit un endommagement qui ne conduit pas à sa ruine (durée de vie infinie). Seulement, sous l'effet de l'environnement, des mécanismes d'endommagement progressif par propagation des fissures peuvent être activés. Une fois atteinte sa taille critique, la fissure se propage brutalement et entraîne la rupture catastrophique du matériau, la durée de vie n'est pas infinie.

Ce mécanisme de rupture différée a été, pour la première fois, mis en évidence par M. Grenet en 1899, alors ingénieur chez S^t Gobain. Lors d'essais de fatigue dynamique sur des plaques ou des barreaux de verre sous air ambiant, il a constaté que la contrainte à rupture était plus faible pour une vitesse de chargement lente. Il a attribué ce phénomène à un mécanisme de « retard à la rupture ». Ce phénomène était également connu des fabricants de champagnes qui ne réutilisaient jamais les bouteilles une seconde fois, ayant constaté des ruptures spontanées [Gre99].

Ce phénomène a ensuite été repris dans les années 1930-40, lorsque la dépendance de la durée de vie du verre à la température [Men35] [Von46] ou au taux d'humidité [Tay47] a été démontrée. Le principe d'une croissance des défauts de surface jusqu'à une taille critique est ensuite apparu dans les années 1950 [San54] [Cha58]. De réelles avancées dans la compréhension des mécanismes responsables de la fissuration lente du verre ne sont arrivées que dans les années 1960 avec la théorie de Charles-Hillig [Cha62] [Wie67] [Wie68]. Ce phénomène a ensuite été étudié sur d'autres matériaux tels que l'alumine [Rit79], le nitrure de silicium (Si_3N_4) [Lan74] [Eva75b] ou le SiC [Eva75a] [Min83].

Le paramètre généralement utilisé pour prédire la durée de vie d'un matériau est son facteur d'intensité de contrainte, qui est relié à la taille de la fissure ainsi qu'à la contrainte appliquée par la relation de Griffith-Irwin (Equation I-4) :

$$K_I = \sigma Y \sqrt{a} \quad \text{eq. I-4}$$

avec σ la contrainte appliquée (mode I), a la longueur de fissure et Y le facteur de forme prenant en compte la géométrie de la fissure et les dimensions de l'échantillon.

D'après cette relation, lorsque la taille de la fissure augmente pour une contrainte appliquée constante, K_I augmente également. La section est considérée constante malgré la progression de la fissure ce qui, pour une force appliquée constante, entraîne une sous-estimation de plus en plus marquée de la contrainte. Il existe une taille de défaut critique pour laquelle la fissure se propage instantanément, et donc par voie de conséquence, un facteur d'intensité de contrainte critique (K_{IC}) appelé ténacité (Equation I-5).

$$K_{IC} = \sigma Y \sqrt{a_c} \quad \text{eq. I-5}$$

avec a_c la longueur de fissure critique.

Le terme « sous-critique », employé dans le cas de la rupture différée des matériaux fragiles, signifie que K_I est inférieur à sa valeur critique K_{IC} au début de l'expérience. Au cours du temps, avec la croissance de la fissure, K_I augmente progressivement et tend vers K_{IC} . Il existe donc une relation reliant K_I (ou la contrainte appliquée) au temps et à l'environnement. Dès les années 1950, une relation en puissance a été utilisée [Cha58] et est admise empiriquement de nos jours.

ii. Durée de vie du verre

La fissuration sous-critique du verre se produit par hydrolyse des liaisons chimiques Si-O-Si dès la température ambiante avec une énergie d'activation de 80 kJ.mol^{-1} [Cha58] (Figure I-17). Ce phénomène a été baptisé corrosion sous contrainte, dénomination reprise dans le domaine des métaux.

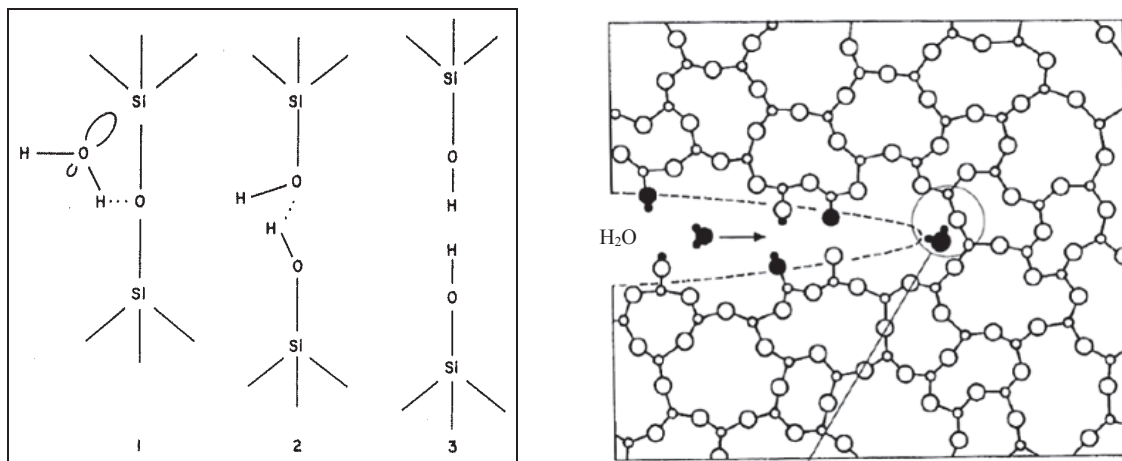


Figure I-17 : Mécanisme d'hydrolyse responsable de la fissuration sous-critique du verre [Mic83] [Cla87] [Cic09].

Un autre mécanisme de fissuration sous critique est envisagé par certains auteurs. Il s'agit de la formation de surcontraintes au front de la fissure provoquée par la gêne stérique des molécules chimio- ou physisorbées. Les forces de surface seraient responsables de la diffusion des molécules jusqu'au front de la fissure [Cha85a] [Tho90].

Des expériences sur des éprouvettes entaillées ont permis de mesurer la vitesse de fissuration (V_f) en fonction du facteur d'intensité de contrainte. Ces résultats montrent que la fissuration sous critique est divisée en trois zones (Figure I-18) [Wie67] [Cic09] :

- zone I : la vitesse de propagation dépend fortement du facteur d'intensité de contrainte et de l'environnement. Les molécules d'eau parviennent jusqu'au front de fissure ; la réaction d'hydrolyse du verre est le mécanisme limitant. Une loi de type Paris peut être utilisée pour modéliser empiriquement l'évolution de V_f en fonction de K_I (Equation I-6) [Mau85] :

$$V_f = \frac{da}{dt} = A_1 K_I^n \quad \text{eq. I-6}$$

avec n et A_1 des constantes dépendant respectivement du matériau et de l'environnement.

- zone II : La vitesse de transport des molécules d'eau devient limitante par rapport à la vitesse de propagation de la fissure. La vitesse de fissuration ne dépend plus de K_I (palier).
- zone III : la fissure tend vers sa taille critique et devient instable. La rupture du matériau est brutale et ne dépend plus de l'environnement.

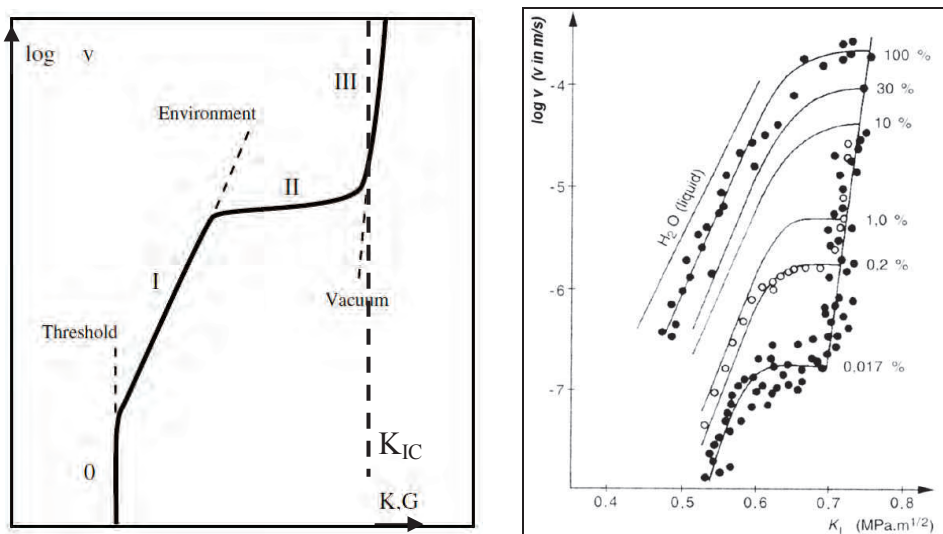


Figure I-18 : Variation de la vitesse de propagation de la fissure en fonction du facteur d'intensité de contrainte pour un verre silicaté [Cic09] [Wie67].

L'exposant n de l'équation I-6 traduit l'impact de la contrainte sur la réaction chimique responsable de la fissuration lente (quantification empirique des mécanismes chimico-mécaniques). Des valeurs de n comprises entre 10 et 50 sont rapportées pour les verres silicatés [Wie74] [Kur89] [R'Mi11].

Dans le cas des matériaux céramiques, la vitesse de fissuration étant rapide à partir de la zone II, les calculs de prévision de la durée de vie peuvent être limités à la zone I (réaction chimique limitante). D'un point de vue cinétique, la réaction chimique dépend linéairement de l'environnement (taux d'humidité) [Wie67] (Figure I-18) et exponentiellement de la température (Figure I-19) [Wie70] [Wie74]. Ces paramètres cinétiques sont pris en compte par le paramètre A_1 du modèle empirique (Equation I-6) qui suit une loi d'Arrhenius (Equation I-7).

$$A_1 = A_{10} e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad \text{eq. I-7}$$

avec A_{10} une constante pré-exponentielle, Ea l'énergie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T la température (K).

Il est ainsi possible de prédire la durée de vie du verre pour toute température, taux d'humidité ou contrainte appliquée, et d'adapter les applications à ces paramètres.

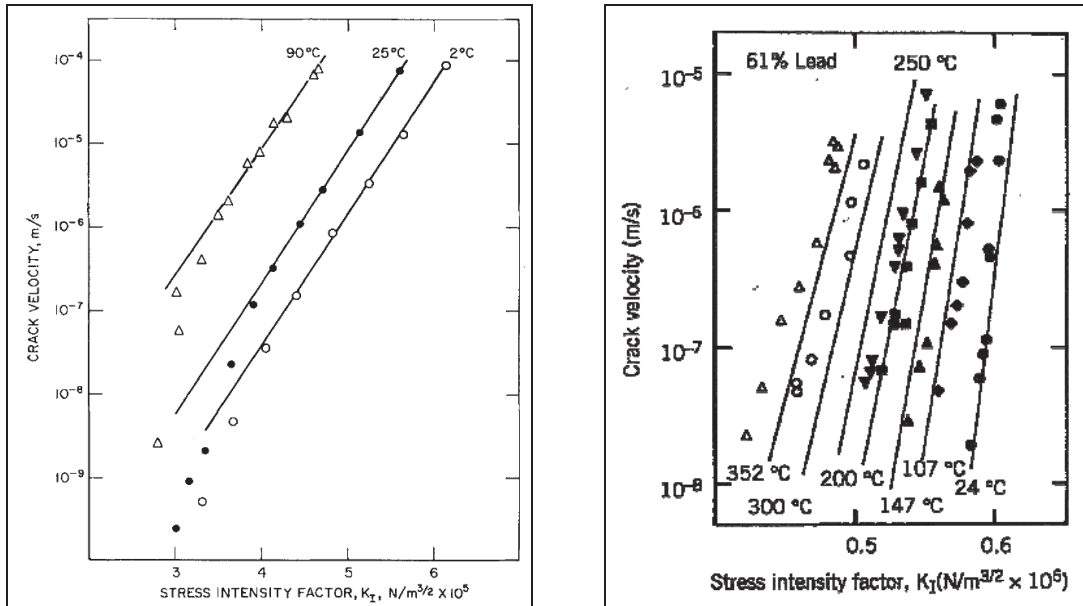


Figure I-19 : Influence de la température sur la vitesse de propagation dans la zone I des verres [Wie70] [Wie74].

iii. Durée de vie du SiC

Le phénomène de fissuration lente du carbure de silicium a été mis en évidence par A. G. Evans et K. D. McHenry dans les années 1970 sur du SiC pressé à chaud [Eva75a] [Hen76] [Hen77]. Ce SiC contient de l'alumine comme ajout de frittage située aux joints de grains. Le SiC se montre sensible au phénomène de fissuration lente dès la température ambiante jusqu'à 900°C. Les trois zones de fissuration mises en évidence sur le verre sont retrouvées avec ce matériau (Figure I-20.a). Des exposants n de 16 à 800°C [Hen77], 20 vers 1000°C [Hen80], 32 à 1300°C [Cho98b] et 21 à 1400°C [Eva75a] ont été calculés à partir du modèle empirique.

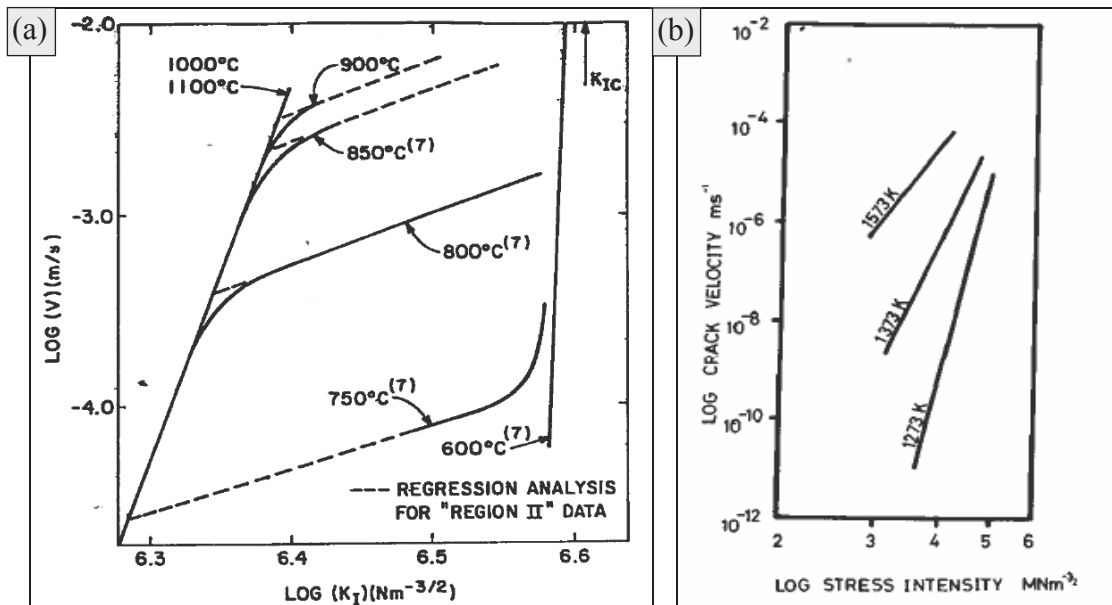


Figure I-20 : Vitesse de propagation des fissures au sein du SiC pressé à chaud (a) [Hen77] [Hen80] (b) [Hen79].

K. D. McHenry et al. montrent que le mécanisme de fissuration sous critique est indépendant de la pression partielle d'oxygène ($0,3 < P < 5 \cdot 10^{-5}$ kPa O₂) et de la température [Row75] [Hen77] [Hen80]. De sorte, ils excluent l'hypothèse d'une fissuration provoquée par l'oxydation du SiC pressé à chaud et l'attribuent plutôt à la déformation plastique de l'alumine [Hen79] [Hen80]. Ce même mécanisme est envisagé aux plus hautes températures ($1000 < T < 1400^\circ\text{C}$) [Eva75a] [Cho98b]. L'effet de la viscosité de l'alumine pourrait être mis en évidence par l'évolution de n avec la température (Figure I-20.b) : respectivement 40, 23 et 14 à 1000 1100 et 1300°C [Hen79]. Cet oxyde étant sensible au phénomène d'hydrolyse, au même titre que le verre, sa présence pourrait expliquer la rupture de ce SiC pressé à chaud dès la température ambiante.

b) Fissuration lente des fibres ou fils à base de SiC

i. Durée de vie de fibres ou de fils

L'observation de la fissuration lente d'un matériau massif est facilitée par la possibilité d'usinage d'entailles qui simulent la présence d'une fissure dans des éprouvettes de grande taille. En revanche, lorsque cette étude porte sur des fibres de petites dimensions, seules des méthodes indirectes peuvent être utilisées. Des essais de fatigue statique sont donc mis en place. Il s'agit de mesurer le temps à rupture dans des conditions données (Figure I-21).

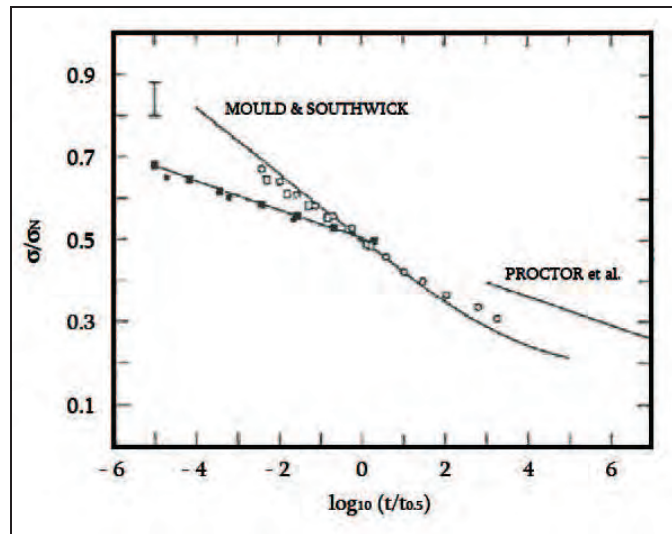


Figure I-21 : Diagramme d'endurance en fatigue statique de barreaux de verre [Wie70].

Dans ces conditions, les données de la fissuration sous-critique du matériau sont déduites de la modélisation du temps à rupture, par combinaison de la loi de Griffith-Irwin (Equations I-4, I-5) et celle de Paris (I-6) (Equation I-8) [Eva75b]. Cette hypothèse ne prend en compte que la durée de la zone I, et néglige celle des zones II et III (Figure I-18.a).

$$t = \int_{a_0}^{a_c} \frac{da}{A_1 K_I^n} \Rightarrow t = \int_{a_0}^{a_c} \frac{da}{A_1 (Y\sigma\sqrt{a})^n} \Rightarrow t = A\sigma^{-n} \quad \text{eq. I-8}$$

avec t le temps à rupture, a_0 la taille du défaut initial, a_c sa taille critique, K_I le facteur d'intensité de contrainte, Y le facteur de forme, n , A_1 et A les constantes de prédiction de la durée de vie.

La loi de prédiction $t=A\sigma^{-n}$ est nommée modèle empirique de prédiction de la durée de vie. Les paramètres A et n sont identifiés par régression linéaire de $\ln(\text{durée de vie})$ en fonction de $\ln(\sigma)$. Le paramètre A_1 (proportionnel à l'inverse de A) évolue en fonction de la température suivant une loi de type Arrhenius (Equation I-9).

$$A_1 = A_{10} e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad \text{eq. I-9}$$

avec Ea l'énergie d'activation apparente du mécanisme de fissuration lente, A_{10} le facteur préexponentiel et T la température (K).

Le modèle empirique de prédiction de la durée de vie est généralement utilisé pour identifier les paramètres A et n. Il est également possible de prédire cette durée de vie en intégrant le second terme de l'équation I-8 (Equation I-10). De cette manière les tailles des défauts initiaux sont introduites dans la prédiction de la durée de vie [Eva75b] [For04] [Gau06] [Gau09a]. Elles peuvent être converties en contraintes par la loi de Griffith (Equation I-5) : le terme a_0 se traduit en contrainte à rupture des fibres. Cette grandeur est naturellement dispersée et dépend des populations de défauts selon la loi du maillon faible [Pie26]. Une loi de Weibull lui est donc associée dans l'équation I-10. Ce modèle est nommé modèle développé de prédiction de la durée de vie. La démonstration est reprise à l'annexe A-4.

$$t = \frac{2K_{IC}^{2-n}}{(n-2) \cdot A_1 \cdot Y^2 \cdot \sigma^n} \cdot \left[\underbrace{\left[\ln\left(\frac{1}{1-P_i}\right) \right]^{\frac{n-2}{m}}}_{\textcircled{2}} \cdot \underbrace{\frac{\sigma_0^{n-2}}{V^{\frac{n-2}{m}}}}_{\textcircled{2}} - \underbrace{\sigma^{n-2}}_{\textcircled{1}} \right] \quad \text{eq. I-10}$$

① Contrainte appliquée
 ② Contrainte à rupture de la fibre de rang i

De nombreux auteurs simplifient ce modèle développé en considérant des défauts initiaux de tailles négligeables. De cette manière, aucune fonction statistique n'est nécessaire [Ses82] [Bas87]. Cette hypothèse s'avère judicieuse pour des valeurs de n élevées (cas du verre par exemple) ou des fortes contraintes à rupture (défauts initiaux très petits). D'autres auteurs enfin, modélisent la durée de vie avec une loi non plus en puissance mais exponentielle. L'intégration de ces équations est toutefois complexe et ne sera pas reprise ici [Jak81] [Cho05].

Remarque : dans le cas de la fissuration sous-critique aux températures intermédiaires, seuls les défauts de surface sont soumis au mécanisme d'endommagement lent. Les défauts internes, à moins d'être « découverts » par une fissure, ne sont pas initiés.

La durée de vie d'un matériau s'avère être une valeur très dispersée, ce qui rend son étude délicate. Pour palier ce problème, il est possible d'adapter l'échelle de l'étude. Plus elle est grande, plus les propriétés mécaniques du matériau sont faibles et resserrées (Figure I-22). Ceci s'explique à nouveau par la théorie du « maillon faible » [Pie26] : ce sont les fibres les plus faibles qui vont guider le comportement à rupture du fil, du minicomposite ou du composite [Dan45] [Ber81] [Lis94] [Cal04] [Cal98]. Cet effet a été mis en évidence sur les durée de vie de fibres et de fils, en passant d'un facteur 10 000 entre les valeurs minimales et maximale de fibres à seulement 100 sur fils [Gau06]. Pour cette raison, les essais de fatigue statique sont exclusivement réalisés à l'échelle fils pour ces travaux.

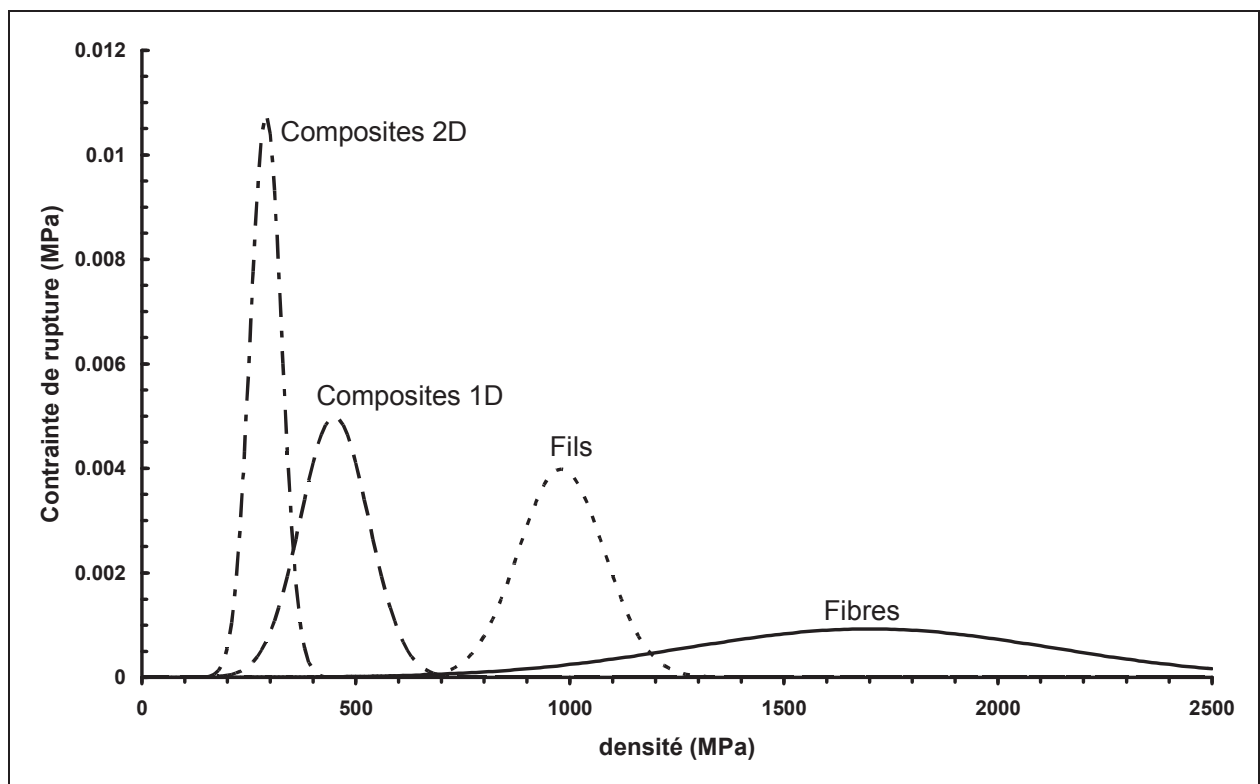


Figure I-22 : Fonction de densité des contraintes à rupture depuis les fibres jusqu'aux composites 2D [Cal98].

Un fil présente une rupture contrôlée, c'est-à-dire que les fibres le constituant rompent progressivement, jusqu'à atteindre une proportion critique (α_c) à laquelle les fibres survivantes ne peuvent plus supporter la recharge [Col58] (Figure I-23) (Annexe A-3). Vis-à-vis du modèle développé, cela se traduit par $P_i = \alpha_c$. Cette valeur de α_c dépend du type de fibres et de leur arrangement au sein du fil.

Cette simplification de la durée de vie du fil à celle de la fibre critique se base sur trois hypothèses : il n'y a pas de contacts interfibres, le chargement est uniforme sur toutes les fibres et leurs défauts critiques sont strictement surfaciques.

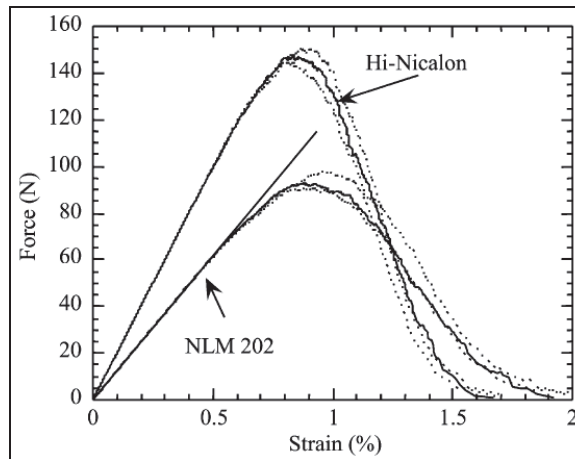


Figure I-23 : Comportement mécanique d'un fil en traction monotone [Cal04].

Les essais de fatigue statique sont certes d'une mise en place triviale, mais présentent l'inconvénient d'être coûteux en temps. C'est pourquoi des essais de fatigue dynamique ont été mis en place. Il ne s'agit alors plus de mesurer le temps mais la contrainte à rupture [Rit71] [Dav73]. Cette méthode ne sera pas utilisée ici en raison des interactions entre les fibres (pontages) apparaissant dès les premiers instants d'oxydation [Yun96b] [Gau06] [Gau09a] [Laf09]. Une autre méthode consiste à réaliser des essais à déformation constante. Ceci permet de s'affranchir de la recharge des fibres lors des ruptures successives, et donc de connaître la durée de vie de chacune d'entre elles à une contrainte donnée (alors qu'on ne connaît que la durée de vie de la fibre critique dans le cas de la fatigue statique) [R'Mi11].

ii. Durée de vie de fils SiC

Les premiers essais ayant mis en évidence la fissuration sous critique des fibres SiC ont été réalisés par K. L. Rugg et al. sur des fibres de SiC fritté (carborundum) [Rug94]. Ces essais de fatigue statique ou dynamique ont été réalisés à 1400°C sous air ou sous azote. A ces températures, le fluage des fibres est supposé responsable de leur rupture. Des valeurs de l'exposant n entre 12 et 16 ont été déterminées pour ces fibres.

D'autres essais de fatigue statique ont été réalisés sur des fibres ou des fils Dow Corning et Hi-Nicalon sous argon entre 1200 et 1400°C ou sous air entre 900 et 1200°C (Figure I-24.a) [Yun96a] [Yun96b]. Ces travaux permettent d'identifier la température à laquelle le mécanisme d'endommagement dominant passe du fluage à la fissuration sous-critique : 900°C (Figure I-24.b). Les travaux d'A. Laforêt placent cette température de transition vers 1200°C dans le cas des fils Hi-Ni [Laf09].

Un exposant n proche de 25 est calculé en conditions de fatigue statique à 900°C sur des fibres Hi-Ni [Yun96a] à partir du modèle empirique. Il est à noter que les fibres de SiC sont dépourvues d'alumine aux joints de grains. Un comportement en fatigue statique différent de celui du SiC pressé à chaud est donc attendu. Pour les travaux faisant l'objet de ce présent mémoire, les températures n'excéderont pas 900°C, le mécanisme de fluage est donc écarté.

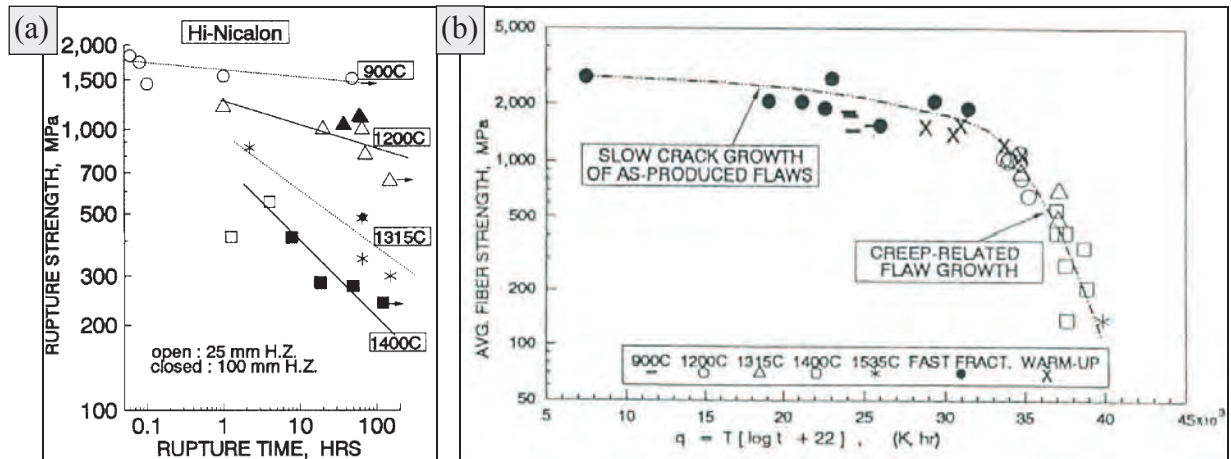


Figure I-24 : Diagrammes (a) d'endurance en fatigue statique sous air et (b) d'activation thermique de fibres Hi-Nicalon sous air [Yun96a].

Les essais de fatigue statique aux températures intermédiaires (700°C) ont débuté au milieu des années 1990 avec les travaux de S. Bertrand sur les fils Nicalon, Hi-Nicalon et Hi-Nicalon-S [Ber98b] (Figure I-25.a, c-d). Les premiers résultats montrent bien une rupture différée des fils alors que la contrainte appliquée est inférieure à la limite de rupture.

D'autres auteurs rapportent des essais de fatigue statique sur les fils de type Nicalon (NL202, Hi-Ni ou Hi-Ni-S) [Lav99] [Lit03] [For04] [Pai04] [Mal05] [Gau06] [Del08] [Laf09]. T. Garcia s'est intéressé à la prédiction de la durée de vie des fils Tyranno ZMI [Gar04]. Les résultats bibliographiques des essais de fatigue statique réalisés sur ces quatre types de fibres aux températures intermédiaires sont résumés à la figure I-25.a-d.

La modélisation de ces données par le modèle empirique rend compte de l'évolution des durées de vie en fonction de la contrainte appliquée. Un phénomène de fissuration sous-critique est donc suggéré. Les traits pleins correspondent aux prédictions de la durée de vie déduites des essais. Les traits pointillés sont des estimations de prédiction pour une même valeur de n [Gau06] [Gau09a]. Des énergies d'activation du phénomène de fissuration sous-critique ont ainsi été calculées dans le cas des fils NL202, Hi-Ni et Hi-Ni-S à 102, 182 et 177 kJ.mol⁻¹ respectivement [Gau06] [Gau09a].

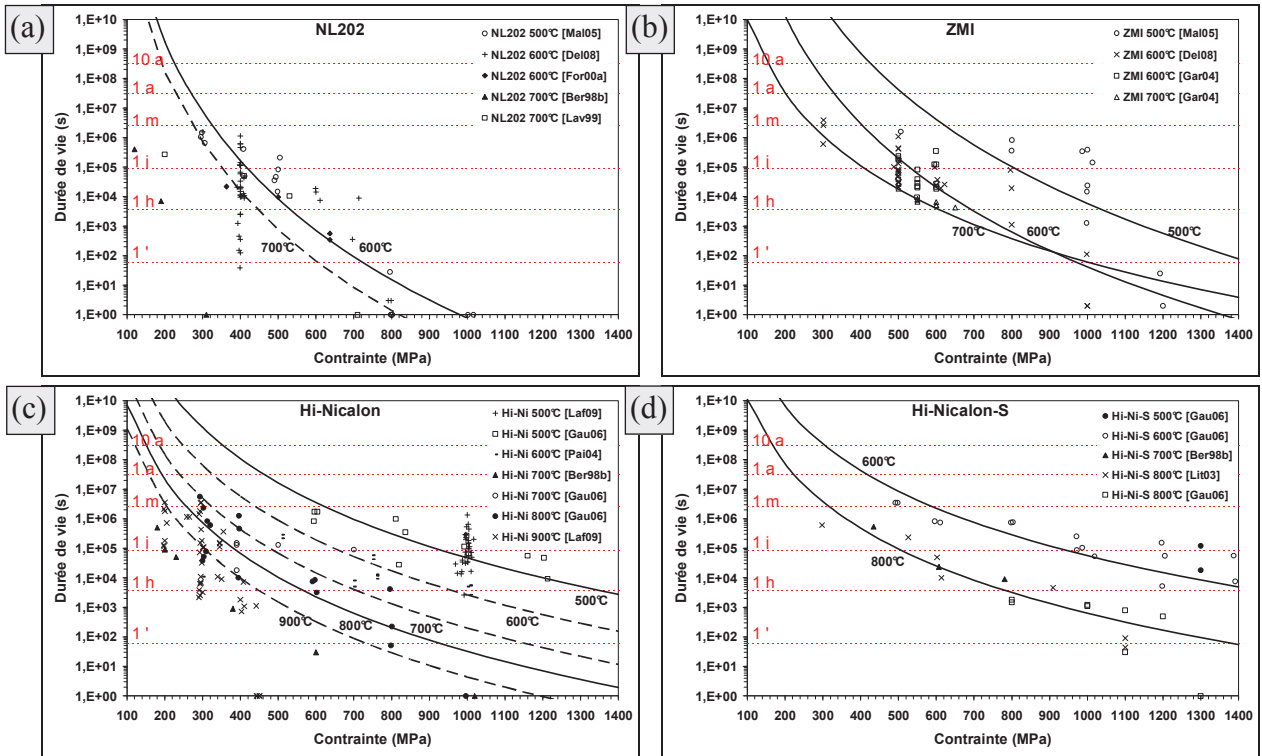


Figure I-25 : diagrammes d'endurance de fils NL202 (a), ZMI (b), Hi-Ni (c) et Hi-Ni-S (d) aux températures intermédiaires [Ber98b] [Lav99] [For00] [Lit03] [Pai04] [Gar04] [Mal05] [Gau06] [Del08] [Laf09].

Une certaine dispersion suivant les auteurs est observée sur les diagrammes d'endurance et se retrouve sur les valeurs de A et n des fils aux différentes températures, regroupées au tableau I-9. Ceci s'explique par le manque d'essais réalisés. Les travaux antérieurs à 2008 ne prennent pas en compte la dispersion des résultats pouvant atteindre un facteur 10 000 pour la durée de vie [Del08] ce qui permet de les nuancer. De plus, les qualités de minutie du manipulateur sont d'une grande influence sur les durées de vie.

fibre	T (°C)	A (s.MPa ⁿ)	n	Référence
NL202	500	1,2.10 ⁴⁰	13	[Mal05]
	600	9,0.10 ¹⁰	2,8	[For00]
	700	8,2.10 ¹¹	2,8	[Lav99]
-----	-----	-----	-----	-----
NL207	600	2,3.10 ¹²	2,8	[For04]
-----	-----	-----	-----	-----
ZMI	500	1,5.10 ⁴²	13	[Mal05]
	600	1,6.10 ³⁸	12	[Gar04]
	700	2,4.10 ²⁶	8,2	[Gar04]
-----	-----	-----	-----	-----
Hi-Ni	600	2,8.10 ⁶¹	6,8	[Ber98b]
	700	3,9.10 ⁵³	5,5	[Pai04]
	500	1,0.10 ³⁰	8,4	[Gau06]
-----	-----	-----	-----	-----
Hi-Ni-S	800	3,4.10 ²⁶	8,3	[Gau06]
	600	3,1.10 ²⁶	7,2	[Gau06]
	800	1,9.10 ²⁴	7,2	[Lit03]
-----	-----	-----	-----	-----
	800	3,3.10 ²⁴	7,2	[Gau06]

Tableau I-10 : Paramètres du modèle empirique de prédiction de la durée de vie pour différentes fibres à différentes températures [Ber98a] [Lit03] [For04] [Gar04] [Pai04] [Mal05] [Gau06].

A. Laforêt et A. Delcamp ont, quant à-eux, pris en compte cet aspect dispersion en réalisant respectivement 30 et 20 essais sur les fils Hi-Ni, NL202 et ZMI [Laf09] [Del08]. L'estimation de la durée de vie à une condition donnée est ainsi plus juste, mais la démarche de prédiction de la durée de vie plus longue à mettre en place. Une procédure fiable a été mise en place durant ces travaux pour prendre en compte ces aspects de dispersion plus efficacement.

iii. Mécanismes responsables de la fissuration lente des fibres SiC

Le mécanisme responsable de la rupture des fibres SiC aux températures intermédiaires provient d'une réaction d'oxydation des fibres. En effet, sous atmosphère inerte, la rupture des fibres n'est pas observée (Figure I-26) [Pai04].

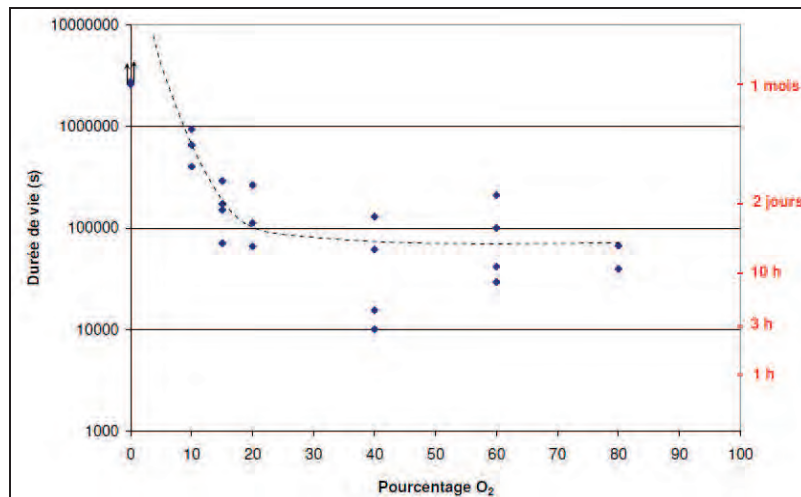


Figure I-26 : Evolution de la durée de vie de fils Hi-Ni à 500°C en fonction du taux d'oxygène dans l'environnement [Pai04].

Partant de ce principe, E. Lara-Curzio associe la durée de vie d'une fibre Nicalon au temps nécessaire pour que l'épaisseur de la couche d'oxyde formée égale la taille du défaut critique [Lar97a] [Lar97b] [Gog94] [Gog95]. En combinant les équations d'oxydation parabolique et la loi de Griffith-Irwin, un exposant $n = 4$ est obtenu (Equation I-11). Ce résultat est en désaccord avec les exposants n déterminés expérimentalement sur les fibres (Tableau I-9). De plus, il a été démontré que l'épaisseur d'oxyde au moment de leur rupture en fatigue statique est bien inférieure à la taille des défauts critiques sur les fibres Hi-Nicalon [Gau06] [Gau09b].

$$K_{IC} = Y\sigma\sqrt{\sqrt{kt}} \quad \text{soit} \quad t = A'\sigma^{-4} \quad \text{eq. I-11}$$

avec k la constante cinétique d'oxydation des fibres à une température donnée et A' une constante matériau.

W. Gauthier a quant à lui suivi l'hypothèse d'un endommagement par fissuration lente [Gau06]. La comparaison des fibres entre-elles laisse penser qu'une augmentation du taux de carbone libre ou d'oxygène conduit au résultat inverse à l'augmentation de la taille des grains de SiC ou du module de Young, c'est-à-dire à une diminution de la durée de vie des fibres. Ces résultats sont en bon accord avec les corrélations entre les propriétés des fibres réalisés précédemment (cf. I.2.b). Il en tire deux mécanismes d'endommagement possibles des fibres (Figure I-27) :

- oxydation du carbone libre [Ber98a] [Gau06] [Gau09b]
- expansion volumique provoquée par l'oxydation des grains de SiC aux lèvres de la fissure (coefficient d'expansion > 2) entraînant son ouverture [Gau06] [Gau09b].

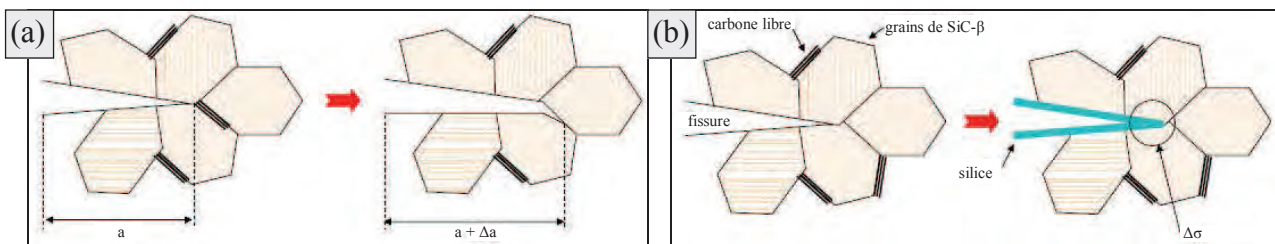


Figure I-27 : Mécanismes supposés de fissuration sous critique des fibres Hi-Ni. a) oxydation du carbone libre, b) oxydation des grains de SiC [Gau06] [Gau09b].

La corrosion sous contrainte de l'oxyde formé en surface n'est pas considérée car cette silice n'est, en condition de fatigue statique, pas contrainte. Ce mécanisme 'endommagement n'a pas été envisagé sur la phase amorphe d'oxycarbure de silicium des fibres de première génération jusqu'à présent. Les phénomènes de gêne stérique par diffusion des molécules n'ont également jamais été considérés.

Conclusions

Le mécanisme de fissuration sous critique des matériaux fragiles semble donc responsable de leur limitation d'utilisation dans le temps. Ce phénomène est provoqué par une réaction chimique « catalysée » sous l'effet de la contrainte appliquée. L'exposant n de la loi de prédiction de la durée de vie permet de quantifier ce phénomène de « catalyse » mécanique. Cette réaction chimique peut être une hydrolyse dans le cas du verre ou une oxydation pour le SiC.

Cette thèse s'intéresse à la prédiction de la durée de vie des fibres commerciales : NL207, TS, TS11 ou ZMI. Les fibres Hi-Nicalon et Hi-Nicalon-S ont déjà été étudiées par W. Gauthier. L'hypothèse de départ est que ces fibres sont elles aussi soumises à la fissuration sous-critique (démontrée pour la NL207 et la ZMI). Seulement les mécanismes de fissuration supposés pour les fibres de seconde ou troisième génération ne s'appliquent pas forcément aux fibres de première génération. Le continuum amorphe pourrait, en effet, avoir un comportement plus proche du verre ou fluer. Afin de mieux cerner les mécanismes responsables de la fissuration sous-critique des fibres, leur oxydation est à présent étudiée.

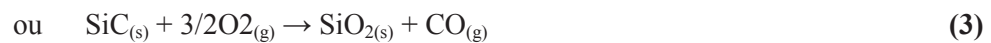
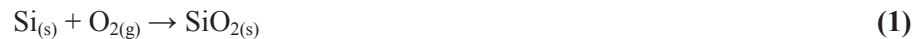
4. Oxydation des fibres de SiC

Cette partie traite des mécanismes d'oxydation du silicium, du carbure de silicium et des fibres base SiC. L'effet de la microstructure ou de la chimie des fibres sur leur tenue à l'oxydation est étudié. L'idée globale, qui sera reprise dans le chapitre III, est de relier la durée de vie d'une fibre à sa tenue à l'oxydation. Les essais de fatigue statique étant menés sous air ambiant, l'effet de l'humidité est également examiné.

a) Oxydation du SiC

i. Phénomène d'oxydation

Le carbure de silicium ou le silicium sont thermodynamiquement instables vis-à-vis de l'oxygène dès la température ambiante pour des pressions partielles supérieures à 100 Pa (0,001 atm.). Il se forme alors une fine couche d'oxyde à leur surface suivant les réactions 1 et 2 ou 3 :



Ces réactions d'oxydation se produisent à l'interface SiO₂-Si ou SiO₂-SiC. La cinétique d'oxydation peut suivre deux régimes : linéaire ou parabolique avec le temps. Ce dernier est contrôlé par le transport de l'oxygène jusqu'à l'interface par diffusion moléculaire [Mot64] pour des températures inférieures à 1400°C [Cos86] [Sib94] [Bon02]. Le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers la silice est faible, ce qui confère à la silice un caractère naturellement passivant [Dea65a] [Atk85]. Le régime d'oxydation linéaire est en revanche limité par la réaction chimique (1 et 2 ou 3) à l'interface, et non le transport. Au cours de l'oxydation, ces deux mécanismes sont en compétition, ce qui a été modélisé par Deal et Grove (Equation I-12) [Dea65a] [Ire77].

$$x^2 + Ax = B(t + \tau) \quad \text{eq. I-12}$$

avec x l'épaisseur d'oxyde formé, τ son épaisseur initiale, A et B les constantes cinétiques.

Pour des temps d'oxydation longs, l'épaisseur d'oxyde est grande : le terme Ax devient négligeable devant x^2 . L'oxydation suit alors une cinétique parabolique ($x^2=B(t+\tau)$) limitée par la diffusion de l'oxygène. En revanche, pour des temps d'oxydation courts, l'épaisseur d'oxyde est très faible : le terme x^2 devient négligeable devant Ax et l'oxydation suit un régime linéaire ou « réactif » ($x=B/A(t+\tau)$). D'après ce modèle, il existe une épaisseur d'oxyde (comprise entre 50 nm pour le Si [Dea65a] et 100 nm pour le SiC [Rad03] [Vic02]) à partir de laquelle la silice devient passivante : ce qui correspond au passage du régime linéaire au régime parabolique d'oxydation (transition linéaire-parabolique). Cette épaisseur dépend bien entendu de la microstructure de la silice. Cette dernière, issue de l'oxydation du Si ou du SiC, entraîne une augmentation volumique d'un facteur supérieur à 2 (facteur de recouvrement).

ii. Oxydation du carbure de silicium

L'oxydation du carbure de silicium est plus lente que celle du silicium car il faut 1,5 ou 2 moles de dioxygène pour former une mole de SiO_2 suivant que l'on forme du CO ou du CO_2 , au lieu d'une mole d' O_2 dans le cas du silicium. L'élimination du CO ou du CO_2 peut également ralentir l'oxydation. Les constantes cinétiques dépendent fortement de l'orientation cristallographique du SiC (0001 ou $000\bar{1}$) [Har75] [Cos86] [Zhe90a] [Ram96] et de l'interface SiO_2 -SiC. Une zone de transition pouvant dépasser 100 nm d'épaisseur contenant des clusters de carbone, de l'oxycarbure de silicium et des liaisons Si-Si a été mise en évidence [Önn97] [Jer00] [Pog04].

La thermogravimétrie est le moyen de caractérisation le plus répandu pour l'étude de l'oxydation. Cependant, la transposition du gain en masse à une épaisseur d'oxyde est délicate. Outre l'aspect surface spécifique dans le cas des fibres, il faut également prendre en compte la perte de masse due au départ du CO ou du CO_2 . Les énergies d'activation de l'oxydation du carbure de silicium rapportées sont comprises entre 110 et 140 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $T < 1350^\circ\text{C}$ [Ogb95] [Cos81] [Cos86] [Zhe90b] [Jac97] ce qui est de l'ordre de la diffusion des molécules d'oxygène à travers la silice amorphe ($113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [Nor61].

Nombres de cinétiques d'oxydation ont été mesurées à plus de 1200°C [Cos81] [Cos85] [Cos86], températures auxquelles la silice peut cristalliser. Une modification notable des énergies apparentes d'activation de l'oxydation est calculée dans cette gamme de températures [Trip75] [Cos81] [Cos86]. Pour des températures supérieures à 1450°C , les énergies d'activation sont de l'ordre de $300\text{-}400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est de l'ordre de grandeur de la diffusion ionique de l'oxygène [Zhe90a].

Peu d'auteurs se sont en revanche intéressés à l'oxydation du SiC aux températures intermédiaires ($T < 1000^\circ\text{C}$). L'expansion volumique provoquée par l'oxydation devrait conduire à des surcontraintes de compression de la silice, qui ne pourraient se relaxer par déformation plastique [Ire82]. Ces surcontraintes pourraient limiter la diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde [Nog84] [Gog95] et augmenter les énergies d'activation à $150\text{-}200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Har75] [Fit74] [Sch82]. Ceci est contredit par les résultats de B. Frisch et. al qui calculent une énergie d'activation de $110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre 575 et 870°C [Fri88]. C. E. Ramberg et. al se sont également intéressés à l'oxydation de monocristaux de SiC ou de carbure de silicium déposé par CVD entre 800 et 1100°C avec respectivement des énergies d'activation de 99 et $94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en régime parabolique et de 159 et $170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en régime linéaire.

b) Oxydation des fibres base carbure de silicium

i. Cinétiques d'oxydation des fibres

Les fibres base SiC, sont constituées de plusieurs phases, ce qui leur donne un comportement à l'oxydation différent de celui du SiC. Les fibres de première génération, contenant déjà une certaine proportion d'oxygène, devraient s'oxyder plus rapidement. Toutes les fibres SiC citées précédemment ont été étudiées dans la littérature, mais aucun auteur n'a réalisé d'étude complète sur ce sujet (seules 3 ou 4 fibres comparées généralement). Les constantes cinétiques sont estimées par thermogravimétrie (Equation I-13) avec, dans certains cas, une estimation de l'épaisseur d'oxyde formée à la surface des fibres. Les changements de méthode d'exploitation, selon les auteurs, rendent la comparaison des constantes cinétiques délicate. En revanche l'énergie apparente d'activation ne devrait pas en pâtir et donc être comparable.

$$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + A' \left(\frac{\Delta m}{m}\right) = B'(t + \tau') \quad \text{eq. I-13}$$

avec Δm le gain de masses, τ' la masse initiale d'oxyde, A' et B' les constantes cinétiques.

Ces cinétiques d'oxydation sont obtenues, dans l'ensemble, à des températures supérieures à 1000°C ce qui est supérieur aux températures visées pour ce travail. Il est possible de citer les travaux de M. Shibuya qui a étudié l'oxydation des fibres NL200 et Lox-M jusqu'à 600°C [Shi92a] [Shi92b]. A cette température, il semble que la constante cinétique ne suive plus la loi d'Arrhenius (vitesse d'oxydation plus lente que prévue) (Figure I-28.b). A partir des données regroupées de la littérature aux températures intermédiaires, un classement de la tenue à l'oxydation des fibres peut être proposé (Figure I-28) :

$$\text{TS} < \text{NL200} < \text{Lox-M} < \text{Lox-E} < \text{Hi-Ni-S} < \text{ZM} < \text{ZMI} < \text{Hi-Ni} < \text{SA} < \text{ZX}$$

Ce classement montre que les fibres synthétisées à partir du PZC sont plus résistantes à l'oxydation [Iga03] que les fibres sans élément métallique ou dopées au titane. Ce gain est encore plus net sur la fibre ZX obtenue en utilisant un sol-gel de zircon. Le classement de la fibre Hi-Nicalon S est ici surprenant étant donné qu'elle semble s'oxyder plus rapidement que la Hi-Ni [Shi00b].

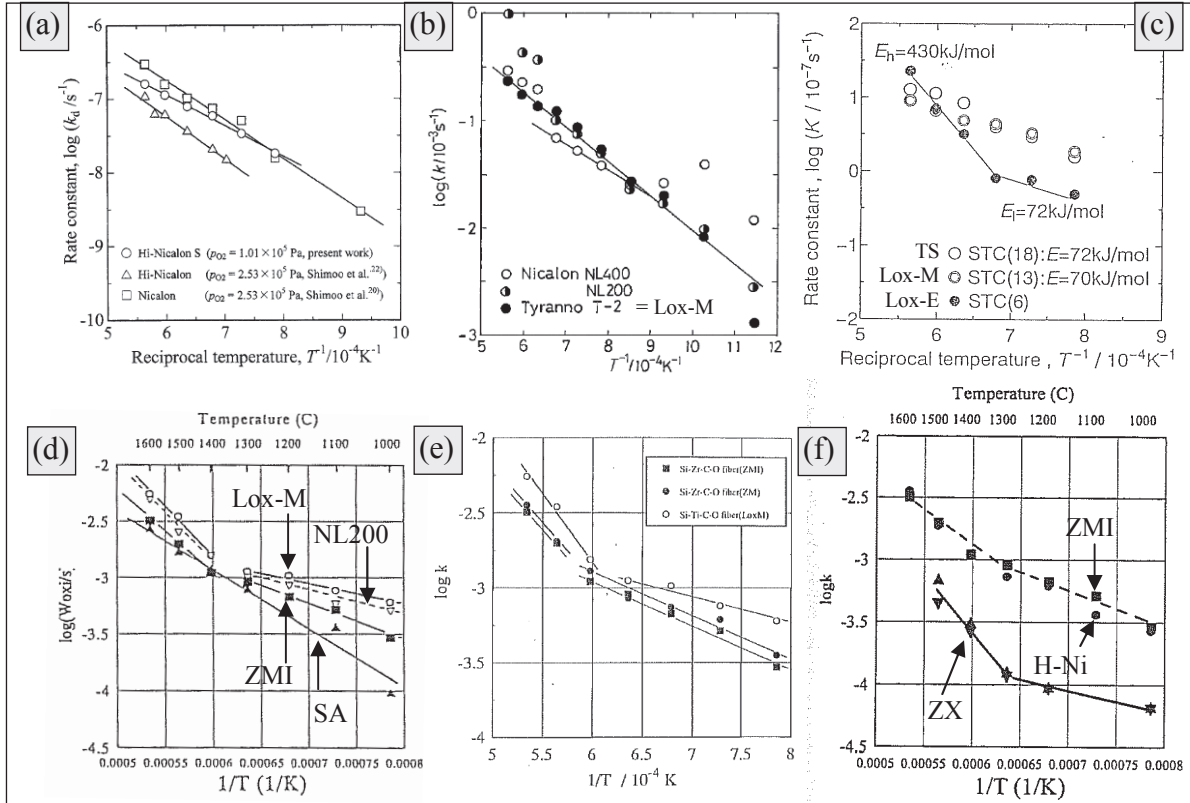


Figure I-28 : Evolution des constantes cinétiques d'oxydation avec la température (a) [Shi00b] (b) [Shi92b] (c) [Kak95] (d) [Kum98] (e) [Yam01] (f) [Kum00a].

Ces cinétiques ont toutes été obtenues en considérant un régime cinétique parabolique. La partie linéaire d'oxydation des fibres a été mise en évidence par M. Huger sur les 10 premières heures d'oxydation des fibres NL202 à 700 et 800°C [Hug93]. Le changement de pente transition entre 1200 et 1400°C pourrait s'interpréter par la cristallisation de la silice en cristobalite ou le changement de mode de diffusion de l'oxygène (moléculaire-ionique).

De ces diagrammes, il est possible de calculer les énergies d'activation de l'oxydation (Tableau I-10). Elles sont globalement comprises entre 70 et 150 kJ.mol⁻¹. En régime parabolique, cette énergie dépend directement de l'état d'organisation de la silice, qui pourrait être influencé par la composition des fibres (présence d'éléments métalliques, taux de carbone ou d'oxygène). Cependant, les écarts relevés suivant les auteurs empêchent toute comparaison, ce qui dénote une certaine lacune dans la littérature dans la comparaison des cinétiques d'oxydation des fibres de SiC. Nous nous proposons, dans ce travail, d'y remédier en réalisant une étude cinétique systématique et complète de l'ensemble des fibres de SiC disponibles.

Fibre	Régime cinétique	Gamme d'étude (°C)	Atmosphère	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Réf.
NL200	P	800-1500	25% O ₂	102	[Shi98]
	L	800-1500	25% O ₂	45	[Shi98]
	P	900-1200	20% O ₂	85	[Vir97]
	P	800-1200	O ₂	69	[Fil91]
	P	800-1200	20% O ₂	77	[Fil91]
	P	700-1200	20% O ₂	80	[Hug93]
	P	1500-600	O ₂	27	[Shi92b]
	P	1100-1500	O ₂	137	[Shi94]
	P	1200-1400	O ₂	107	[Cho97a]
	P	1000-1200	O ₂	90	[Cho97b]
Hi-Ni	P	800-1200	O ₂	70	[Cho00]
	P	1100-1500	O ₂	234	[Shi94]
	P	1200-1500	25% O ₂	109	[Shi00c]
	L	1200-1500	25% O ₂	155	[Shi00c]
	P	1000-1300	20% O ₂	67	[Kum00a]
	P	1200-1400	O ₂	107	[Cho97a]
	P	1000-1400	O ₂	96	[Cho97b]
Hi-Ni-S	P	800-1000	20%O ₂	160	[Boy05]
T-S	P	1000-1500	25% O ₂	79	[Shi00b]
Lox-M	P	1000-1500	O ₂	72	[Kak95]
	P	1000-1500	O ₂	70	[Kak95]
	P	900-1200	20% O ₂	72	[Gre97]
	P	600-1500	O ₂	27	[Shi92b]
Lox-E	P	1000-1400	20% O ₂	20	[Yam01]
	P	1000-1300	O ₂	72	[Kak95]
	P	900-1200	20% O ₂	84	[Gre97]
ZMI	P	1100-1350	O ₂	101	[Cho00]
	P	1000-1400	20%	26	[Yam01]
ZM	P	1000-1300	20% O ₂	69	[Kum00a]
ZX	P	1000-1400	20% O ₂	30	[Yam01]
SA3	P	1000-1300	20% O ₂	44	[Kum00a]
SiC pressé	P	1000-1200	20% O ₂	189	[Mog06]
SiC fritté	P	1200-1400	20% O ₂	155	[Cos81]
	P	1200-1400	20% O ₂	134	[Cos81]

Tableau I-11 : Energies d'activation de l'oxydation des fibres SiC (P = parabolique, L = linéaire).

ii. Effet de l'ajout d'éléments métalliques

Les fibres Tyranno (Ube Industries) contiennent une faible proportion d'hétéroélément comme cela a été dit précédemment (Tableau I-4). Y. Gogotsi et al. ont montré que le titane, présent dans les fibres TS et Lox-M, se retrouve à l'état oxydé dans la couche de silice [Gog94]. Le même résultat est attendu pour les fibres contenant du zirconium ou de l'aluminium. Bien que ces hétéroéléments soient présents en faible quantité au sein des fibres (0,2 à 1% at.), ils semblent influencer la stabilité thermique (Figure I-15) et chimique (Figure I-28) des fibres [Iga03]. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence des éléments métalliques sur certaines propriétés de la silice, notamment sa perméabilité à l'oxygène et son organisation. L'étude qui suit porte spécifiquement sur l'effet du titane, du zirconium et d'autres éléments tels que l'aluminium ou le zinc sur les propriétés de la silice.

Effet du zirconium

De nombreux travaux portent sur les verres à forte teneur en zirconium pour le stockage des déchets radioactifs. L'ajout de zirconium, sous forme de son oxyde, permet d'augmenter la stabilité chimique (Figure I-29.b), la viscosité, la température de transition vitreuse (Figure I-29.a), la température de fusion, et la densité du verre [Fis05] [Tau05] [Kar06] [Kar08b]. Ces propriétés sont indispensables pour le stockage sur des durées très longues de ce type de déchets [Fis05].

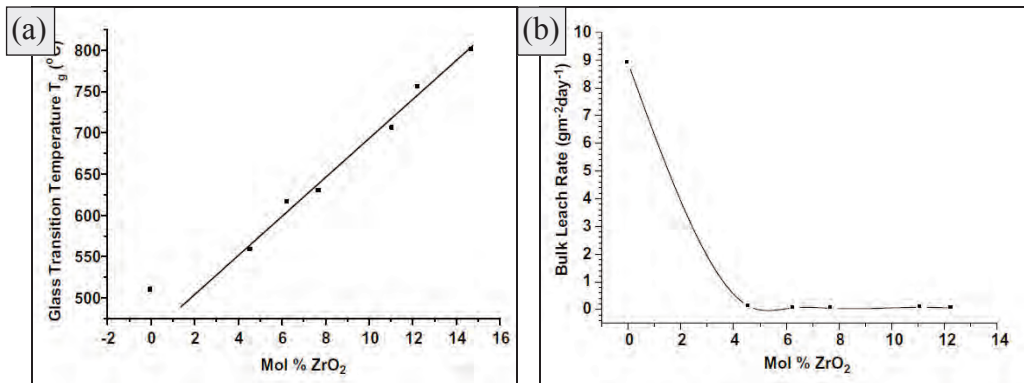
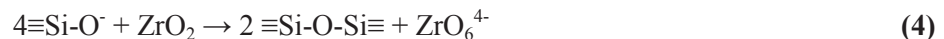


Figure I-29. Evolution de la température de transition vitreuse (a) et de la vitesse de dissolution du verre (b) en fonction du taux de zircone [Fis05].

R. Karell et F. Farges attribuent un rôle de réparateur de réseau aux octaèdres ZrO₆, présents dans les verres [Far91a] [Con11], par formation de liaisons avec les oxygènes non pontant du réseau (réaction 4) [Far91b] [Kar06] [Kar08b]. L'élimination des oxygènes non pontant conduirait à une repolymérisation du réseau de la silice.



Effet du titane

Les verres du système SiO₂-TiO₂ ont, dans un premier temps, été étudiés pour leur faible dilatation thermique [Yol80] [Hay83]. Le TiO₂ de coordination 4 pourrait jouer le rôle de formateur de réseau [Ste48]. Au-delà de 20% at. de TiO₂, le titane se trouverait sous forme de rutile avec une coordination de 6 ($\alpha_{\text{th}} = 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), ce qui expliquerait l'augmentation du coefficient de dilatation thermique du verre pour ces compositions [Hay83].

Les travaux concernant l'ajout de titane à la silice portent également sur son rôle d'agent de frittage ou de nucléation [Kim96b] [Kha02] [Hay83] [Hol02]. Par ajout de 8% at. de TiO₂, il est possible d'abaisser la température de cristallisation de la cristobalite de 100°C (Figure I-30) [Kim96b] [Kha02]. La stabilité chimique du verre contenant du TiO₂ est légèrement améliorée [Tau05] mais ce n'est qu'en y ajoutant ZrO₂ qu'une très bonne stabilité chimique est obtenue [Tau05].

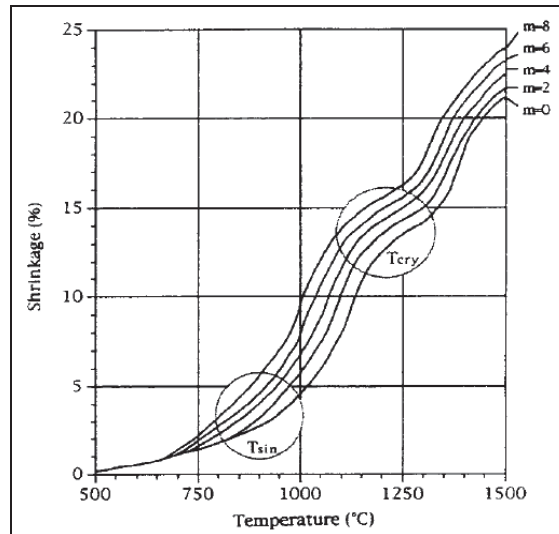


Figure I-30. Courbes de dilatométrie pour un verre de composition $m\text{TiO}_2-(100-m)\text{SiO}_2$ [Kim96b].

Effet d'autres éléments

Les verres alumino-silicatés montrent une amélioration de la durabilité chimique pour des solutions basiques [Pau77]. Le phénomène de réparation du réseau décrit avec le zirconium est également envisageable pour l'aluminium par la transformation de l'alumine Al_2O_3 en anion AlO_4^{5-} [Kar06].

Le cas de l'oxyde de zinc (ZnO) est souvent repris pour améliorer la durabilité chimique des verres [Tau05] [Pau77]. Cet oxyde pourrait également être réparateur de réseau par transformation de ZnO en anion ZnO_4^{2-} [Kar08b].

c) Influence de l'humidité sur la cinétique de l'oxydation

Les composites pour l'aéronautique sont soumis à des pressions partielles d'eau de l'ordre de 10 kPa en conditions d'utilisation [Opi99]. Il est donc important de savoir quel pourrait être l'effet de la vapeur d'eau sur les cinétiques d'oxydation des fibres puisqu'elle est oxydante au même titre que l'oxygène (réaction 5 et 6).



La cinétique d'oxydation en présence d'humidité suit, elle aussi, un régime paralinéaire. Deal et Grove ont montré que la diffusion de la vapeur d'eau est plus rapide que celle de l'oxygène à travers la couche d'oxyde, avec une énergie d'activation de $68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, contre $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en atmosphère sèche [Dea65a]. Cette énergie d'activation est proche de celle de la diffusion des molécules d'eau à travers le quartz fondu ($75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [Dor69].

Dans le cas du SiC, la réaction d'oxydation est plus complexe. Pour des températures inférieures à 900°C, il y a formation de méthane (réaction 6). La vapeur d'eau accélère fortement sa cinétique d'oxydation, d'un facteur 5 à 20 [Sin76] [Fit74] [Tre85] ce qui s'explique par une fragilisation de la structure de la silice par l'hydrolyse des liaisons Si-O (Figure I-17) [Dor76] [Ire77] [Kaj10]. La figure I-31.b montre que la cinétique d'oxydation des fibres NL202 est multipliée par 3 entre 0 et 0,75 kPa H₂O [Vir97].



La vapeur d'eau peut également provenir des fibres elles-mêmes. O. Greck et al. rapportent un taux d'hydrogène au sein des fibres Lox-M et Lox-E de l'ordre de 3% atomique. Ils montrent que l'hydrogène se dégage à partir de 1200°C correspondant à leur température de pyrolyse [Gre97]. Ce même résultat est trouvé avec les fibres NL202 [Vir97]. Afin de mettre en évidence l'impact de cet hydrogène intrinsèque, ils réalisent des essais d'oxydation sur des fibres brutes et déshydrogénées (1250°C sous hélium) et montrent des différences notables sur la Lox-E (Figure I-31.a). Les énergies d'activation apparentes d'oxydation des fibres Lox-M, Lox-E et NL202 d'origine valent respectivement 71, 84 et 85 kJ.mol⁻¹ et augmentent d'environ 30 kJ.mol⁻¹ après le traitement thermique de « déshydrogénation ».

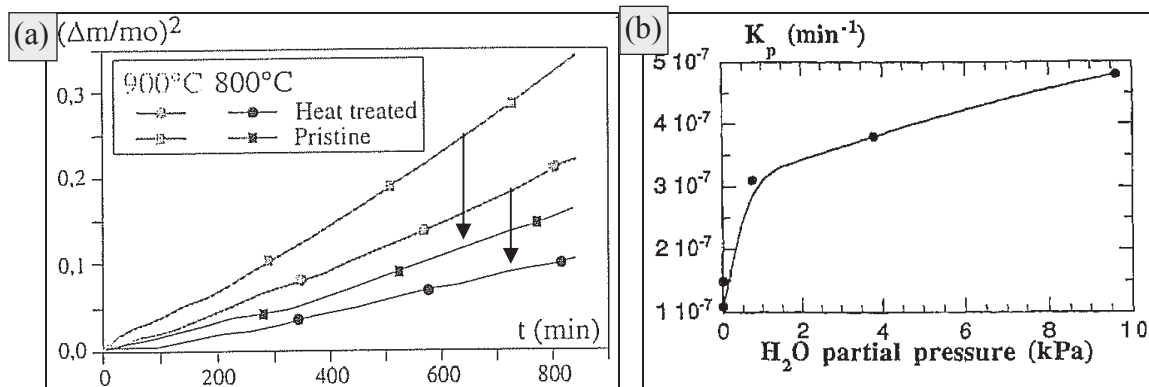


Figure I-31 : Oxydation de fibres Lox-E avant et après traitement thermique à 1250°C sous He (déshydrogénation) (a) [Gre97] et effet de la pression partielle d'eau sur l'oxydation (b) [Vir97].

Conclusions

L'oxydation du silicium, du SiC et des fibres base SiC suivent un régime d'oxydation paralinéaire. Le régime est parabolique (limité par la diffusion moléculaire) pour des temps d'oxydation longs aux températures intermédiaires, avec des énergies d'activation de l'ordre de 110-120 kJ.mol⁻¹. Des différences peuvent apparaître selon la microstructure de la silice (vapeur d'eau, élément métalliques...). Pour les temps d'oxydation courts, le régime est linéaire avec le temps (limité par la réaction chimique à l'interface et caractéristique du substrat). D'autres traitements dans ce régime cinétique sur le SiC ont été recherchés, tel que l'halogénéation des carbures traité dans la suite.

5. Traitement de modification de surface : chloration des carbures

L'une des sources d'information les plus complètes concernant le silicium ou le SiC est le domaine de la microélectronique. En effet, des recherches de pointe ont été et sont menées sur le SiC, qui présente une large bande interdite. Bien que cette application réponde à des problématiques éloignées des nôtres, la base de données accumulées sur les attaques chimiques (pour la réalisation de systèmes micro ou nanoélectromécaniques, MEMS ou NEMS) [Cim07] ou l'incorporation des dopants (p ou n) [Ben06] s'avère très utile. Ces données ont permis de sélectionner les pistes pour étudier la réactivité chimique des fibres. Le traitement d'halogénéation en fait parti, puisque les attaques chimiques du SiC (effectuées pour obtenir un relief bien particulier) en voies gazeuses utilisent par exemple des halogénures.

a) Chloration des différents carbures

Les premiers traitements d'halogénéation d'un carbure ont été rapportés au début du 20^{ème} siècle par O. Hutchins. Son invention porte sur la production de chlorure de silicium (SiCl_4) par réaction entre le dichlore gazeux ($\text{Cl}_{2(g)}$) et le carbure de silicium (réaction 7) [Hut18] [Lea41] [Fau60]. Un second brevet a ensuite été déposé sur l'élimination du résidu carboné de la réaction [And56].



Le carbone issu des carbures n'a été étudié qu'à la fin des années 1950 avec l'introduction d'un quatrième état du carbone (après le diamant, le graphite et les charbons actifs) : le carbone amorphe, nommé charbon actif minéral par opposition au charbon actif organique [Moh59]. Une autre dénomination couramment utilisée est CDC pour Carbide Derived Carbon. Ce carbone a alors été obtenu par chloration de différents carbures (silicium, aluminium, bore, titane, zirconium) [Nil64] [Moh62]. Il présente une micro ou mésoporosité, c'est-à-dire des pores inférieures à 2 ou 50 nm d'après la classification IUPAC [Rou03].

Les CDC amorphes ont une aire spécifique équivalente supérieure à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ce qui les assimile aux charbons actifs. Ils présentent l'avantage d'avoir une distribution des tailles de pores très étroite contrairement à ces derniers, ce qui permet d'envisager des applications dans la filtration, le médical [Bur11], le stockage d'hydrogène ou les électrodes de super-capacités par exemple. De nombreuses recherches ont été menées sur la maîtrise de la taille des porosités dans ce but, en adaptant les conditions expérimentales ou le substrat [Urb04] [Gog05a] [Das05] [Hof05] [Avi06] [Jän07] [Pop10] [Yeo10] [Vak11] (Figure I-32). Des catalyseurs [Lei02] [Per03] [Kää08] [Kor09a] ou des post-traitements du CDC [Oss09] [Por09] [Kor10] [Sch11] peuvent également être employés.

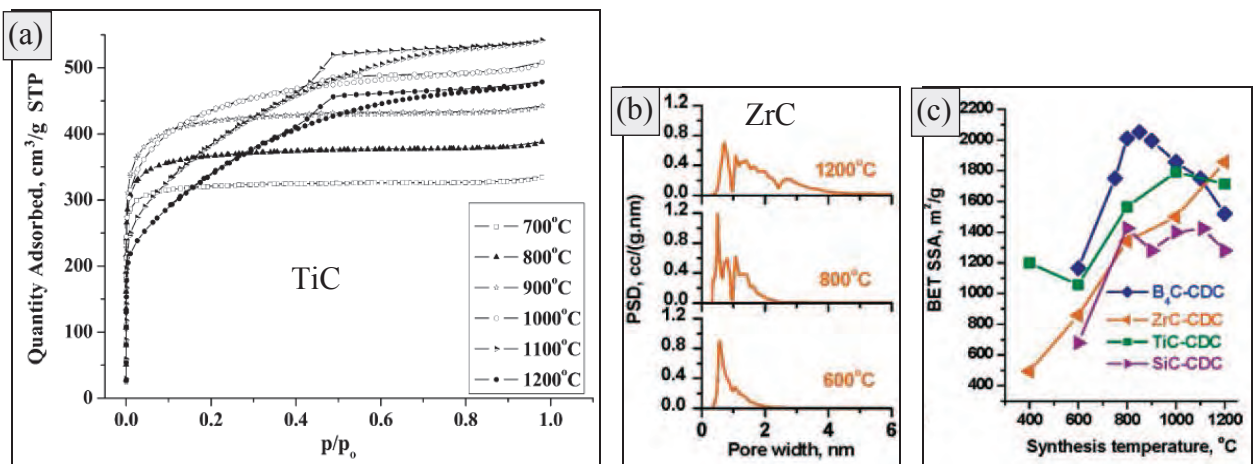


Figure I-32 : Evolution de la porosité du CDC suivant (a) la température de chloration [Urb04] ou (b et c) le substrat [Gog05a].

Le carbone issu des carbures est hybridé sp^2 et sp^3 . Différents états du carbone ont été détectés au sein du CDC suivant les conditions expérimentales. Par exemple, l'ajout d'hydrogène favorise l'apparition de diamant [Gog01]. Du carbone sous forme d'oignons, de nanotubes, de fullerènes, de rubans ou de graphite a également été observé par microscopie en transmission (Figure I-33) [Wel03] [Wel06].

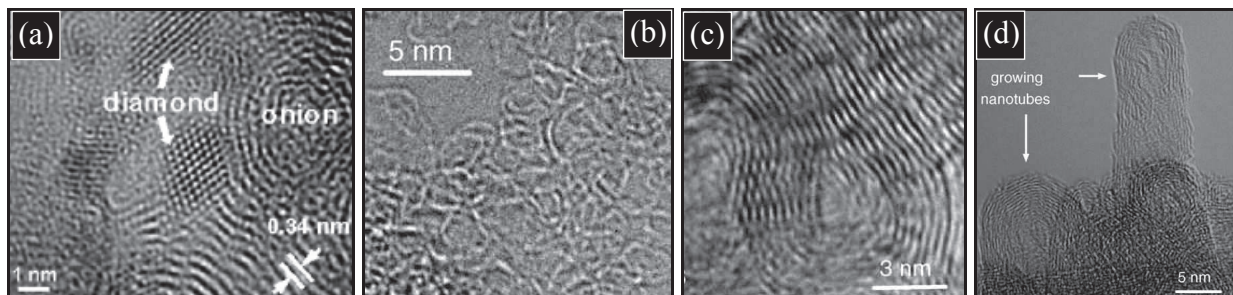


Figure I-33 : Différentes formes du carbone prises par le CDC (a) diamant, oignon, (b) fullerène, (c) ruban, (d) nanotube [Wel03] [Wel06].

Le carbone étant poreux, le transport des espèces gazeuses jusqu'à l'interface s'est avéré non limitant. Ainsi, des cinétiques de transformations linéaires avec le temps ont été rapportées dans le cas du carbure de titane ou de niobium [Kor08] [Bec10]. Des énergies d'activation apparentes de $6,5$ et 50 kJ.mol^{-1} ont été calculées pour le TiC [Bec10] [Kir60], 38 kJ.mol^{-1} pour le NbC [Kir60] ou encore 70 kJ.mol^{-1} pour le ZrC [Ore66].

b) Chloration du SiC

Les traitements d'halogénéation des carbures ont été principalement rapportés en utilisant du dichlore gazeux, pur ou dilué. A notre connaissance, aucun travail ne s'est intéressé au traitement de bromation ou d'iodation du SiC. Sa fluoration a tout de même été étudiée [Pur34] [Pan90] [Bat10] [Bat11]. La démarche adoptée est de choisir l'halogène de l'étude d'après un travail thermodynamique (0-1000°C isobare à P_{atm}) couplé avec des considérations expérimentales (Figure I-34). Elle montre que :

- Le fluor réagit dès la température ambiante pour former du SiF_4 gazeux. L'excès de fluor forme du CF_4 aux mêmes températures. Le carbone restant demeure sous forme solide [Bat10].
- Le chlore réagit dès la température ambiante pour former $SiCl_4$ gazeux ($T_{\text{ébullition}} = 58^\circ\text{C}$). Le CCl_4 est minoritaire à plus de 500°C [Gog06].
- Le brome réagit également dès la température ambiante avec le SiC pour former du $SiBr_4$ liquide dans un premier temps puis gazeux à plus de 100°C . A plus de 850°C , des sous-bromures de silicium apparaissent. Aucune réaction ne se produit entre le brome et le carbone jusqu'à 1000°C .
- L'iode réagit aussi à température ambiante pour former du SiI_4 solide qui se sublime vers 300°C . Des sous-iodures de silicium font leur apparition à plus de 1000°C . L'iode ne réagit pas avec le carbone dans cette gamme de températures.

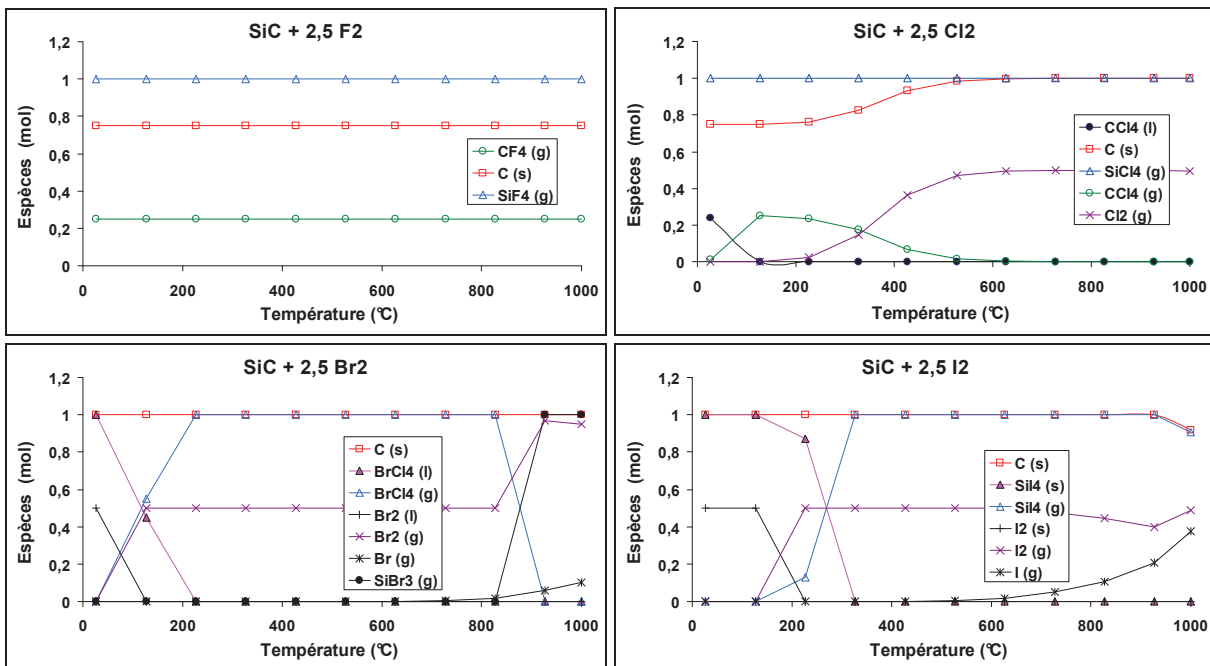


Figure I-34 : Etude thermodynamique de la réaction d'halogénéation du SiC.

Un traitement au fluor demanderait une bonne maîtrise des taux de conversion car tout excès de F_2 entrainerait l'élimination du CDC. Le brome ou l'iode ne présenteraient pas cet inconvénient. A notre connaissance ces gaz n'ont été utilisés que sur le ZrC [Bab84]. Nous ne nous intéressons pour cette étude qu'aux traitements au dichlore qui présente l'avantage d'être gazeux dès la température ambiante (pas de préchauffage des gaz) et moins dangereux que le fluor.

Le carbure de silicium demeure, avec le TiC, le matériau le plus étudié en termes de transformation en CDC. Il présente un caractère microporeux et devient mésoporeux pour un traitement au-delà de 1000°C [Chm06] [Kor09b]. Aux basses températures, des tailles de pores comprises entre 5 et 10 Å ont été rapportées [Kyu99] [Smo04] [Kor09b] (Figure I-35). L'aire spécifique équivalente du CDC-SiC est comprise entre 1000 et $1500\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [Gog97] [Gog05b] [Kää08] [Kor10] [Ruf11]. Elle augmente avec la température de traitement puis diminue lorsque les mésopores apparaissent.

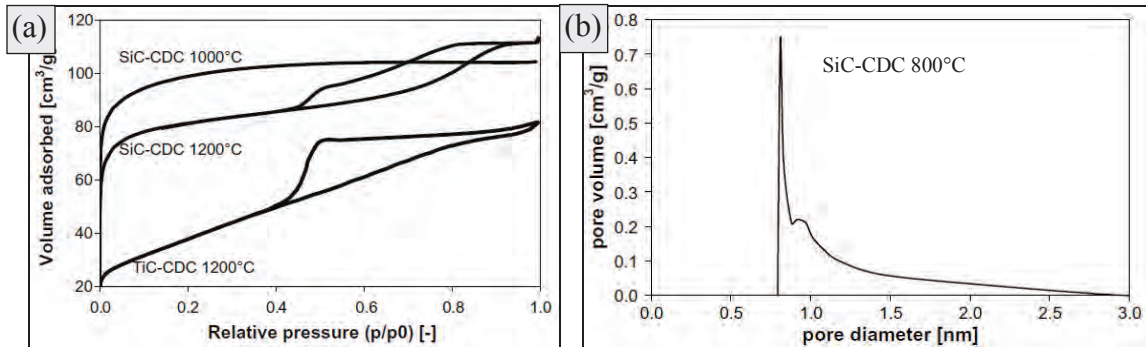


Figure I-35 : Caractérisation physique du CDC-SiC (a) isotherme d'adsorption d'azote à 77K, (b) distribution des tailles de pores [Kor09b].

La cinétique de chloration du SiC est linéaire avec le temps [Ers01] [Gup07] [Kor09b] pour des épaisseurs inférieures à 200 μm et devient parabolique pour des épaisseurs supérieures [Lee06]. L'étude chimique élémentaire en profondeur du CDC montre un profil inverse entre le silicium et le chlore, ce qui signifierait que le silicium est transporté par diffusion depuis l'interface jusqu'à la surface avant d'être transformé en SiCl_4 [Lee06]. La taille de la molécule de SiCl_4 est en effet trop grosse pour être transportée à travers les micropores.

D'un point de vue cinétique, la chloration est, comme l'oxydation, sensible à l'orientation cristallographique du SiC [Zin06]. Deux énergies d'activation de la chloration du SiC ont été rapportées : 50 kJ.mol^{-1} entre 650 et 800°C [Kor09b] et 165 kJ.mol^{-1} entre 900 et 1000°C [Lee06]. Ces énergies ne peuvent être comparées, ce qui montre une certaine lacune dans ce domaine.

Ce traitement peut également être réalisé avec du chlorure d'hydrogène [Cam06]. Dans ce cas, des cinétiques de transformation très lentes sont obtenues, même à 1200°C. Deux autres traitements permettent de former du carbone à partir des carbures, l'eau en condition supercritique (dissolution de la silice) [Gog98] [Kra00] et la décomposition thermique [Cam06]. Ces trois autres voies ne sont pas envisageables sur les fibres SiC.

c) Chloration des fibres SiC

L'idée de départ de Y. Gogotsi sur le traitement des fibres de SiC était de produire un nouveau matériau d'interphase. Le caractère déviateur des fissures nécessite l'utilisation d'un matériau ayant des propriétés mécaniques plus faibles, comme le CDC par exemple. En outre, par transformation de la surface même des fibres, les contacts interfibrilles sont éliminés (Figure I-36), ce qui pourrait grandement améliorer les propriétés mécaniques des composites [Del08] [Los10] et donc leur durée de vie. Cette méthode d'obtention d'une interphase ouvre de nouvelles voies, en remplacement du PyC ou du BN simplement déposés par CVI.

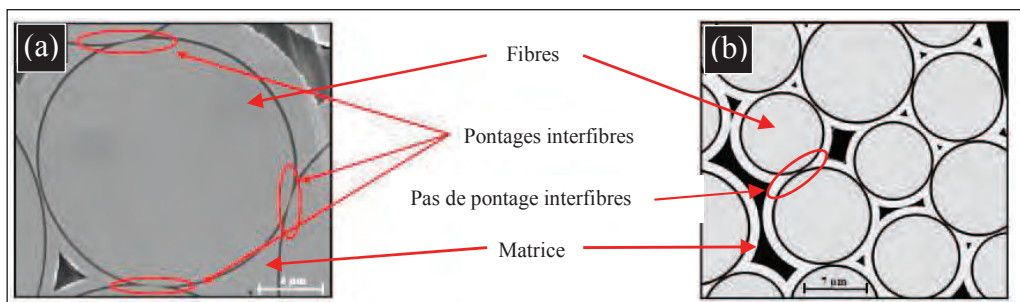


Figure I-36 : Elimination de contacts interfibrilles au sein d'un composite (a) dépôt PyC, (b) CDC [Del08].

La réactivité des fibres SiC vis-à-vis du chlore a peu été étudiée en comparaison, [Gog98] [Che03a] [Che04a] [Del08] [Bri09] [Del10a]. On note un intérêt particulier porté aux matériaux Si-C-O, s'apparentant aux fibres Si-C-O de première génération, à partir des années 2010 [Bri09] [Ros10] [Vak11], en raison de leur forte réactivité au chlore couplé à leur faible coût de production.

Y. Gogotsi et al. montrent que les fibres TS sont sensibles à l'action du chlore dilué à 3,5% dans l'argon dès 450°C. Ils obtiennent à leur surface une couche homogène de carbone dépourvue de silicium [Gog98] (Figure I-36.b). Ce même traitement réalisé sur les fibres ZMI, Hi-Ni et SA ne donna en revanche pas d'excédent de carbone [Che04a]. Ces fibres ont visiblement une réactivité moindre vis-à-vis du chlore par rapport à la TS, ce qui est aussi le cas vis-à-vis de l'oxygène.

D'un point de vue cinétique, seules les fibres NL202 et ZMI ont été étudiées. Un régime linéaire avec le temps et exponentiel avec la température est obtenu (Figure I-37) [Che03a] [Del08]. La fibre ZMI présente une cinétique plus faible et une énergie d'activation plus grande (200 kJ.mol⁻¹) que la fibre NL202 (140 kJ.mol⁻¹), entre 550 et 675°C sous dichlore pur à P_{atm}. [Del08]. L. Chen rapporte une énergie d'activation de la fibre ZMI de 140 kJ.mol⁻¹ dans ces mêmes conditions [Che03a] [Che04a]. Les diamètres des fibres n'excédant pas 20 μm, le régime parabolique n'a pas été observé [Lee03].

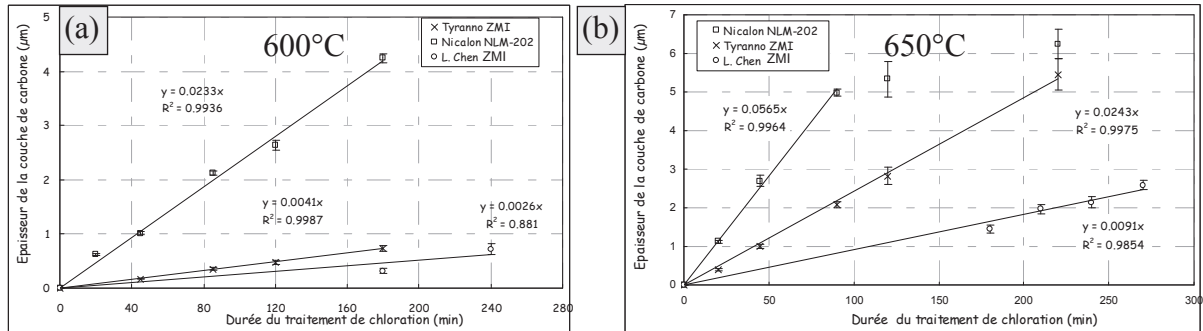


Figure I-37 : Cinétiques de transformation des fibres ZMI et NL202 à 600°C (a) et 650°C (b) [Del08] [Che03].

Les travaux d'A. Delcamp montrent que le carbone formé par ces traitements de chloration sur les fibres est microporeux avec des tailles de pores de 8,6 Å (déterminés par adsorption d'azote à 77K par la méthode Horvath-Kawazoe en pores lenticulaires). L'aire spécifique équivalente et le volume poreux du CDC augmentent avec la température de traitement. Elle peut atteindre 1500 m².g⁻¹ pour les fibres NL202 et ZMI traitées à 700°C [Del08].

Ce résultat doit être mis en parallèle avec l'étude sur la désorption du CDC. En effet, ce carbone, obtenu à partir d'une fibre NL202 totalement transformée à 675°C, contient près de 10% at. de chlore chimisorbé. Un post traitement sous atmosphère inerte d'une heure permet d'éliminer une partie de ce chlore à partir de 700°C et l'élimine totalement à 1000°C (Tableau I-11). La spectrométrie de masse met bien en évidence l'élimination du chlore au-delà de 600°C, mais également le départ d'espèces aliphatiques entre 400 et 600°C. La perte de masse relative peut atteindre 22% à 1300°C et s'avère complète après seulement 1 heure à 700°C sous vide dynamique [Del08] [Maz08].

L'aire spécifique du carbone désorbé passe de $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à près de $1900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après désorption à 700°C sous flux d'argon. Le chlore chimisorbé dans le carbone obstrue certainement les plus petits pores. Ainsi, l'augmentation de l'aire spécifique subséquente à l'augmentation de la température de chloration, pourrait simplement venir d'une désorption partielle du chlore en fin d'expérience, lorsque l'atmosphère est inertée. De la même manière, la taille moyenne des pores diminue (de $8,6$ à $8,2 \text{ \AA}$) et le volume poreux augmente (de $0,64$ à $0,82 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) durant la désorption. Des tailles moyennes de pores de $7,5 \text{ \AA}$ sont même obtenues après désorption à 1300°C (Tableau I-11) [Del08] [Maz08]. Ce carbone conserve son caractère purement microporeux, malgré sa réorganisation partielle. D'autres atmosphères de désorption sont rapportées dans la littérature : hydrogène, argon ou ammoniac [Gup07] [Por10].

Désorption 1h sous Ar	Réf	450°C	700°C	1000°C	1300°C
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1500	1700	1850	1900	1900
Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,64	0,76	0,82	0,84	0,85
Taille moyenne pores (\AA)	8,6	8,3	8,1	7,8	7,5
% at. Cl	9,5	8,2	5,8	1,0	0

Tableau I-12 : Caractéristiques du carbone microporeux après désorption d'une heure sous argon [Del08] [Maz08].

Des essais mécaniques sur des composites renforcés par des fibres traitées au chlore, sans dépôt d'interphase, montrent un caractère endommageable pour une épaisseur de 500 nm avec un gain de 20% sur les contraintes et déformations à rupture [Del08]. Néanmoins, le CDC s'oxyde dès 225°C , avec une énergie d'activation de $130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [Maz08] [Del10b], ce qui s'explique par la structure amorphe et métastable du carbone. Cette instabilité en conditions oxydante a freiné l'essor du CDC en temps qu'interphase dans les CMC.

Conclusions

Le traitement de chloration conduit à la formation d'une couche de carbone microporeux par élimination des atomes de silicium du substrat carburé. Ce traitement suit un régime cinétique linéaire, comme l'oxydation durant les premiers instants, ce qui permet de caractériser chimiquement le substrat. Par transformation de la surface mêmes des fibres, il évite les contacts interfibrés. En revanche, le caractère facilement oxydable de ce carbone empêche son utilisation dans les composites.

La transformation surfacique des fibres pour obtenir un matériau d'interphase constitue une réelle innovation dans le domaine des CMC. C'est d'ailleurs de leitmotiv de l'étude de la réactivité chimique des fibres entreprise dans ce travail. Les recherches développées dans la partie suivante sont axées sur la recherche d'un troisième traitement réactif donnant un produit condensé, ne s'éliminant pas par oxydation, pour retrouver les avantages de la chloration, tout en palliant ses inconvénients.

6. Traitement de modification de surface : la phosphatation

Cette partie porte sur un traitement réactif de la surface de fibres SiC par une phase gazeuse générant un revêtement à base de phosphate. Il n'existe pas dans la bibliographie de références à ce type de traitement sur les fibres SiC. La démarche suivie a consisté à identifier des objectifs, puis à choisir le type de traitement pouvant y répondre en basant sur une recherche bibliographique exhaustive.

La suite de l'étude présente les données utiles concernant le système Si-C-O-P, les phases potentielles ou leur propriétés physicochimiques et microstructurales. La possibilité d'une amélioration de la tenue à l'oxydation des fibres par un tel traitement est enfin discutée afin d'évaluer son potentiel vis-à-vis de l'augmentation de la durée de vie des fibres.

a) Choix d'un troisième traitement réactif

Cette sous-partie est le résultat d'une recherche bibliographique d'un troisième traitement réactif des fibres. Tout comme les deux traitements précédents (oxydation et chloration), la transformation de l'environnement chimique du silicium dans les fibres est recherchée. Il s'agit ici de trouver un nouveau matériau d'interphase, protecteur vis-à-vis de l'oxydation.

i. Critères du choix

Ce nouveau matériau d'interphase doit, tout comme le CDC obtenu par chloration, être le résultat de la modification de surface des fibres afin d'éliminer les contacts interfibres. Un matériau à base de silicium est ainsi recherché. Il doit également être présent à la surface de chaque fibre et homogène en épaisseur afin d'être efficace et de ne pas trop dégrader les propriétés mécaniques. Une transformation en phase vapeur paraît, à ce niveau, plus adaptée.

Les nitrures et les carbures sont éliminés en raison des températures ou des atmosphères inadéquates, nécessaires à leur élaboration. C'est pourquoi les oxydes sont ici choisis. L'oxyde de silicium (la silice), présente effectivement une bonne perméabilité à l'oxygène [Atk85]. Un second élément, lui-même à l'état oxydé doit être ajouté à cette silice pour former un composé $x\text{SiO}_2.y\text{X}_a\text{O}_b$ (avec X l'élément recherché). Les critères du revêtement généré se résument ainsi :

- son obtention ne doit concerner que la surface des fibres SiC (éviter le pontage interfibres)
- il doit être homogène sur l'ensemble des fibres au sein de la préforme (propriétés mécaniques)
- d'une épaisseur inférieure à 500 nm (afin de ne pas trop diminuer la section des fibres)

- élaboré à partir de la réaction du silicium du SiC et du Si-C-O
- obtenu à des températures intermédiaires ($T < 1000^{\circ}\text{C}$)
- efficace dans le report des charges entre les fibres et la matrice
- stable et compatible chimiquement avec les fibres et la matrice dans les conditions de densification et d'application
- protecteur vis-à-vis de l'oxydation.

D'autres arguments peuvent être ajoutés à cette liste. Le carbone ex-SiC et le carbone libre pourraient par exemple être déviateurs des fissures matricielles. L'utilisation d'un élément inhibiteur de l'oxydation du carbone pourrait être choisie pour palier le problème du CDC. La coexistence, à la surface des fibres, de carbone et d'une espèce oxyde demanderait une bonne maîtrise des réactions et des équilibres chimiques. Enfin, un système séquencé $(\text{C/silicate})_n$ représenterait un bon matériau d'interphase, considération fondée sur les données des systèmes $(\text{PyC/SiC})_n$.

ii. Traitements potentiels

Afin de trouver l'élément à ajouter au système, nous nous sommes intéressés aux espèces chimiques connues pour réagir avec le SiC. Depuis les années 1950, différents procédés, permettant d'attaquer le SiC, ont été étudiés dans le domaine de l'électronique de puissance (Tableau I-12). Parmi les procédés par voie sèche, les plasmas ne sont pas adaptés pour traiter une préforme et un traitement thermique (2000°C sous vide poussé) détériorerait les fibres. L'halogénéation a, quant à elle, été étudiée précédemment.

Voie	Procédé	Exemple
Attaque sèche	Faisceau d'ion	Ion argon
	Attaque chimique par plasma	Halogène (F, Cl, Br)
	Attaque gazeuse	Halogènes (F, Cl)
	Traitement thermique	Décomposition sous vide
Attaque humide	Alcalins	KOH, KNO_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, NaB_4O_7
	Acides	H_3PO_4 , HNO_3 + HF

Tableau I-13 : Procédés d'attaques du SiC.

Seules les voies humides sont donc envisagées. L'attaque par des sels alcalins est fondée sur la formation de silicates, d'hydroxydes ou d'oxyde de silicium [Har95] [Dor07] [Sic04]. Le réactif de Murakami ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{NaOH}$) en est l'exemple le plus connu et permet de mettre en évidence les défauts structuraux. Cependant, les alcalins sont reconnus pour être des catalyseurs de l'oxydation du carbone et sont pour cela bannis.

La seconde voie humide concerne les acides. Deux d'entre eux peuvent oxyder le SiC : l'acide nitrique et l'acide phosphorique. Le premier est généralement mélangé à l'acide fluorhydrique (HF) pour dissoudre la silice au fur et à mesure de sa formation [Fau60]. Pour des raisons de mise en œuvre, cette voie n'est pas retenue. La dernière solution est donc l'attaque du SiC par l'acide phosphorique à chaud qui a été étudiée plus en détail.

Elle a été rapportée au début du 20^{ème} siècle par M. Wunder et B. Jeanneret à 230°C pour la première fois [Wun11]. Cette réaction entraîne la formation d'un gel de silice, et de carbone en suspension ou sous forme gazeuse (CH_4 ou $\text{CO}_2 + \text{H}_2$) [Wun11] [Ell60] [Fau60] [Cor08]. A la différence de l'attaque par l'acide nitrique, la couche d'oxyde est ici non passivante : l'ajout de HF à la solution n'est pas nécessaire [Fau60]. Enfin, la cinétique d'attaque du SiC ne semble pas dépendre de l'orientation cristallographique du SiC, comme cela a été observé pour l'oxydation ou la chloration. Elle s'avère cependant trop lente pour trouver de réelles applications en électronique, ce qui explique qu'elle n'ait plus été réellement étudiée depuis les années 1960.

A notre connaissance, aucun auteur ne s'est intéressé à l'attaque du SiC par l'acide phosphorique à plus de 250°C, afin de demeurer à l'état liquide. D. D. M. Chung fournit des informations sur l'action de cet acide sur le SiC à 800°C dans le cadre d'une étude sur les colles ou les revêtements à base de phosphate d'aluminium [Chu03]. Il mentionne la formation de cristaux de diphosphate de silicium (SiP_2O_7 , décrit par la suite) comme la conséquence de la céramisation d'une solution d'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et d'acide phosphorique ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$) déposée sur une préforme de whiskers de SiC. Aucune caractérisation de ces cristaux ou des conséquences de leur formation n'est cependant rapportée. Ceci démontre tout de même qu'à plus haute température, l'acide phosphorique, ou tout autre composé provenant de sa décomposition, réagit avec le carbure de silicium pour former des silicophosphates, et non un gel de silice.

Dans le cadre de ces travaux de recherche, en se basant sur des considérations bibliographiques pauvres mais encourageantes, la transformation de la surface des fibres de SiC en phosphates, plus précisément en silicophosphates, est entreprise.

b) Phosphore, oxydes de phosphore et phosphates

Le phosphore a été étudié depuis le 17^{ème} siècle pour sa propriété de luminescence [Bal75] [Lic40] [Hom92] [Kun16]. Les péripéties de sa découverte ne seront pas reprises ici [Far65] [Wis05]. Le phosphore pur se présente sous quatre formes : blanc, rouge, violet ou noir. Le phosphore blanc (cubique) s'enflamme à 50°C au contact de l'air et est stocké généralement dans l'eau. Il peut être transformé en phosphore rouge à 250°C ou sous l'effet de la lumière. Le phosphore rouge (amorphe) s'enflamme, lui, à plus de 250°C par transformation en phosphore blanc (exemple de l'allumette chauffée par friction). Il est transformé en phosphore violet (monoclinique) à 450°C qui s'enflamme à plus de 300°C. Enfin, le phosphore noir (orthorhombique de structure de type graphitique) est la forme stable dans les conditions standards. Il peut être produit par transformation du phosphore blanc à haute pression et se transforme en phosphore rouge à 600°C.

A plus de 800°C, le phosphore est sous forme vapeur, composée de tétraèdres P₄ ou du dimère P₂ [Ave96]. Il est important, pour ce travail, de ne pouvoir former que le phosphore rouge à une température inférieure à 250°C pour des raisons évidentes de sécurité. Ce phosphore sera associé, pour cette raison, à l'oxygène, qui donne des produits non inflammables.

La structure de base des oxydes de phosphore est l'anion tétraédrique PO₄³⁻. Ces tétraèdres sont formés de 3 liaisons simples P-O et d'une double P=O (Figure I-38). Les oxydes de phosphore sont au nombre de 5 qui se décrivent par une élimination progressive des 4 oxygènes non partagés (liaison P=O) du P₄O₁₀ (Figure I-38.a). Le P₄O₁₀ (d'une taille moléculaire supérieures à 10 Å) cristallisé possède 3 formes allotropiques : hexagonale, orthorhombique et tetragonale [Hil43] [Cor63a]. La température de fusion du P₄O₁₀ tetragonal (forme haute température) est de 580°C. Sa pression de vapeur atteint une atmosphère à environ 600°C (Figure I-38.b) [Sou37]. Aux températures d'utilisations (T>600°C) et en système ouvert (flux continu), P₄O₁₀ ne devrait, d'après ces éléments, n'être qu'à l'état gazeux.

P₄O₁₀ s'hydrate très rapidement à l'air ambiant pour donner l'acide phosphorique (réaction 8). Il est par exemple utilisé dans des colonnes pour dessécher les gaz.



La réaction inverse se produit par décomposition thermique à 300°C, ce qui fait de l'acide phosphorique une source potentielle de P₄O_{10(g)} stable à l'air ambiant. P₄O₁₀ est, par convention, simplifié à P₂O₅ : le pentoxyde de phosphore. Cette dernière notation sera désormais utilisée.

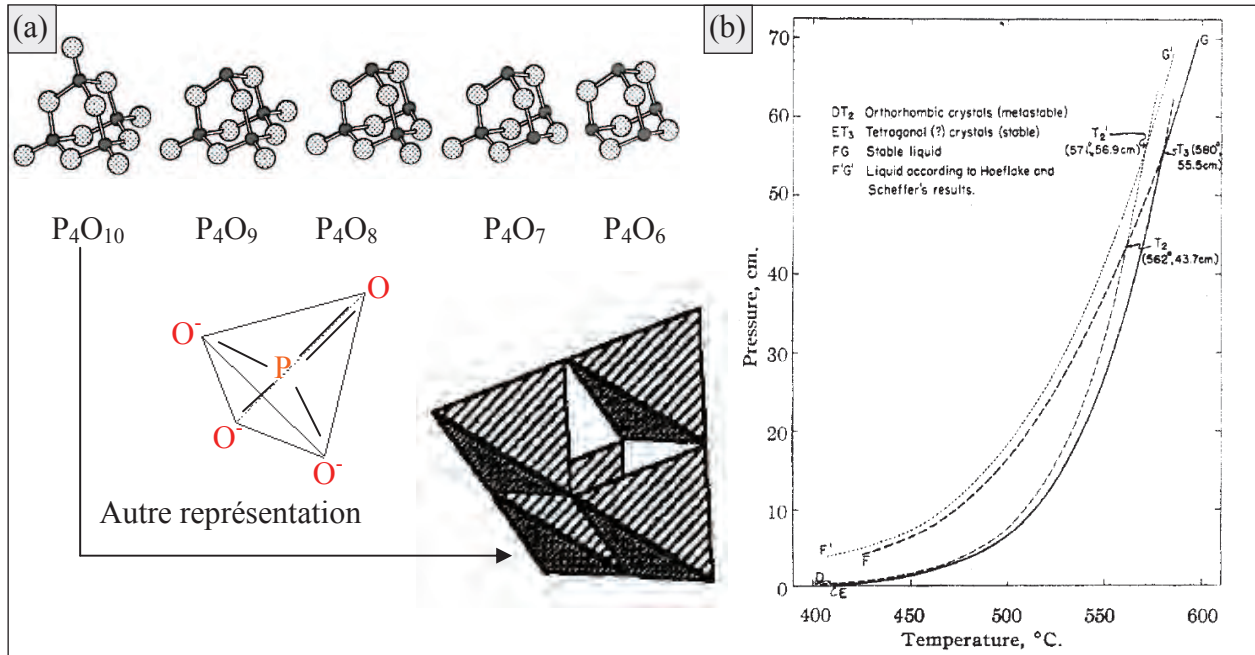


Figure I-38 : Différents oxydes du phosphore (a) et pression de vapeur P_4O_{10} [Ave96] [Hil43].

L'acide phosphorique réagit avec la plupart des oxydes métalliques aux températures basses ou intermédiaires pour former des phosphates [Dur95]. Les monophosphates sont les plus communs et les plus simples. Ils sont constitués d'un anion PO_4^{3-} et d'un ou plusieurs cations métalliques. Les oligophosphates présentent quant à eux plusieurs tétraèdres PO_4 liés entre eux. Les plus communs sont les diphosphates tels que le $Na_4P_2O_7$. J. J. Berzelius, premier auteur à avoir rapporté l'étude du carbure de silicium, est également le premier à avoir caractérisé les sels de diphosphate en 1812. Les phosphates sont notamment utilisés comme colle structurale [Wag04], et utilisés comme tels dans les expériences de fatigue statique décrites dans le troisième chapitre (colle alumine).

Ces travaux portent plus précisément sur les silicophosphates. Ils sont présents sous deux formes condensées : cristallisée ou vitreuse. Le cristal le plus étudié est le diphosphate de silicium anciennement appelé pyrophosphate de silicium de formule SiP_2O_7 . Le SiP est également un composé défini [Ole85], mais la présence de l'oxygène dans le système rend sa formation thermodynamiquement improbable. Les verres silicophosphatés sont, quant à eux, de composition variable et de formule $xSiO_2.yP_2O_5$. Ils trouvent des applications dans les systèmes de communication optique [Bro00] et dans les biocéramiques ou les bioverres [Gru00].

c) Les silicophosphates cristallisés

i. Structure des cristaux

Les silicophosphates cristallins ont été rapportés pour la première fois à la fin du 19^{ème} siècle par Hautefeuille et Margottet. Ils observent l'apparition de cristaux octaédriques de composition $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (SiP_2O_7) par ajout de silice à un bain d'acide métaphosphorique (HPO_3) en fusion (700-800°C) [Hau83]. Ils mettent en évidence le polymorphisme de ces cristaux avec une forme hexagonale au dessus de 300°C, octaédrique entre 700 et 800°C et orthorhombique entre 800 et 1000°C [Hau84]. Dans une autre revue, ils rapportent la synthèse de cristaux de silicophosphates hydratés dès 125°C [Hau87]. Ces travaux ont ensuite été repris en 1921 par J. A. Audley [Aud21]. Les silicophosphates cristallisés ont, au cours du 20^{ème} siècle, été synthétisés de différentes manières, la plus rapportée étant une solution d'acide phosphorique et de silice (gel, colloïde...) traitée thermiquement.

Il existe en réalité 7 formes allotropiques du SiP_2O_7 : pseudo hexagonale (BI) hexagonale (BII), cubique (AI), tétragonale (AII), deux monocliniques (AIII et AIV) et rhomboédrique (AV) [Mak67] [Lie68] [Lie69] [Bis70] [Til73] [Hes79] [Cha87] [Poo93]. La forme cubique est également appelée forme haute température car elle ne subit aucune transformation allotropique jusqu'à sa fusion, à la différence des autres phases qui se transforment en phase cubique à 1050°C [Mak67]. D'autres silicophosphates existent avec un rapport $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ plus élevé : $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ [May74] [Mal87], SiP_2O_9 [Tie62] [Völ63], $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ [Mak67].

Le SiP_2O_7 est formé de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres SiO_6 . Le partage des sommets des tétraèdres PO_4 est le suivant : deux avec des octaèdres SiO_6 , un avec un autre PO_4 et un non pontant ($\text{P}=\text{O}$) [Lev35] (figure I-39). L'angle de la liaison P-O-P varie selon les formes allotropiques du SiP_2O_7 . Le silicium en coordination 6, rencontré dans le SiP_2O_7 , est retrouvé par ailleurs dans les silicates formés à haute pression (stishovite...). Le diphosphate de silicium a pour cela été largement étudié en spectroscopie Raman [Cha87], infrarouge [Kol84], XANES [Li94] ou RMN [Har96] [You06] par exemple.

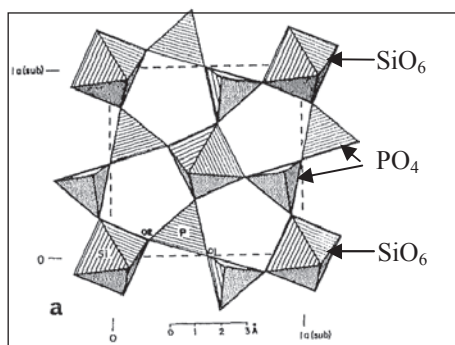


Figure I-39 : Représentation de la forme cubique du SiP_2O_7 [Til73].

ii. Stabilité chimique et thermique du SiP_2O_7

Le diphosphate de silicium, à l'exception de sa forme hexagonale, est insoluble dans l'eau [Hau84] et même dans l'acide fluorhydrique [Aud21] [Sch68]. En revanche, il est sensible à l'hydrolyse en solution alcaline par dissolution en ions orthophosphates (PO_4^{3-}) et en hydroxydes de silicium ou en silice colloïdale [Sae84]. La cinétique de dissolution dépend bien entendu du pH et de la température de la solution.

Le diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ est présenté à la figure I-40. La température de fusion du SiP_2O_7 y apparaît égale à 1290°C [Tie62]. En défaut de P_2O_5 , des cristaux de $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$ ou $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ selon les auteurs, se forment. Pour des taux en P_2O_5 inférieurs à 33% at., une phase vitreuse est obtenue avec un eutectique entre 850 et 900°C . En dessous de 20% molaire de P_2O_5 , la phase cristallisée n'est plus un silicophosphate mais une variété cristalline de la silice.

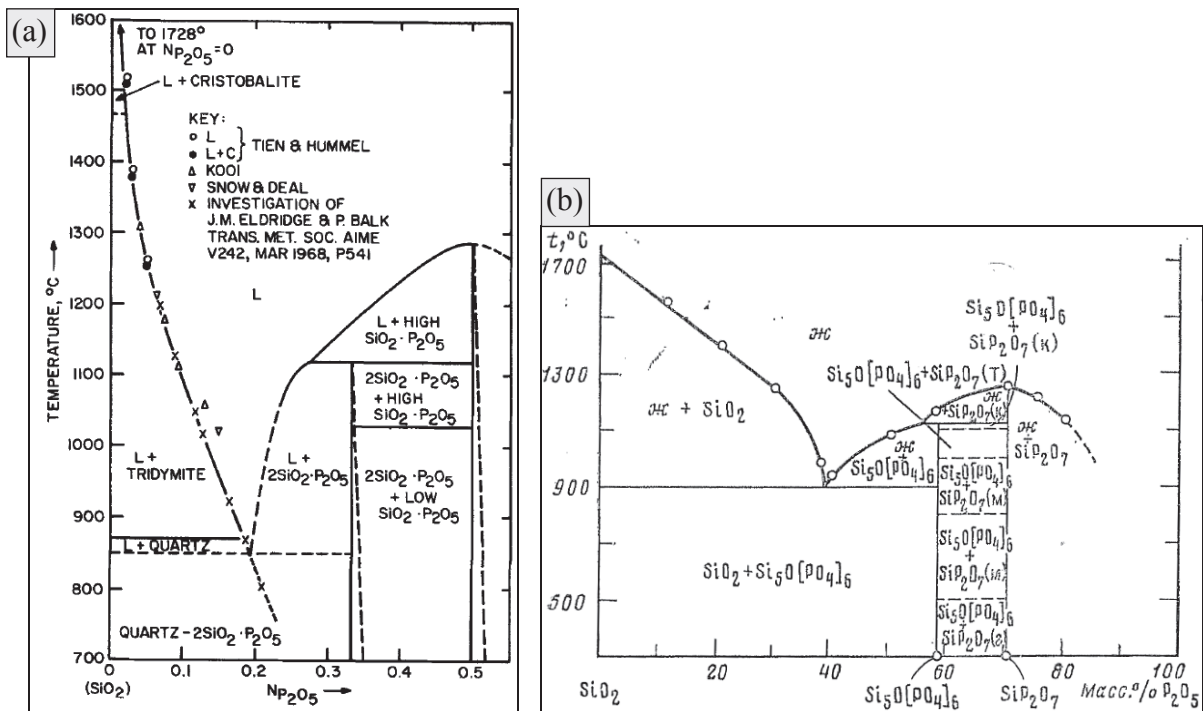


Figure I-40 : Diagrammes de phase du système $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ (a) [Tie62] [Koo64] [Eld68] [Ale74] et (b) [Mal88]

D'après ces données, les silicophosphates cristallisés devraient être stables dans les conditions de densification, tandis que le verre lui serait en phase liquide. Cependant, N. Jones et al. montrent, dans le cas du SiP_2O_7 , une perte de masse significative dès 900°C sous atmosphère neutre (Figure I-41.a) [Jon76]. Ce phénomène a même été rapporté pour une température de 700°C avec une perte de masse de 2% en 2 semaines [Tie62].

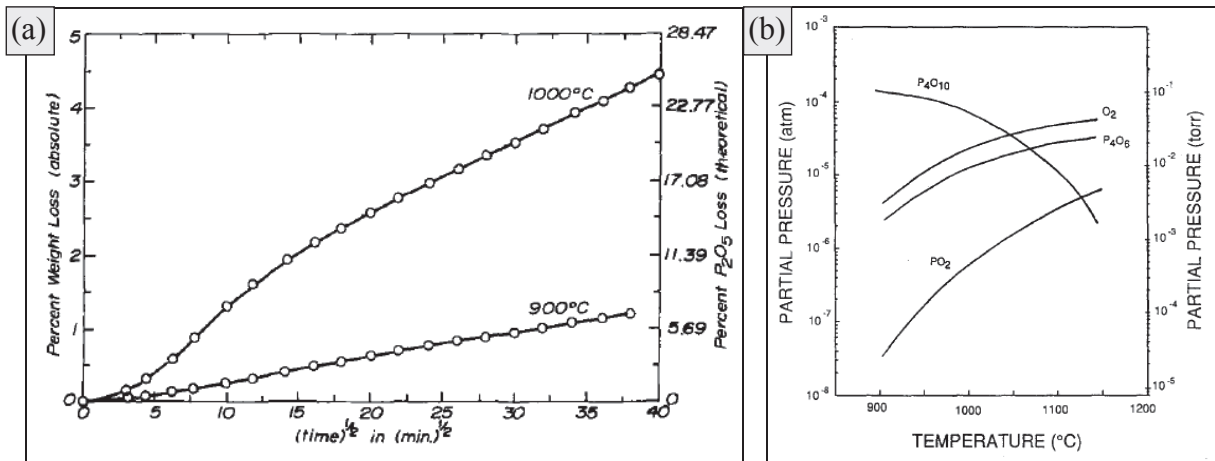


Figure I-41 : Thermogramme du SiP₂O₇ à 900 et 1000°C sous flux de N₂ (a) [Jon76] et espèces gazeuses pouvant être formées par sa décomposition thermique à l'équilibre (13Pa) (a) [Fle91a].

Les phosphates, quels qu'ils soient, sont connus pour se décomposer thermiquement aux températures intermédiaires ou hautes. Deux familles se distinguent : vaporisation de monomères (NaPO₃ ...) ou vaporisation d'oxydes de phosphores (P₄O₁₀, P₄O₆, PO₂...) [Lop96]. Les températures de décomposition et les espèces formées dépendent fortement du cation métallique et de la volatilité de son oxyde. L'introduction d'un élément réducteur (comme le carbone) au système conduit à une diminution de la température de volatilisation et modifie la nature des gaz [Lop99].

Dans le cas spécifique du SiP₂O₇, PO₂ et PO ont été détectés par spectrométrie de masse [Lop99]. D'autres auteurs montrent qu'en conditions de quasi-équilibre, le P₄O₁₀ est formé (Figure I-41.b) d'après la réaction 9 [Fle91a] [Fle91b]. Le diphosphate de silicium a d'ailleurs été largement étudié dans les années 1990 comme source d'oxyde de phosphore pour le dopage des transistors au silicium [Jon76] [Fle91a] [Fla91b] [Pee94] [Pee95]. Sous pression réduite, la cinétique de décomposition est accélérée [Fle91b] [Pee94], ce qui devrait se produire en condition de densification. Le produit de cette décomposition thermique du diphosphate de silicium est un verre silicophosphaté de composition égale à son liquidus.



d) Les verres silicophosphatés

Généralités

Par définition, un verre est un matériau inorganique en fusion ayant été refroidi trop rapidement pour qu'il puisse cristalliser. Il conserve une structure à l'échelle moléculaire, mais est amorphe à l'échelle macroscopique. Zachariasen donne 4 conditions à la formation d'un verre : chaque oxygène est lié, au maximum, à deux cations, la coordination des cations est faible avec l'oxygène, les polyèdres ne partagent que leurs coins et au moins trois d'entre eux [Zac32]. Ces conditions définissent les formateurs de réseau du verre (SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , As_2O_5 , V_2O_5 , ZrO_2 ...) (Figure I-42.a). Il est possible d'ajouter des éléments intermédiaires ou modificateurs de réseau. Ces derniers altèrent le réseau du verre en remplaçant des oxygènes pontants en oxygènes non pontants, équilibrés par un cation (Na_2O , CaO , K_2O , SnO_2 , Y_2O_3 ...) (Figure I-42.b). Ces éléments permettent de diminuer la viscosité, la perméabilité et la température de fusion du verre (Figure I-42.c) [Meh07]. Enfin, les éléments intermédiaires ont un effet du même type et ont peu d'effet sur la structure du verre (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , PbO ...) [NII05].

Les verres silicophosphatés sont composés de tétraèdres SiO_4 (coordination 4) et PO_4 (coordination 3) [Plo02]. Les cations Si^{4+} et P^{5+} ont des rayons similaires (0,42 et 0,35 Å respectivement) ce qui permet leur substitution dans le réseau du verre [Rye80] [Li95].

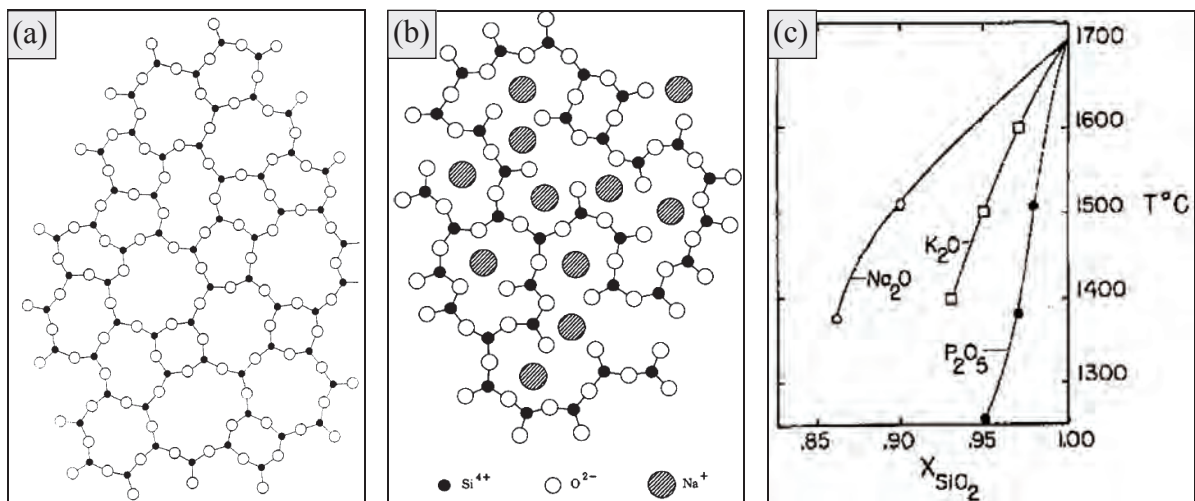


Figure I-42 : Schéma de la structure de la silice vitreuse sans (a) [Zac32] et avec modificateur de réseau (b) [War38]. Impact des modificateurs de réseau sur la température de fusion des verres (c) [Rye80].

Dans le cadre de cette étude, un matériau d'interphase perméable à l'oxygène avec une viscosité élevée, inerte chimiquement et condensé aux températures d'application est recherché. Les éléments de réponse à ces critères sont à présent revus.

Propriétés physicochimiques et structurales des verres du système $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$.

Des modifications structurales des verres silicophosphatés interviennent selon le taux de P_2O_5 :

- Pour une concentration inférieure à 5% molaire, les groupes SiO_4 et PO_4 copolymérisent : PO_4 se substitue à SiO_4 dans le réseau. Cependant, la coordination de PO_4 n'étant que de 3 contre 4 pour SiO_4 , il s'ensuit une déstructuration du réseau silicié et une diminution de la viscosité et de la température de fusion (Figure I-42.c) [Cor63b]. Ceci est en bon accord avec l'augmentation de la cinétique d'attaque par HF du verre avec le taux de P_2O_5 [Eld68] [Sno66].
- Entre 5 et 30% molaire de P_2O_5 , les tétraèdres PO_4 ont tendance à polymériser en diphosphate dans un premier temps puis, en chaînes de métaphosphates $((\text{PO}_3)_n)$ liées au réseau de la silice [Li95].
- Au-delà de 30% molaire en P_2O_5 , des octaèdres SiO_6 sont détectés (hormis par [Cha85b]) (Figure I-43.a) ce qui pourrait montrer la formation de cristaux de $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ ou du SiP_2O_7 en accord avec le diagramme de phase (Figure I-40) [Dup87] [Dup89] [Li96] [Sek88] [Sak06] [You06]. La germination de ces cristaux, pour des taux de P_2O_5 inférieurs à leur composition, pourrait provenir d'un enrichissement local en phosphore lors de la polymérisation en métaphosphate [Aro05] [You06]. Les cristaux, en croissant, appauvrissent le verre en P_2O_5 jusqu'à une composition de 20% molaire [You06] ou moins, ce qui favorise la cristallisation de la silice à son tour [Sch68] [Ale74]. L'apparition de ces cristaux de silicophosphates entraîne ainsi une augmentation progressive de la température de transition vitreuse (Figure I-43.b) [Sak06].

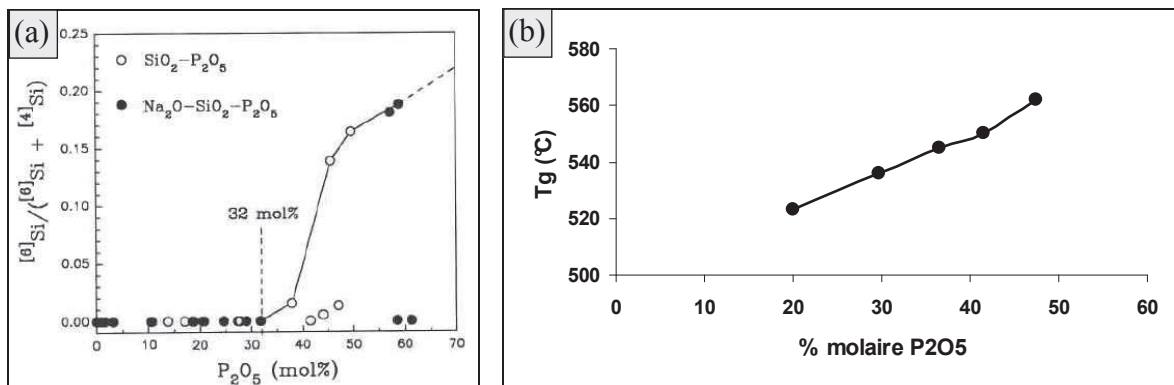


Figure I-43 : Impact du taux de P_2O_5 sur le taux de SiO_6 déterminé par RMN du ^{29}Si [Li96] (a) et la température de transition vitreuse [Sak06] (b) dans le verre $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$.

Système SiO₂-P₂O₅-Na₂O

De nombreuses études se sont intéressées aux verres silicophosphatés contenant des éléments modificateurs de réseau, tels que le sodium ou le calcium [Höl02]. Dans le système SiO₂-P₂O₅-Na₂O, il se produit une séparation de phase qui s'explique par la formation de phosphates (ortho ou pyro) de sodium [Cha85b] [Dup88] [Dup89] [Lan93] [Li95] [Fle97]. Ce modificateur de réseau ne joue plus son rôle, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité et de la température de transition vitreuse (Figure I-44.a) du verre subséquent à l'ajout de P₂O₅ [Dup89]. Les mêmes résultats sont obtenus avec le potassium, le calcium ou le strontium [Loc95] [O'Do08] [Nog97].

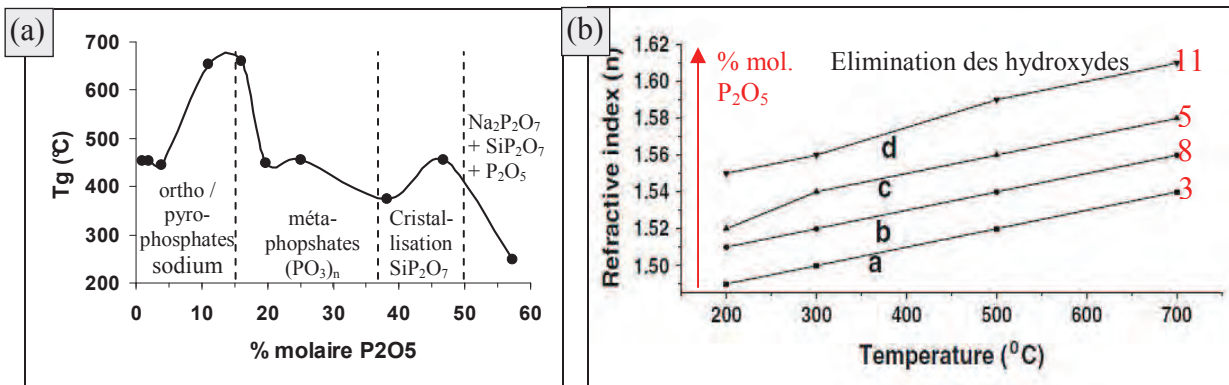


Figure I-44 : Evolution de la température de transition vitreuse d'un verre Na₂Si₂O₅ [Dup89] (a) et de l'indice de réflexion d'un verre de silice (b) en fonction du taux de P₂O₅ [Kam11].

Une fois tout le sodium du réseau « emprisonné » dans les phosphates (14% mol. P₂O₅ dans le verre Na₂Si₂O₅ en ne considérant que l'orthophosphate de sodium : Na₃PO₄), le comportement du verre devient identique à celui du système SiO₂.P₂O₅, avec apparition de chaînes de métaphosphates (diminution de la température de transition vitreuse) puis de cristaux SiP₂O₇ (augmentation de la température de transition vitreuse) (Figure I-44.a). Au-delà de 50% mol. de P₂O₅, SiO₂ et Na₂O sont transformés en diphosphates (SiP₂O₇ et Na₂P₂O₇), la température de transition vitreuse diminue à nouveau sous l'effet du P₂O₅ « libre » (Figure I-44.a) comme l'indique le diagramme de phase (Figure I-40.b).

Synthèse des précédents résultats

La compréhension de l'ajout de phosphore aux verres silicatés n'est pas triviale. Dans un verre bien polymérisé, l'ajout de phosphore déstructure le réseau, ce qui se traduit par une diminution de la viscosité et de la température de fusion. Entre 11 et 32% mol. P₂O₅, il se forme des chaînes de métaphosphates puis des cristaux au delà de 30% [You06]. Dans un verre contenant des modificateurs de réseau en revanche, le pentoxyde de phosphore cause la repolymérisation du réseau par élimination de ces éléments [Dup89] [Loc95].

L'étude des verres contenant des modificateurs de réseau n'est ici qu'anecdotique, puisque les fibres, et donc leur oxyde, n'en contiennent pas ou tout du moins très peu (< 0,5% at.). Il est toutefois possible de faire le rapprochement entre les modificateurs de réseau et les groupements hydroxyles (Si-OH) formés par hydrolyse de la silice. M. Kamal et al. montrent que l'ajout de phosphore a le même effet sur les hydroxyles que sur le sodium : il les élimine du réseau de la silice [Kam11]. Ceci est démontré par l'évolution de l'indice de réflexion du verre (n), fortement influencé par leur présence (Figure I-44.b) [Kit09] [Kam11].

Savoir acquis dans la synthèse des transistors.

D'autres données sur les verres silicophosphatés sont disponibles dans domaine du dopage des semi-conducteurs au phosphore et de leur oxydation. Ce dopage peut être réalisé par plusieurs sources, dont le pentoxyde de phosphore. Lors de la réaction entre les vapeurs de $P_2O_{5(g)}$ et le silicium, il se forme une couche de verre silicophosphaté en surface [Fle91b] [Koo64]. Ceci montre que les molécules de P_2O_5 sont réduites à la surface du silicium pour former de la silice et libérer des atomes de phosphore (réaction 10) [Off86].



Les atomes de phosphore diffusent alors rapidement au sein du silicium [Gho74]. En revanche, si un recuit est réalisé en atmosphère oxydante, le phosphore se réoxyde [Hoh81] et copolymérise avec la silice, ce qui ralentit fortement sa diffusion [Off86] [Sus97]. Ceci a été mis en évidence par E. Kooi lors d'une oxydation d'un silicium dopé au phosphore possédant en surface une couche de verre silicophosphaté. Il observe en effet une nette séparation entre la couche de verre silicophosphaté et la silice issue de l'oxydation, ce qui montre que le P_2O_5 n'a pas diffusé [Koo64].

D'un point de vue cinétique, l'oxydation d'un silicium dopé au phosphore est plus rapide : un coefficient de diffusion de l'oxygène 5 fois plus élevé que dans la silice est calculé [Dea65b]. Ceci se traduit, en régime cinétique parabolique, par une diminution de l'énergie d'activation de la diffusion lorsque la concentration en P_2O_5 augmente. En revanche, la constante de vitesse (k) est peu influencée par cette concentration (Figure I-45.a) [Ho78] [Ho79] [Sch81] [Sla91] [Cap00] [Cap01]. En régime linéaire d'oxydation, l'effet inverse est observé, la vitesse augmente tandis que l'énergie d'activation reste constante (800-1100°C) (Figure I-45.b) [Ho78] [Ho79].

De nombreux auteurs rapportent l'effet de « pile-up » durant l'oxydation du silicium dopé au phosphore. Ce phénomène traduit une concentration anormale de phosphore à l'interface Si/SiO₂ lors de l'oxydation, qui s'explique par une solubilité et une diffusion de P inférieure dans la silice par rapport au silicium (Figure I-45.c). Il se retrouve donc rejeté dans le silicium [Gro64] [Ho78] [Sak87]. Le bore, par exemple, est très soluble dans la silice et y diffuse lentement, l'interface Si/SiO₂ se retrouve en défaut de bore [Gro64] [Dea65b].

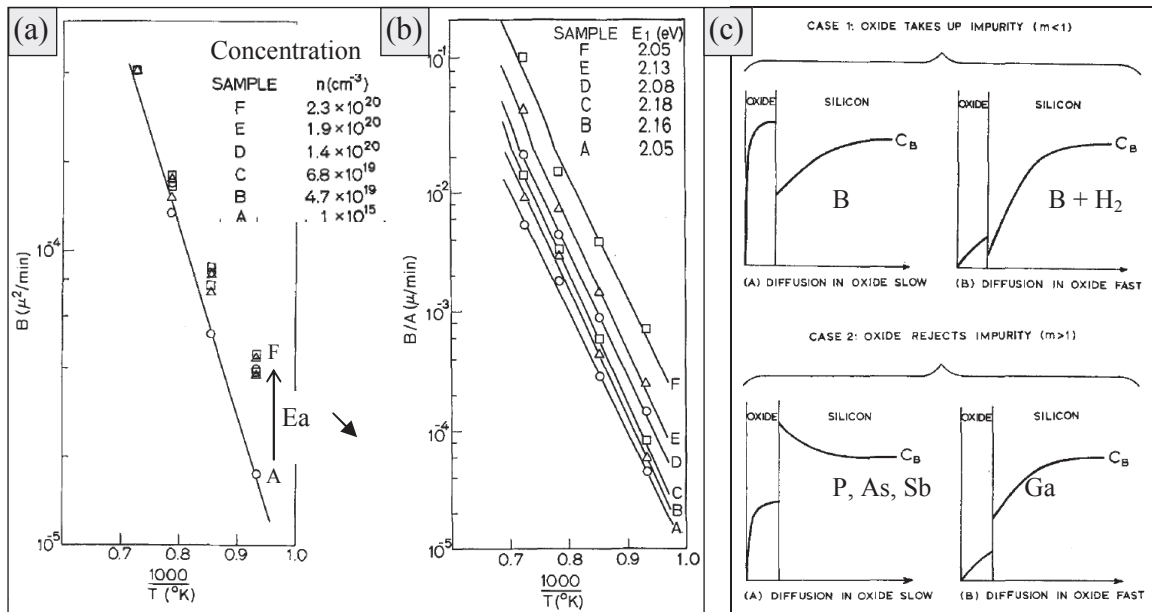


Figure I-45 : Diagrammes d'Arrhenius de l'oxydation du silicium dopé au phosphore en régime parabolique [Ho78] (a) ou linéaire [Ho78] [Ho79] (b) et profil de concentration des impuretés lors de l'oxydation (c) [Gro64].

Afin de ne doper que certaines zones des transistors, une technique de masquage est couramment utilisée. Dans le cas de la diffusion du phosphore, il s'agit simplement d'une couche de silice qui se transforme progressivement en verre silicophosphaté [Sah59] [Gho75a]. Des énergies d'activation de la diffusion du P₂O₅ à travers la silice de 140 kJ.mol⁻¹ (900-1250°C) et 160 kJ.mol⁻¹ (1100-1250°C) ont été calculées [Gho75b].

Bien que le dopage du silicium par le pentoxyde de phosphore soit aisé, il en est tout autrement dans le cas du SiC, qui nécessite des températures extrêmes pour des cinétiques très faibles [Miy08]. C'est pourquoi peu de données intéressantes sont accessibles dans le cadre de ce travail. Le SiP₂O₇ a lui-même été testé comme source de P₂O₅ à 900°C [Sem03]. Les procédés par implantation d'ion, méthode de Lely modifiée ou traitement à la phosphine (PH₃), sont préférés [Sem03] [Sem04] [Wan02] [Lef08]. L'implantation est alors suivie d'un recuit à plus de 1400°C pour éliminer les défauts de structure créés par le traitement [Tro96] [Cap00] [Lau02].

Tous ces résultats sont obtenus en faisant réagir le phosphore sur la silice, le silicium ou le carbure de silicium. A notre connaissance, aucun auteur ne s'est intéressé aux fibres SiC ou à la présence de carbone excédentaire dans le système : sa solubilité dans le verre, son effet sur la perméabilité ou la volatilisation du P_2O_5 .

e) Le phosphore peut-il améliorer la durée de vie des fibres SiC ?

Il est dorénavant possible d'estimer le comportement qu'aurait une interphase silicophosphatée. Le pentoxyde de phosphore peut être réduit par le SiC des fibres pour donner de la silice et du phosphore ionique. Cette silice s'enrichirait alors en P_2O_5 pour donner des espèces silicophosphatées vitrifiées ou cristallisées suivant la concentration en P_2O_5 . S'il se forme des cristaux, ils se décomposent thermiquement en vapeur de P_2O_5 et en verre silicophosphaté dès $700^\circ C$.

La structure des verres dépendrait quant à elle du taux de pentoxyde de phosphore. Pour des taux compris entre 10 et 30% molaire, des chaînes de métaphosphates seraient créées. Au-delà de cette composition, des cristaux se formeraient, appauvrissant le verre en P_2O_5 . D'un point de vue microstructure, le réseau est dans un premier temps déstabilisé, puis stabilisé par apparition des cristaux. Il serait donc préférable de se placer à des concentrations de P_2O_5 élevées pour obtenir une silice bien organisée et imperméable. Cependant, dans le système SiO_2 - P_2O_5 , le verre serait toujours moins stable que la silice pure, ce qui implique que l'ajout de phosphore ne devrait pas ralentir la diffusion de l'oxygène par rapport à une silice bien organisée. En revanche, dans le cas d'une silice mal organisée (groupements hydroxydes ou modificateurs de réseau), le pentoxyde de phosphore aurait un réel effet en éliminant les espèces destructurantes. L'effet du carbone dans ce système est inconnu.

D'un point de vue cinétique, les fibres devraient réagir à plus de $600^\circ C$ afin d'avoir une pression partielle en P_2O_5 et une cinétique d'oxydation suffisante. Une accélération de la vitesse d'oxydation des fibres serait attendue sur le volume dopé au phosphore. Les énergies d'activation de l'oxydation des fibres phosphatées ne devraient pas être modifiées en régime linéaire, et diminuer en régime parabolique selon la concentration en P_2O_5 . Sachant que les atomes de phosphore ont une vitesse de diffusion rapide, le contrôle de ce paramètre est primordial. Deux solutions sont envisageables : la maîtrise des temps d'exposition ou l'ajout d'une espèce oxydante pour figer une partie du phosphore dans le verre.

En s'éloignant du domaine de l'électronique et des verres, il est possible de trouver d'autres éléments de réponse. Le TiAl peut, par exemple, être protégé de l'oxydation par phosphatation de sa surface [Ret98] [sch00], ce qui la transforme en diphosphate de titane (TiP_2O_7) [Bro00] [Bro07]. Au bout de 150 heures à $800^\circ C$ sous air, le TiP_2O_7 n'est plus détecté et du rutile fait son apparition. Entre 150 et 300 heures, l'oxydation du TiAl est fortement ralentie ce qui est interprété par l'insertion des cations P^{5+} dans les sites octaédrique du rutile, limitant ainsi le transport de l'oxygène par ces mêmes lacunes. Au-delà de 300 heures, la quantité de phosphore est insuffisante pour occuper les sites du rutile, il n'en suit une nouvelle augmentation de la cinétique d'oxydation (Figure I-46) [Bon10].

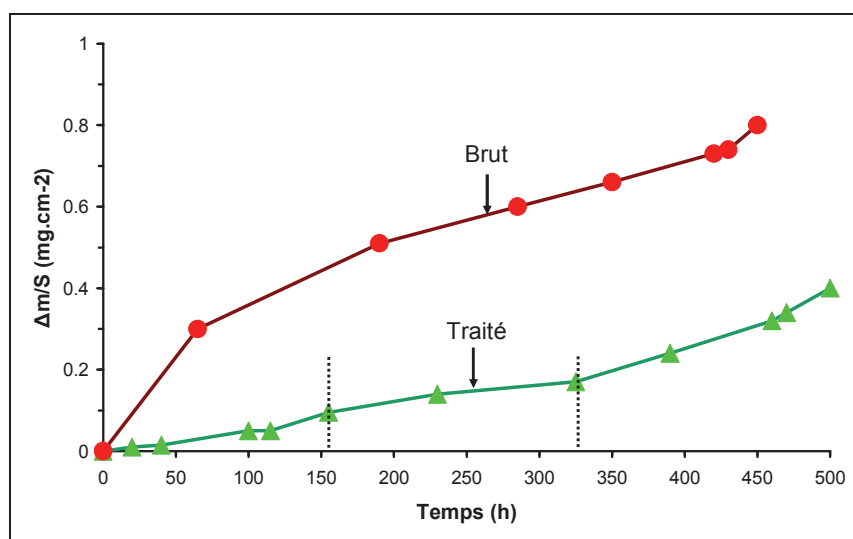


Figure I-46 : Oxydation de TiAl sous air à $800^\circ C$ avec et sans traitement à l'acide phosphorique [Bon10].

Conclusion

Cette partie a permis d'opter pour un traitement de phosphatation pour l'obtention d'un nouveau matériau d'interphase. Ce traitement devrait aboutir à la formation de silicophosphates (vitrifié ou cristallisés) et de carbone ex-SiC. Un certain nombre de critères devrait être rempli, tel que la réactivité avec les fibres aux températures intermédiaires et la stabilité thermique aux températures d'utilisation. Le SiP_2O_7 devrait cependant se décomposer durant la densification. D'autres critères restent en suspens comme la résistance à l'oxydation, qui pourrait diminuer par déstructuration du réseau silicié ou augmenter par élimination des hydroxydes. Les résultats sur l'aluminure de titane sont encourageants dans cette voie. Il n'est donc pas possible de prédire si la durée de vie des fibres sera améliorée ou détériorée par une phosphatation de leur surface.

7. Amélioration de la durée de vie

Le mécanisme d'endommagement progressif des fibres SiC a été attribué à leur oxydation, entraînant, en conditions de fatigue statique, une fissuration sous-critique des défauts préexistants. Cette partie traite des moyens envisagés pour ralentir ce mécanisme, point limitant pour l'application aéronautique. Deux voies ont été entreprises dans la bibliographie :

- améliorer les propriétés mécaniques des fibres par modification microstructurale ou émoussement des défauts surfaciques, action sur l'aspect mécanique
- protéger les fibres vis-à-vis de l'environnement pour ralentir leur oxydation, action sur l'aspect chimique.

a) Amélioration des propriétés mécaniques des fibres

D'un point de vue mécanique, la durée de vie dépend du module de Young et de la contrainte à rupture (ou de la taille des défauts initiaux) des fibres [Gau06]. L'augmentation du module de Young implique une modification microstructurale. S. Bertrand a identifié un traitement sur les fibres Hi-Nicalon à 1300°C sous atmosphère inerte permettant de cristalliser la phase amorphe de SiC et, par frittage des grains, d'éliminer les porosités [Ber98b]. Il s'ensuit un gain en durée de vie significatif aux températures intermédiaires significatif (Figure I-47) [Ber98b] [Pai04].

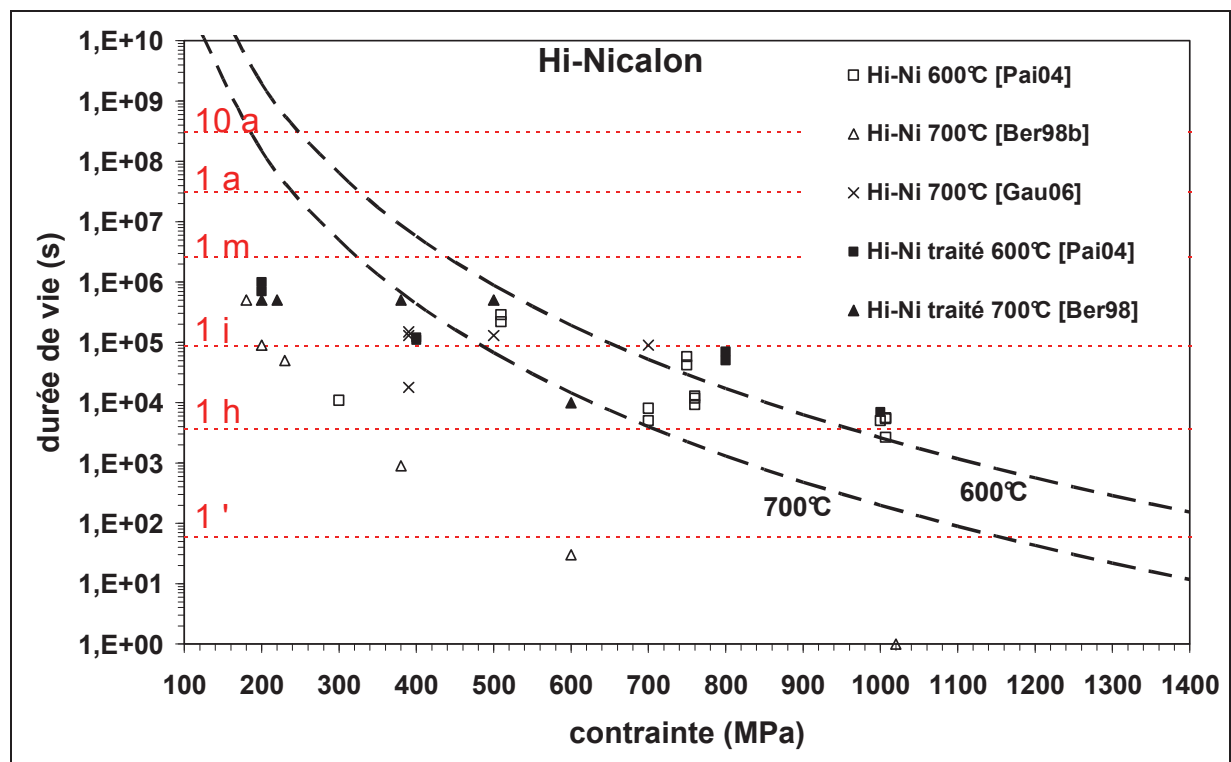


Figure I-47 : Amélioration de la durée de vie des fibres Hi-Ni par traitement thermique à 1300°C sous atmosphère inerte [Ber98b] [Pai04].

Un tel traitement n'est pas envisageable sur les fibres de première génération, car elles sont instables thermiquement (décomposition de l'oxycarbure en $\text{CO}_{(g)}$ et $\text{SiO}_{(g)}$ et frittage du SiC entraînant une perte dramatique de leurs propriétés mécaniques). Il est en revanche possible, par des transformations surfaciques, de jouer sur les défauts surfaciques, initiateurs de la fissuration. Une amélioration de la contrainte à rupture des fibres est ici recherchée.

Ce type de transformation surfacique doit être parfaitement homogène à la surface de chacune des fibres au sein d'une préforme, ce qui implique une très bonne maîtrise. Le traitement d'halogénéation suivi d'une oxydation s'y prête parfaitement, en éliminant (« gommant ») la surface et les défauts qu'elle contient, sur une épaisseur contrôlée. La contrainte à rupture des fibres NL202 et ZMI est, par ce moyen, portée à 4000 MPa soit un gain de 60 et 25 % respectivement [Del08]. Cette augmentation des contraintes à rupture dépend linéairement de l'épaisseur éliminée jusqu'à atteindre une limite vers 800 nm et 500 nm pour les fibres NL202 et ZMI respectivement (Figure I-48). Une fois cette épaisseur limite atteinte, les défauts sont majoritairement internes, donc inaccessibles par transformation surfacique [Del08]. Ces résultats ont également été mis en évidence par L. Chen mais n'étaient pas attribués à l'effet du traitement de chloration [Che03a].

Ce travail d'amélioration des propriétés mécaniques des fibres s'est étendu à d'autres fibres de première (TS, TS11 et Lox-M) seconde (Hi-Ni) et troisième génération (Hi-Ni-S) durant ces travaux. Les résultats sont présentés à l'annexe A-5, et confirment les résultats d'A. Delcamp hormis pour la fibre Hi-Ni-S qui est transformée préférentiellement au joints de grains (effet d'entaille). L'épaisseur pour laquelle la contrainte à rupture maximale est atteinte dépend fortement du type de fibre.

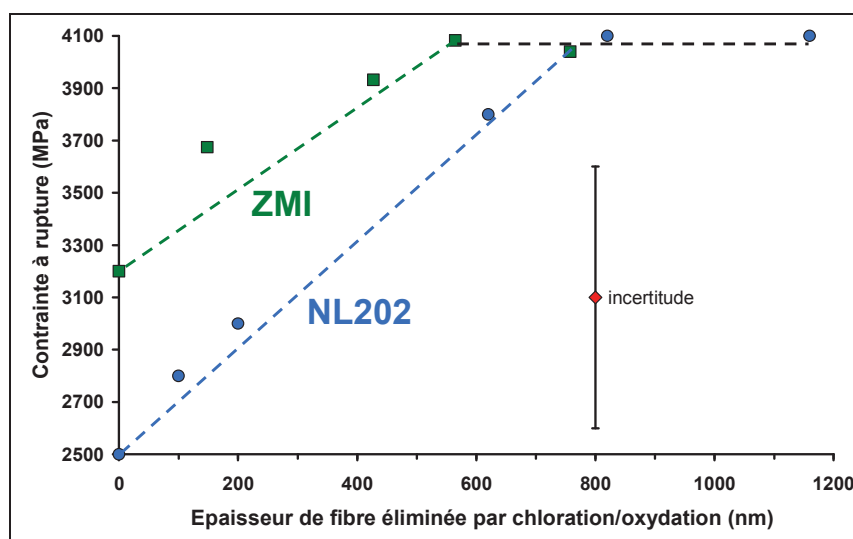


Figure I-48 : Amélioration des propriétés mécaniques des fibres ZMI et NL202 par traitement de chloration/oxydation [Del08].

Des essais de fatigue statique ont été réalisés à 600°C sur des fils ainsi traités. Un gain d'un facteur 40 et 12 a ainsi été obtenu respectivement sur les fils NL202 et ZMI respectivement (Figure I-49.a-b). Ce gain chute à 2,5 sur la NL202 traitées sur seulement 500 nm (Figure I-49.a) [Del08]. La démarche utilisée pour réaliser ces essais ne permet cependant pas de prédire la durée de vie des ces fils à d'autres contraintes ou températures.

Un autre aspect de ce traitement est la réduction de la dispersion des propriétés mécaniques, par homogénéisation des tailles des défauts. A l'échelle monofilamentaire, cela se traduit par une augmentation du module de Weibull : de 4,1 à 9,1 pour la NL202 et de 5,1 à 10 pour la ZMI. Du point de vue fatigue statique, le facteur séparant les plus grandes durées des plus faibles est fortement réduit : de 10 000 à 8 pour la NL202 et de 100 à 20 pour la ZMI (Figure I-49) [Del08].

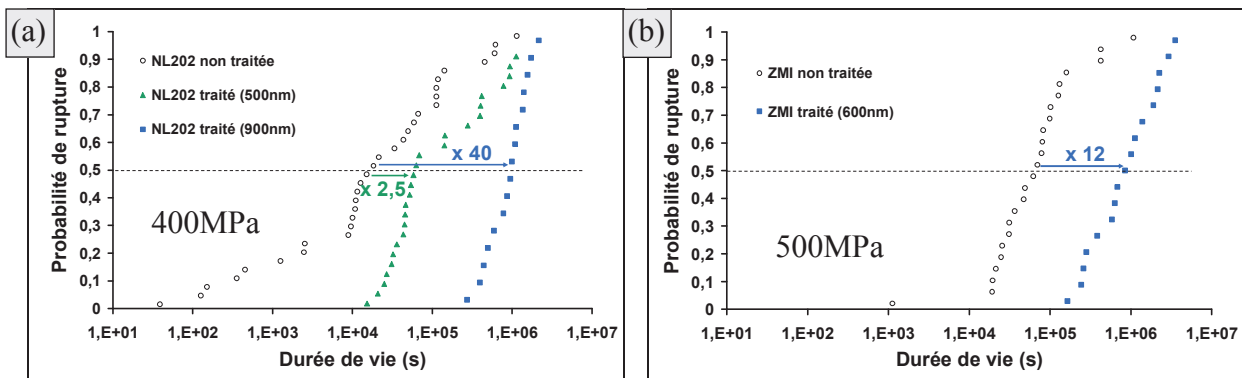


Figure I-49 : Amélioration de la durée de vie en fatigue statique à 600°C des fils NL202 (a) et ZMI (b) par traitement de chloration/oxydation [Del08].

Bien que l'amélioration des propriétés mécaniques permette d'augmenter la durée de vie des fibres, elle ne permet pas de ralentir le mécanisme chimique, responsable de leur endommagement. La rupture est donc simplement retardée et resserrée sur les fortes valeurs, mais inéluctable. Ainsi, pour dépasser les meilleures durées de vie des fils bruts, il est nécessaire de ralentir la cinétique d'oxydation. C'est pourquoi des barrières environnementales à la surface des fibres ont été envisagées.

b) Protection des fibres de l'environnement

Différentes méthodes existent pour obtenir un revêtement protecteur à la surface des fibres. Les procédés de dépôt ou d'infiltration par voie gazeuse permettent un bon contrôle des épaisseurs et des microstructures, mais sont généralement mis en œuvre en atmosphères agressives à haute température sur des temps longs, ce qui peut conduire à une dégradation des propriétés mécaniques des fibres.

D'autres procédés par voie liquide, notamment sol-gel, ont été développés pour pallier ces problèmes. Des dépôts de couches de TiO_2 [Bak04], Al_2O_3 [Par03], ZrO_2 [Zim04], AlPO_4 [Lu02] [Chu03] [Tri08], SiCN [Ker02b] ont par exemple été rapportés. Cette liste n'est pas exhaustive.

L'inconvénient des procédés en voie liquide, est qu'ils sont soumis aux forces de capillarité. Ce phénomène, au sein d'une préforme fibreuse contenant plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de milliers de fibres, prend tout son sens. La mouillabilité des solutions sur les fibres doivent alors être prises en compte. Un autre aspect est l'élimination contrôlée des excédents de solution au sein des préformes, qui s'avère délicate et difficilement reproductible si le procédé se base sur un nombre limité d'imprégnations (Figure I-50.b-c).

Ensuite, des porosités ouvertes peuvent se créer au sein du revêtement, par évaporation des solvants durant la céramisation (Figure I-50.a). Enfin, l'adhésion entre le revêtement et la fibre est souvent faible, ce qui limite le report des charges fibres/matrice. Ce type de revêtement n'a, à notre connaissance, jamais été testé en fatigues statique à l'échelle d'un fil ou d'un composite, ce qui montre les difficultés rencontrées.

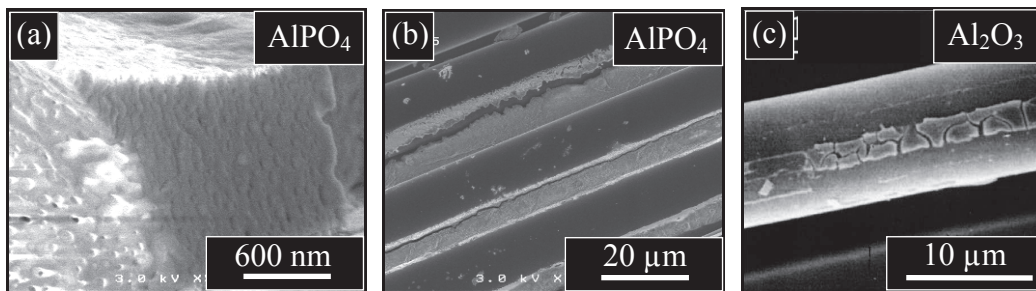


Figure I-50 : Morphologie du revêtement sur les fibres SiC a et b AlPO_4 [Maz08], (c) Al_2O_3 [Bak04].

Un moyen d'élaboration d'un revêtement homogène et reproductible à la surface des fibres par voie liquide, a été développé par L. Chen. Il s'agit d'utiliser la couche de carbone microporeux formée par traitement de chloration pour ancrer les espèces en solution et contrôler les épaisseurs de revêtement (Figure I-51.a). Des revêtements de BN [Che03b] [Che04a], AlON [Che04b] et BAN [Che04c] ont ainsi été obtenus à la surface des fibres SiC par une imprégnation suivie d'une nitruration sous ammoniac. Les tests d'oxydation de ces fibres réalisés à 600°C sous air, montrent un gain d'un facteur 3 pour le revêtement AlON et 9 pour le revêtement AlOBN (Figure I-51.b) [Del08] [Del10b]. Les fibres ainsi revêtues n'ont cependant pas été testées en fatigue statique.

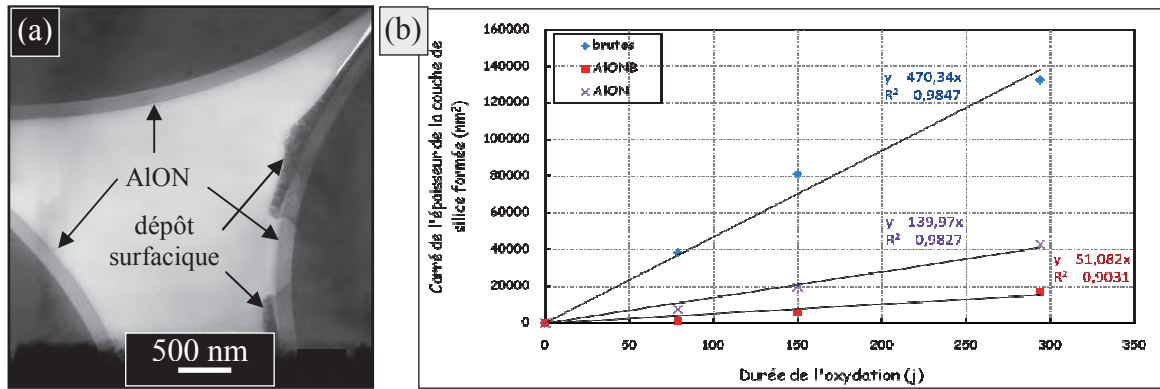


Figure I-51 : Morphologie du revêtement AlON formé à partir des fibres chlorées (a) et tenue à l'oxydation à 600°C sous air (b) [Del08].

Conclusions

Des travaux antérieurs ont donc montré qu'il était possible d'augmenter la durée de vie de fils SiC de manière significative en modifiant leurs propriétés mécaniques. Ce type d'amélioration ne peut cependant permettre de dépasser les durées de vie maximales des fibres brutes, car le mécanisme chimique n'est, lui, pas inhibé. Des protections environnementales devraient, pour ces raisons, être plus efficaces. L'inconvénient ici est la difficulté de les synthétiser de manière homogène à la surface de chaque fibre d'une préforme fibreuse. Si le revêtement est inhomogène, les fibres non protégées piloteront la rupture du composite, limitant l'effet recherché. De plus, ces revêtements doivent être bien adhérents et minimiser les pontages interfibres pour des raisons mécaniques. Ces considérations suffisent à comprendre les difficultés rencontrées précédemment et auxquelles ce travail se confronte.

Conclusions du chapitre

Cette synthèse bibliographique a permis de présenter les composites à matrice céramique et leur évolution, tant au niveau de la matrice que de l'interphase. Les fibres de SiC, faisant l'objet de cette étude, ont été présentées en détail. Elles sont séparées en 3 familles. La comparaison des propriétés de plus d'une dizaine de fibres permet d'établir des corrélations entre leur composition, leur microstructure, leurs propriétés mécaniques ou électriques par exemple.

L'enjeu majeur de ces travaux est la durée de vie de ces fibres SiC, sensibles au phénomène de fissuration sous-critique aux températures intermédiaires. Elle peut être prédite à partir du modèle empirique ($t=A\sigma^{-n}$) et nécessiterait la mise en place d'une procédure fiable. Peu de données sont accessibles sur le comportement en fatigue statique des fibres de première génération, comportant une phase vitreuse de Si-C-O. L'oxydation apparaît comme le mécanisme chimique qui, couplé à la contrainte, entraîne la croissance des défauts. Cette oxydation a été mise en évidence jusqu'à 600°C et suit un régime paralinéaire. Les cinétiques d'oxydation des fibres SiC semblent dépendre de leur microstructure, de la présence d'hydrogène ou d'éléments métalliques tels que le titane ou le zirconium.

Deux traitements de transformation du SiC ont été identifiés : l'halogénéation (ici chloration) et la phosphatation. Le traitement de chloration permet de modifier structurellement et chimiquement la surface des carbures, dans des conditions de températures supportables pour les fibres de première génération. Peu de travaux ont porté sur les cinétiques de chloration et leur corrélation avec les propriétés des fibres. Le CDC (Carbide Derived Carbon) s'apparente à un charbon actif avec une aire spécifique équivalente supérieure à 1000 m².g⁻¹ mais s'avère très sensible à l'oxydation, ce qui limite son champ d'application au sein des CMC. S'il est préalablement éliminé par oxydation, il permet toutefois d'augmenter significativement les contraintes à rupture des fibres et, par voie de conséquence, leur durée de vie.

Le traitement de phosphatation n'a en revanche jamais été réalisé sur du SiC ou des fibres SiC aux températures intermédiaires. D'après les éléments regroupés, du carbone ex-SiC et des silicophosphates (vitrifiés ou cristallisés) devraient se former. Ce traitement est envisagé, dans le cadre de ces travaux, pour former un nouveau matériau d'interphase protecteur vis-à-vis de l'oxydation. Cependant, aucun élément bibliographique ne permet de justifier ce choix, que se soit du point de vue report d'effort ou protection contre l'oxydation des fibres SiC. Une démarche complète, allant de la mise en place du procédé expérimental jusqu'aux tests de fatigue statique est donc exposée dans ces travaux.

Chapitre II.

Traitements réactifs des fibres

1. Oxydation des fibres.....	80
a) Démarche et procédure expérimentale.....	80
b) Cinétiques d'oxydation des fibres.....	82
c) Caractérisation physico-chimique et thermique de la couche d'oxyde.....	89
2. Phosphatation des fibres.....	100
a) Procédure et démarche expérimentale.....	100
b) Morphologies des fibres traitées.....	104
c) Etude cinétique et paramétrique.....	108
d) Caractérisation structurale, chimique et thermique.....	120
e) Mécanisme réactionnel de la phosphatation des fibres.....	130
3. Transformation surfacique des fibres en carbone poreux.....	135
a) Procédure et démarche expérimentale.....	135
b) Cinétique de transformation.....	137
c) Caractérisation physicochimique des carbones ex-fibre.....	141
4. Couplage des traitements réactifs.....	152
a) Chloration + phosphatation.....	152
b) Oxydation + phosphatation.....	166
5. Comparaison des traitements et des fibres.....	168
a) Comparaison des traitements.....	168
b) Comparaison des fibres.....	169
Conclusions du chapitre.....	174

Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude de la réactivité chimique des fibres de carbure de silicium. Trois traitements différents ont été envisagés dans le chapitre précédent : l'oxydation, la chloration et la phosphatation. Une succession de deux traitements pourrait aussi être envisagée. Dans chaque cas, les morphologies obtenues sont identifiées et une étude cinétique temps-température est réalisée. Les fibres ainsi traitées sont ensuite caractérisées de diverses manières : EDX, DRX, MET, ATG RMN, adsorption d'azote... L'objectif de cette étude est de comparer la réactivité chimique des fibres vis-à-vis de différentes atmosphères et d'identifier des corrélations avec leurs propriétés physicochimiques ou microstructurales. De telles données permettront de mieux appréhender la problématique de l'endommagement du renfort des CMC décrit dans le chapitre III de ce mémoire.

Cette étude porte sur les fibres décrites précédemment (entre 11 et 15 selon le traitement) toutes générations confondues (hormis ZX et SX). Concernant les fibres de première génération, 3 sont disponibles sans hétéroélément (NL101, NL102 et NL207), 3 dopées au titane (TS, TS11 et Lox-M), 2 dopées au zirconium (ZMI et ZM) et une à l'aluminium (AM). Nous rappelons que la nuance entre TS et TS11 provient de leur diamètre respectif de 8,5 et 11 μm . Seules 3 fibres de seconde génération sont étudiées : la Hi-Ni, la Lox-E (dopée au Ti) et la ZE (dopée au Zr). Enfin, la Hi-Ni-S, la SA3 (dopée Al) et la Sylramic (dopée bore, titane et azote) appartiennent à la troisième génération. Du SiC déposé par CVD a également pu être étudié par chloration et oxydation. Ce travail devrait permettre de mettre en évidence une éventuelle influence des éléments métalliques sur la réactivité des fibres, comme cela a été supposé avec le zirconium [Iga03].

Les expériences décrites ici ont toutes été réalisées à l'échelle du fil ou de la strate, afin d'intégrer un aspect statistique aux résultats et de simplifier la manipulation. L'échelle du monofilament n'a été étudiée que d'un point de vue mécanique.

1. Oxydation des fibres

L'oxydation des fibres SiC est le premier traitement étudié. Deux objectifs motivent ce travail : i) étudier la réactivité chimique des fibres vis-à-vis de l'air pour ii) la comparer à la durée de vie des fils en fatigue statique. Ce dernier point est revu au chapitre III. L'ensemble des fibres de première, seconde et troisième génération a été étudié, soit 15 substrats oxydés, 16 en ajoutant les monofilaments SCS-2.

a) Démarche et procédure expérimentale

La démarche expérimentale pour mesurer la cinétique des trois traitements (oxydation, phosphatation, chloration) est identique, ce qui garantit la comparaison des résultats. Il s'agit de mesurer les épaisseurs de transformation sur les sections transverses de fibres au sein d'un fil, par microscopie électronique à balayage (MEB Hitachi S-4500 FEG, 3kV, précision jusqu'à 30 nm). Pour chaque fil, 5 fibres sont observées, et 5 mesures d'épaisseur sont réalisées sur chacune d'entre elles, soit 25 mesures.

Les traitements d'oxydation sont réalisés sur des fils désensimés par une pyrolyse de 10 minutes à 650°C sous air suivie d'un bain dans de l'acide fluorhydrique de 4 minutes pour éliminer la fine couche d'oxyde formée [Del08]. L'oxydation se déroule dans des conditions proches des essais de fatigue statique : même gamme de températures et même atmosphère (air de la même pièce sur les mêmes périodes de temps, 2009-2011). Les fils, d'environ 1 cm de longueur, sont placés dans un creuset en alumine, situé dans un tube en quartz propre, au niveau de la zone chaude d'un four tubulaire résistif étalonné. Les extrémités du tube sont partiellement obstruées pour éviter tout courant d'air (Figure II-1).

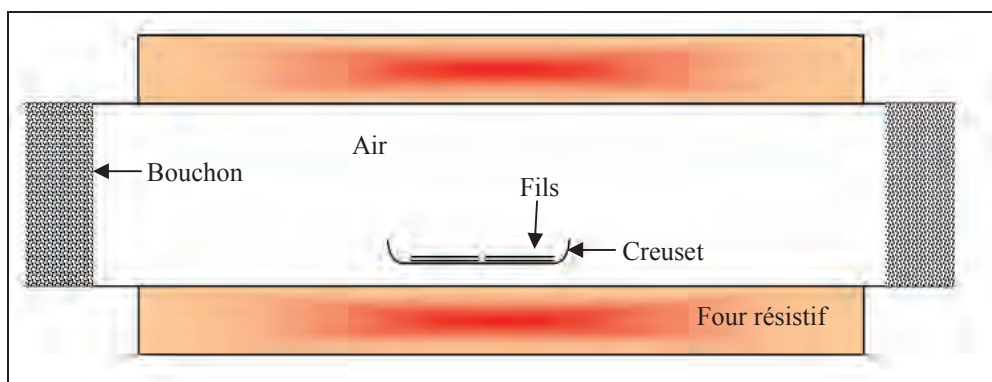


Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental d'oxydation des fibres.

Lors d'un prélèvement, le creuset est sorti temporairement puis renfourné sans que le four n'ait été refroidi. Les mesures d'épaisseur sont réalisées après 4 durées d'oxydation ou plus pour chaque température. Certaines températures ont toutefois été étudiées de manière plus sommaire, avec seulement 2 relevés (Tableau II-1). Les domaines d'étude sont adaptés pour se trouver dans un domaine « confortable » d'observation (épaisseurs comprises entre 100 et 1000 nm), ce qui se traduit aux basses températures par des temps de traitement longs (plusieurs mois). Pour les fibres le permettant, un total de 15 températures d'oxydation a pu être étudié, entre 450 et 1140°C, avec un pas de 50°C.

La morphologie de la surface est indépendante de la fibre et reste identique quelle que soit la température ou la durée de l'oxydation. Elle se manifeste par une couche de silice continue et homogène à la surface de chaque fibre. L'interface oxyde-fibre est nette, ce qui permet une mesure précise de l'épaisseur de silice (Figure II-2). Dans le cas des fibres de troisième génération, les grains de SiC se distinguent par leur grande taille. Aucune hétérogénéité de transformation importante, comme cela est le cas en chloration (Annexe A-5), n'est constatée.

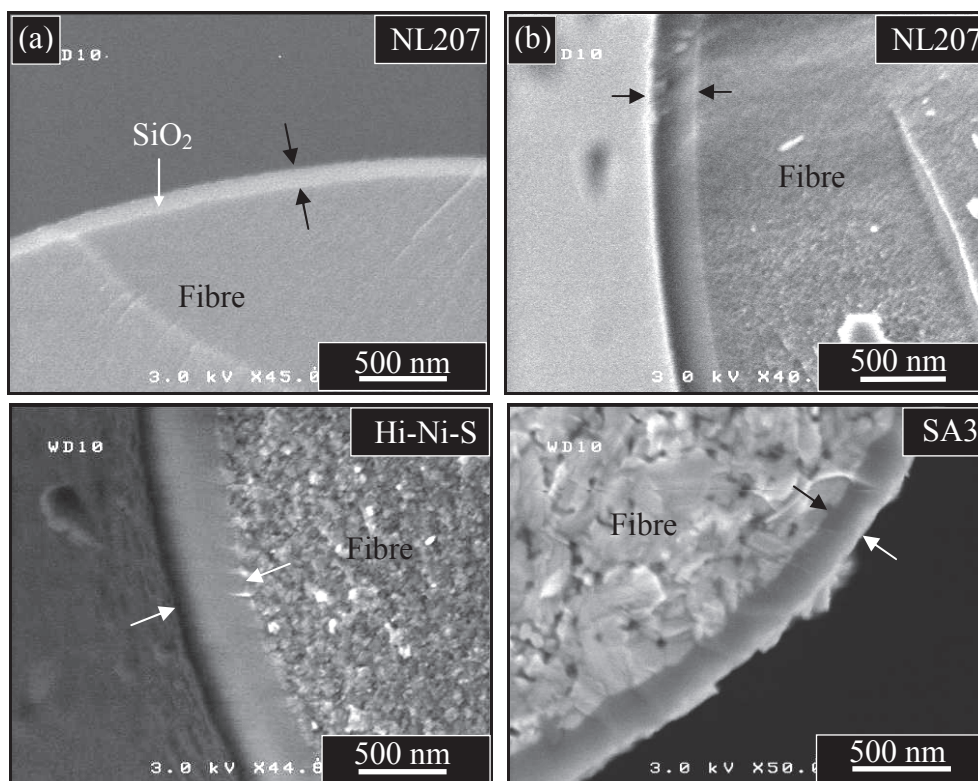


Figure II-2 : Morphologies de la section de deux fibres NL207 oxydée 50 et 1,5 jours à 550 (a) et 950°C (b), d'une Hi-Ni-S (c) et d'une SA3 (d) oxydées 11 jours à 950°C.

Pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 1 μm et aux températures inférieures à 850°C, des fissures au sein de la couche sont observées (Figure II-3). Ces fissures entraînent une hétérogénéité d'oxydation en facilitant l'accès de l'oxygène. Ce phénomène pourrait venir de la viscosité de la silice à ces températures et expliqué par :

- la différence de dilatation thermique entre la silice et la fibre ($0,5$ contre $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) lors de la sortie des fibres. Cependant la silice devrait être en compression lors du refroidissement
- l'expansion volumique à l'interface SiC/SiO₂ lors de l'oxydation mettant les couches supérieures en traction [Gog95].

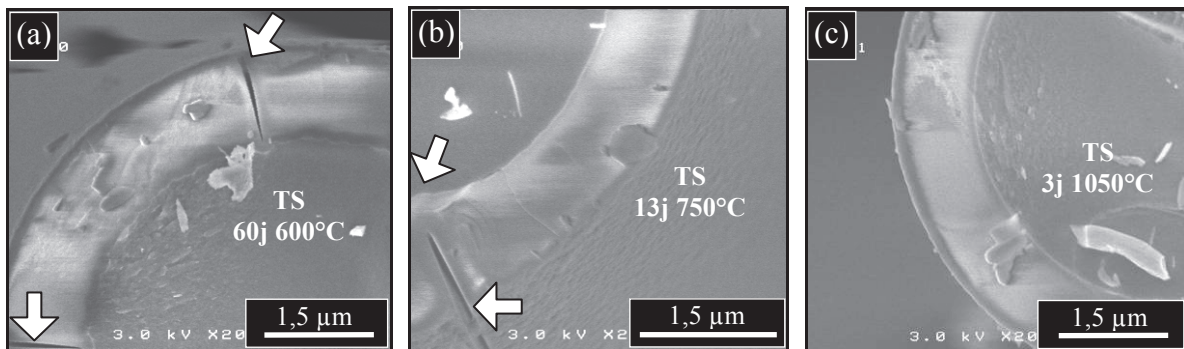


Figure II-3 : Morphologie des fibres TS oxydées sur de fortes épaisseurs à différentes températures.

b) Cinétiques d'oxydation des fibres

Le modèle de Deal et Grove (régime paralinéaire) est généralement utilisé pour modéliser l'oxydation du Si, du SiC ou des fibres SiC (cf. I-4) [Dea65a]. L'observation du domaine linéaire est ici difficile, puisqu'il se limite aux premières dizaines de nanomètres de silice. La modélisation des résultats expérimentaux devrait ainsi se limiter au domaine parabolique d'oxydation ($e^2 = kt$), régi par la diffusion des molécules d'oxygène à travers la silice.

En traçant le carré de l'épaisseur d'oxyde formé en fonction du temps d'oxydation, une relation linéaire est effectivement obtenue aux températures supérieures à 650°C sur la TS par exemple. En revanche, à 550°C cette corrélation n'est plus vraie (Figure II-4.a). Le calcul de la valeur de p (Equation II-1) montre une transition vers 650°C : à plus haute température p vaut effectivement 2 (régime parabolique) mais ne vaut plus que 1 (régime linéaire avec le temps) à plus basse température (Figure II-4.b).

$$k_{ox}t = e_{ox}^p \Rightarrow \ln(t) = p \ln(e_{ox}) + \ln(k_{ox}) \quad \text{eq. II-1}$$

Ce dernier est observé sur des épaisseurs pouvant dépasser le micromètre et ne correspond pas à la partie linéaire du modèle de Deal et Grove (Figure II-4.c). Ces éléments mènent à la conclusion suivante : dans ce domaine de températures, d'épaisseurs et sous cette atmosphère, la diffusion de l'oxygène à travers la silice n'est pas le mécanisme limitant, c'est la réaction chimique à l'interface qui contrôle la cinétique d'oxydation. L'oxydation des fibres dans ce domaine de températures n'a pas été rapportée sous air ambiant ou atmosphère contrôlée dans la littérature. Il n'est donc pas possible de confronter ces résultats à d'autres.

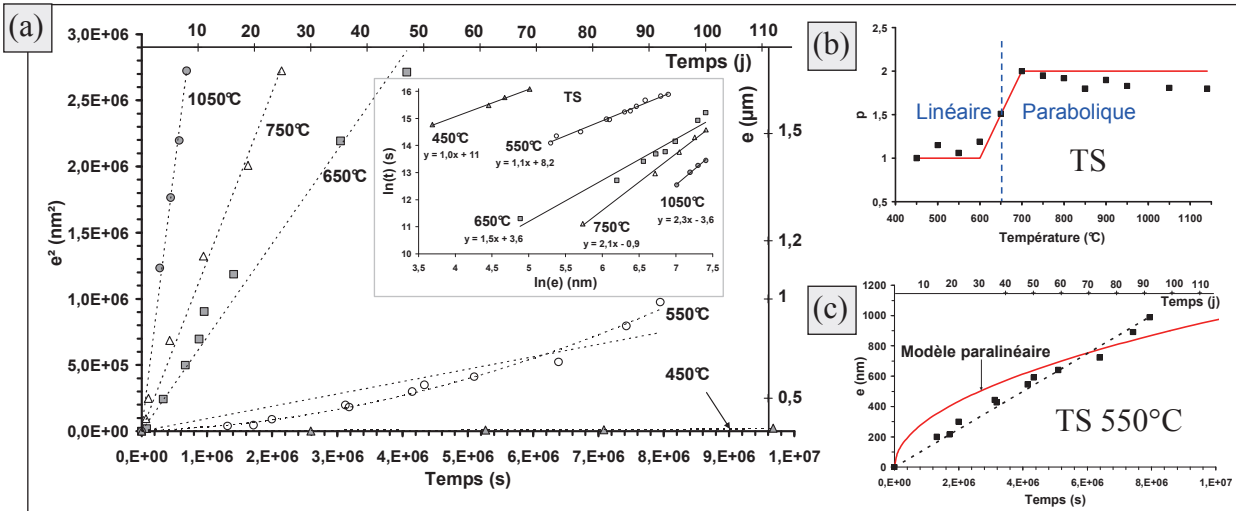


Figure II-4 : Cinétique d'oxydation sous air ambiant (a), évolution de l'exposant p selon la température (b) et prédiction de l'épaisseur de silice selon le modèle paralinéaire à 550°C (c) des fibres TS.

Ces deux régimes sont observés sur toutes les fibres SiC de première, seconde ou troisième génération. La température de transition parabolique-linéaire, identifiée par la méthode présentée à la figure II-4.b, n'est en revanche pas identique. En effet les fibres dopées au zirconium ou à l'aluminium, ainsi que celles de seconde génération, la présentent vers 700-800°C, tandis que les autres montrent cette transition vers 650°C. Les fibres quasi-stœchiométriques de troisième génération sont quant à elles régies par le régime linéaire jusqu'à 1000°C (Tableau II-1).

Les constantes cinétiques en régime parabolique ou linéaire sont regroupées au tableau II-1. Ces données permettent de tracer les diagrammes d'Arrhenius de l'oxydation linéaire ou parabolique (Figure II-5 et II-6) et ainsi de calculer les énergies d'activation apparentes d'après l'équation II-2 (Tableau II-2). Dans la suite de ce mémoire, le terme « apparente » sera implicite et non répété.

$$k_{ox_{parabolique}} = k_{0ox_{par}} e^{\frac{-Ea_{ox_{par}}}{RT}} \quad \text{et} \quad k_{ox_{linéaire}} = k_{0ox_{lin}} e^{\frac{-Ea_{ox_{lin}}}{RT}} \quad \text{eq. II-2}$$

avec k_{ox} la constante cinétique parabolique ou linéaire (nm².s⁻¹ ou nm.s⁻¹), R la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température (K), k_0 et Ea les constantes d'Arrhenius (nm².s⁻¹ ou nm.s⁻¹ et J.mol⁻¹).

Chapitre II : Traitements réactifs des fibres
1. Oxydation des fibres

T (°C)	100 000 x k _{ox,lin} (nm.s ⁻¹) ou 100 x k _{ox,par} (nm ² .s ⁻¹)																	
	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100	1140			
NL101	1,7 ³	6,2 ⁶	4,1 ³	16 ⁶	20 ⁴	48 ⁴	26 ⁴	39 ⁴	46 ⁴	110 ²	110 ²	110 ⁴	130 ²	150 ⁷	230 ³	380 ²		
NL102	2,8 ³	6,4 ⁶	9,0 ⁶	15 ¹⁰	21 ³	17 ⁵	23 ⁴	23 ⁴	48 ⁴	70 ²	70 ²	98 ⁴	130 ²	140 ⁷	200 ³	-		
NL207			1,2 ¹⁰	5,7 ⁷	11 ⁴	28 ⁴	3,8 ⁴	7,8 ⁴	20 ⁴	36 ²	36 ²	47 ⁴	100 ²	95 ⁴	140 ²	220 ³	240 ²	400 ²
Hi-Ni					2,1 ²	5,8 ⁴	1,1 ⁴	2,9 ⁴	9,0 ⁴	30 ²	33 ⁴	27 ⁴	26 ²	91 ⁴	190 ⁴	-	-	-
Hi-Ni-S					3,46 ⁴	4,5 ²	10 ¹	14	32 ²	38 ⁴	140 ³	3,8 ²	15 ⁴	27 ⁴	31 ²	160 ²	200 ²	
SCS-2					9,7 ²	24 ¹	40	64 ²	93 ⁴	130 ⁴	50 ⁴	65 ⁴	134 ²	145 ²	180 ²			
TS	1,5 ³	4,8 ³	13 ¹¹	37 ⁸	90 ⁸	46 ⁸	71 ⁸	110 ⁴	120 ⁶	160 ²	200 ³	180 ²	300 ³	-	390 ³	-	520 ²	
TS11	1,1 ³	-	12 ⁷	42 ⁴	90 ⁶	52 ⁴	84 ⁶	-	160 ³	-	-	320 ³	-	-	370 ³	-	-	
Lox-M		0,84 ⁶	2,9 ⁴	10 ⁸	34 ⁴	2,7 ⁸	6,8 ⁴	11 ⁴	27 ⁴	49 ²	55 ⁴	130 ²	160 ⁴	-	320 ³	-	530 ²	
Lox-E		1,6 ⁴	4,0 ³	10 ⁴	18 ⁴	40 ⁴	85 ²	17 ⁴	33 ²	43 ⁴	140 ⁴	250 ²	250 ³	330 ²	-	-		
ZMI		0,5 ⁴	3,0 ⁴	11 ⁴	0,24 ⁴	1,1 ⁴	4,1 ⁴	20 ⁴	58 ²	240 ³	57 ⁴	180 ³	240 ³	-	500 ²	-		
ZM			2,8 ²	7,0 ⁴	10 ⁴	4,2 ⁴	1,1 ⁴	4,6 ⁴	44 ⁴	120 ⁴	190 ³	400 ³	-	-	-	-		
ZE			2,8 ²	5,9 ⁴	12 ⁴	30 ²	43 ⁴	1,0 ⁴	3,8 ⁴	46 ⁴	49 ²	110 ⁴	190 ³	400 ³	-	-		
AM		1,2 ⁴	2,4 ⁶	4,1 ⁴	9,0 ⁴	16 ⁴	50 ⁴	10 ⁴	16 ²	37 ⁴	59 ²	98 ⁴	220 ³	-	360 ²	-		
SA3			2,6 ²	9,6 ¹	14 ¹	16 ²	83 ⁴	20 ⁴	27 ⁴	120 ²	170 ²	280 ²	33 ²	300 ²	430 ²	-		
Sylamic			3,0 ²	17 ¹	17 ¹	17 ²	140 ⁴	190 ⁴	280 ²	33 ²	300 ²	430 ²	-	-	-	-		

Tableau II-1 : Constantes cinétiques de l'oxydation des fibres SiC sous air ambiant (x = nombre d'essais).

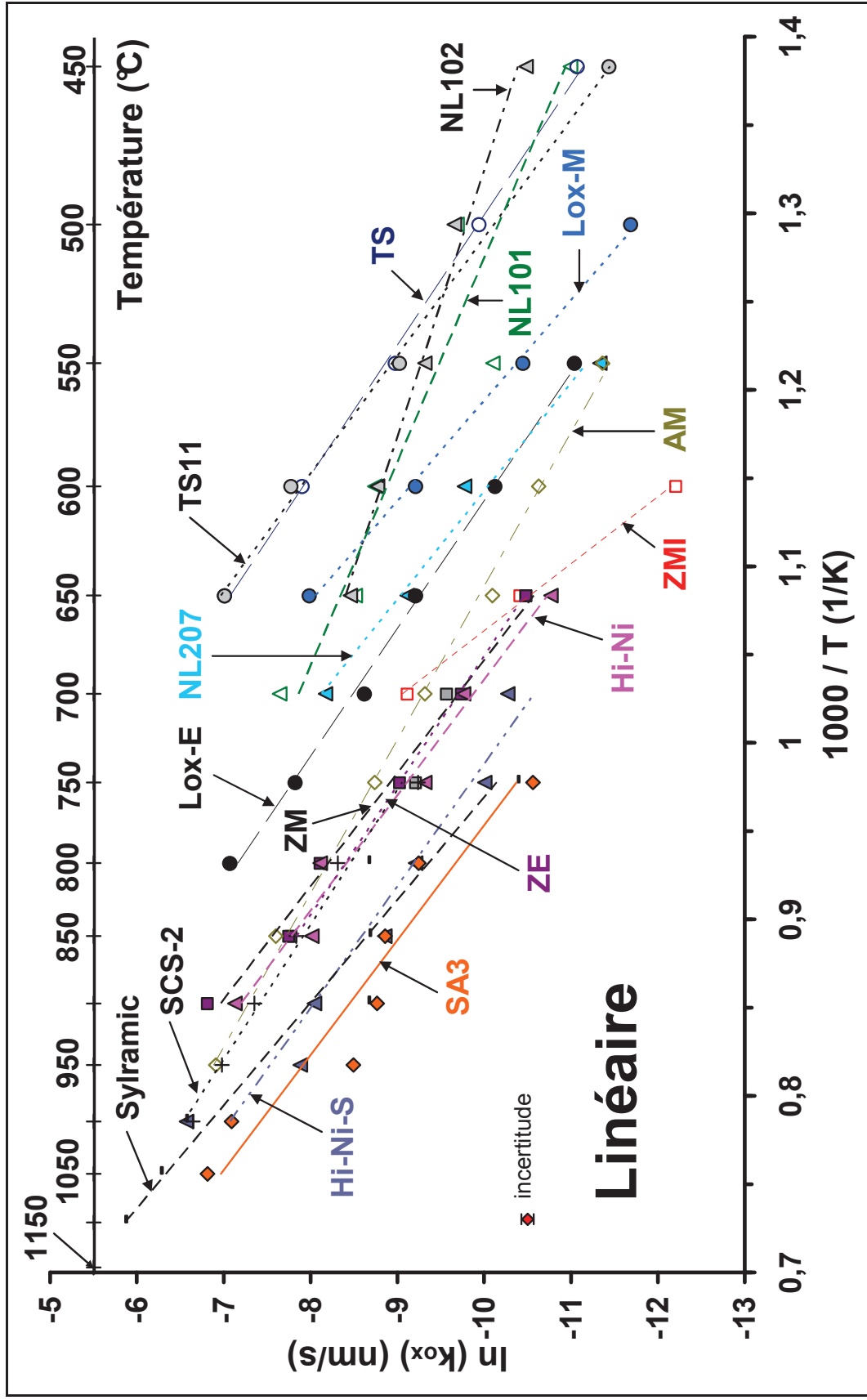


Figure II-5 : Diagramme d'Arrhenius de l'oxydation en régime linéaire (plus [Cho00]).

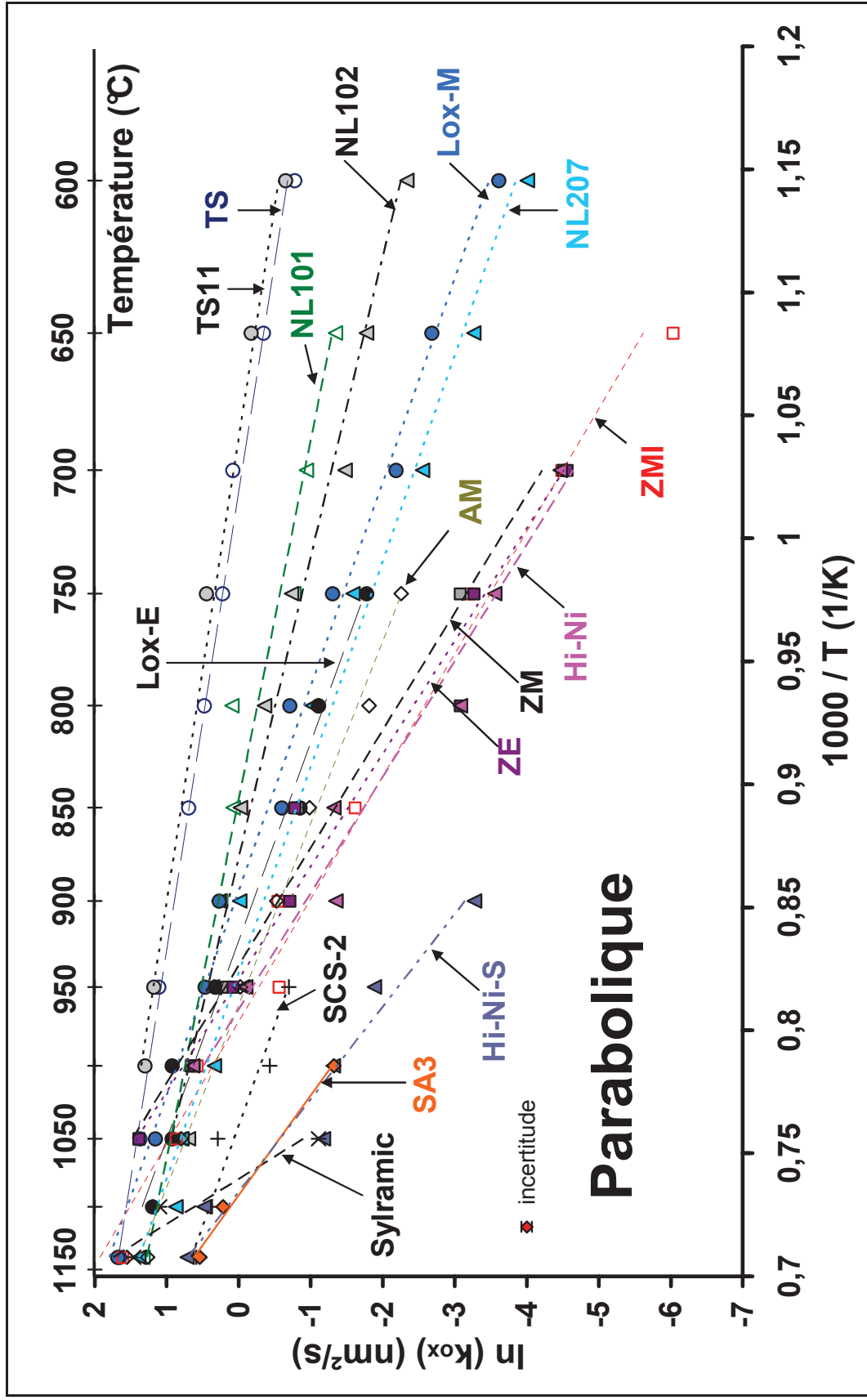


Figure II-6 : Diagramme d'Arrhenius de l'oxydation en régime parabolique.

Fibre	Ea (kJ.mol ⁻¹)	K _{0ox} (nm ² .s ⁻¹)	Fibre	Ea (kJ.mol ⁻¹)	K _{0ox} (nm ² .s ⁻¹)	Fibre	Ea (kJ.mol ⁻¹)	K _{0ox} (nm ² .s ⁻¹)
NL101	66 ± 16	1,0	TS	110 ± 3	2 000	ZMI	220 ± 13	6,4.10 ⁷
NL102	55 ± 4	3,4	TS11	120 ± 4	1,0.10 ⁴	ZM	110 ± 10	98
NL207	140 ± 14	5 600	Lox-M	150 ± 5	5,9.10 ⁴	ZE	120 ± 5	120
Hi-Ni	130 ± 13	100	Lox-E	110 ± 3	190	AM	96 ± 2	12
Hi-Ni-S	120 ± 13	85	Sylramic	142 ± 17	770	SA3	130 ± 17	100
SCS-2	110 ± 7	43						

Tableau II-2 : Energies apparentes d'activation de l'oxydation en régime linéaire.

Fibre	Ea (kJ.mol ⁻¹)	K _{0ox} (nm ² .s ⁻¹)	Fibre	Ea (kJ.mol ⁻¹)	K _{0ox} (nm ² .s ⁻¹)	Fibre	Ea (kJ.mol ⁻¹)	K _{0ox} (nm ² .s ⁻¹)
NL101	58 ± 3	380	TS	45 ± 2	250	ZMI	170 ± 9	1,0.10 ⁷
NL102	67 ± 4	1 000	TS11	42 ± 3	180	ZM	170 ± 29	2,6.10 ⁷
NL207	100 ± 4	2,4.10 ⁴	Lox-M	100 ± 3	3,2.10 ⁴	ZE	180 ± 19	4,3.10 ⁷
Hi-Ni	180 ± 8	5,1.10 ⁷	Lox-E	100 ± 7	3,5.10 ⁴	AM	110 ± 2	7,3.10 ⁴
Hi-Ni-S	-	-	Sylramic	-	-	SA3	-	-
SCS-2	110 ± 15	1,1.10 ⁴						

Tableau II-3 : Energies apparentes d'activation de l'oxydation des fibres base SiC en régime parabolique.

Le diagramme d'Arrhenius de l'oxydation linéaire montre que les fibres NL101, NL102, TS, et TS11, ont les cinétiques d'oxydation les plus élevées. C'est d'ailleurs cette sensibilité qui a permis leur étude jusqu'à 450°C. Les fibres dopées au zirconium ou à l'aluminium ont des cinétiques d'oxydation faibles, ce qui rejoint les observations de la littérature, décrites au chapitre précédent. Les troisièmes générations sont quant à elles les plus stables. Les cinétiques d'oxydation des monofilaments SCS-2 sont intermédiaires entre les deux dernier groupes en raison d'un l'excès de carbone et de silicium à leur surface, il ne s'agit donc pas de SiC « pur » [Mar84]. Le diagramme d'Arrhenius de l'oxydation parabolique montre ces mêmes différences, mais de manière plus nuancée. Les cinétiques d'oxydation semblent toutes converger vers une même valeur de la température d'oxydation de 1100-1200°C, ce qui est en bon accord avec les résultats de G. Chollon [Cho00].

Les énergies d'activation linéaires ou paraboliques sont comprises entre 40 et 220 kJ.mol⁻¹. En régime linéaire d'oxydation, trois familles peuvent être distinguées et seront commentées à la fin de ce chapitre :

- NL101 et NL102 avec des énergies de l'ordre de 60 kJ.mol⁻¹
- ZMI avec une énergie de 220 kJ.mol⁻¹
- les autres fibres avec des énergies comprises entre 96 et 150 kJ.mol⁻¹.

Dans le régime parabolique, les fibres peuvent être classées en 3 autres familles au regard de leurs énergies d'activation (Figure II-7) :

- NL101, NL102 et TS avec des énergies inférieures à 70 kJ.mol⁻¹
- NL207, Lox-M, Lox-E et AM avec des énergies de 100-110 kJ.mol⁻¹.
- ZMI, ZM ZE et Hi-Ni avec des énergies de 170-180 kJ.mol⁻¹

Les fibres de troisième génération n'ont volontairement pas été intégrées à ce classement car elles s'avèrent discutables. En effet, peu de mesures ont été réalisées par manque de temps sur une gamme de température restreinte, ce qui conduit à une grande incertitude et des valeurs anormalement élevées : supérieures à $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ voire 400 dans le cas de la Sylramic. Le diagramme d'Arrhenius révèle tout de même que ces fibres sont plus stables que les premières ou secondes générations et suivent le classement en terme de réactivité à l'air suivant : SA3 < Sylramic < Hi-Ni-S. L'aluminium contenu dans la fibre SA3 est probablement à l'origine de sa grande stabilité, tandis que le titane et le bore déstabilisent la silice de la Sylramic. La faible taille des grains de la Hi-Ni-S, en comparaison des deux autres, pourrait expliquer sa plus grande réactivité.

La seconde famille (NL207, Lox-M, Lox-E et AM) regroupe les fibres contenant entre 5 et 15% at. O et la première les fibres en présentant plus de 15% a. O. Les énergies d'activation de la seconde famille sont proches de celles rapportées dans la littérature (environ $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et de la diffusion de l'oxygène moléculaire à travers la silice. La troisième famille regroupe les fibres dopées au zirconium ou dépourvue d'oxygène. Le tout semble intimement lié au taux d'oxygène et à la nature de l'élément de dopage (Figure II-7).

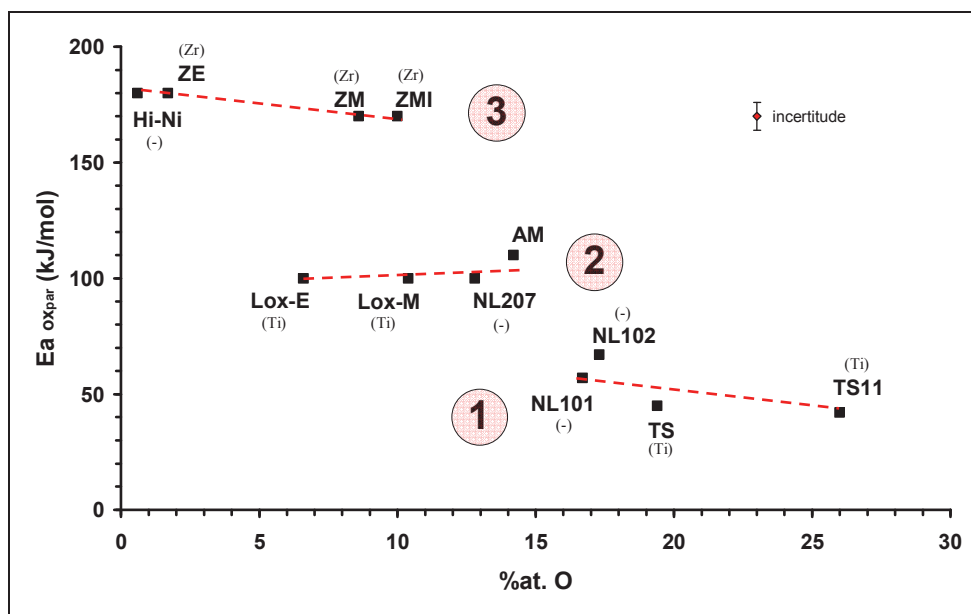


Figure II-7 : Relation entre énergie d'activation de l'oxydation parabolique et taux d'oxygène des fibres.

Sachant que l'énergie d'activation en régime parabolique montre l'organisation du réseau de la silice, cette relation semble indiquer que plus le taux d'oxygène d'une fibre est élevé, plus la silice formée est désorganisée et perméable à l'oxygène (énergie faible). L'effet réparateur de réseau du zirconium [Far91a] [Con11] pourrait ici être mis en évidence. L'hydrogène des fibres a un fort potentiel de déstabilisation [Dor76] ce qui pourrait expliquer certaines différences entre les fibres, mais une telle relation n'est pas clairement établie d'après ces résultats.

La comparaison des énergies d'activation linéaires (Tableau II-2) et paraboliques (Tableau II-3) laisse une nouvelle fois apparaître 3 familles :

- les énergies sont proches (NL101, NL102)
- l'énergie parabolique est supérieure (Hi-Ni, ZM, ZE AM)
- l'énergie parabolique est inférieure (NL207, TS, TS11, Lox-M, Lox-E, ZMI).

Ces trois dernières familles séparent les fibres de manière différente aux autres familles, ce qui sera repris à la fin de ce chapitre. Les fibres de seconde génération ne sont par exemple pas regroupées. Il en va de même avec la nature des éléments métalliques de dopage.

c) Caractérisation physico-chimique et thermique de la couche d'oxyde

L'étude cinétique a montré deux régimes cinétiques d'oxydation des fibres : linéaire ou parabolique. A basse température, il semble que la diffusion de l'oxygène ne soit plus le mécanisme limitant. Ce point revêt un intérêt tout particulier vis-à-vis de la durée de vie des composites pour l'aéronautique aux températures inférieures à 650°C.

Il est donc important de comprendre ce changement de régime cinétique pour éventuellement y remédier. Trois hypothèses ont été émises au cours de ce travail :

- présence de porosités ouvertes au sein de la silice formée à basse température
- réorganisation et densification de la silice à la température de transition
- déstructuration du réseau de la silice par hydrolyse à basse température.

Chacune d'entre elles a fait l'objet d'une caractérisation adaptée sur des fibres oxydées à basse et à haute température, préférentiellement les TS au vu de leur forte sensibilité en condition oxydantes. Elles peuvent aussi être broyées afin d'augmenter le volume oxydé.

i. Hypothèse 1 : porosité

La première hypothèse se résume ainsi : il est possible que l'oxydation des USB de carbone laisse apparaître des porosités ouvertes au sein de la silice. Ces pores ne seraient présents qu'à basse température en raison de la grande viscosité de la silice. A plus haute température en revanche, des déformations plastiques boucheraient ces porosités, rendant l'oxyde imperméable.

Le moyen d'analyse utilisé ici est l'adsorption d'azote à 77K qui permet de mettre en évidence des pores jusqu'à 0,4 nm. L'appareil et la théorie seront décrits plus en détail par la suite (cf. II-3). L'isotherme d'adsorption de la poudre de fibre TS est comparée avant et après oxydation à 550°C. Ces deux isothermes se superposent, et n'indiquent aucune micro ou mésoporosité. Sachant que la taille d'une molécule de dioxygène est similaire à celle de diazote, il est donc peu probable que de l'oxygène puisse pénétrer dans la silice via des porosités ouvertes. Il est toutefois possible que des porosités non détectables soient présentes et déstructurent le réseau de la silice, facilitant la diffusion de l'oxygène.

ii. Hypothèse 2 : densification

Les deux autres hypothèses portent sur l'organisation du réseau de la silice. Aux basses températures, du fait de sa grande viscosité, sa microstructure pourrait être désorganisée. En revanche, à plus haute température, la viscosité diminuant, une réorganisation pourrait se produire et conduire à une densification. Cette hypothèse est étudiée par dilatométrie (SETSYS 24, SETARAM) sous atmosphère inerte (argon) jusqu'à une température de 1000°C avec une rampe de chauffe de 1°C.min⁻¹. Les échantillons testés sont des mèches de 4 ou 5 fils (NL101, NL207, TS, Lox-M, ZMI et AM) oxydées à 600, 750 ou 850°C (Tableau II-4) sur des temps variables, de sorte à avoir une épaisseur d'oxyde d'environ 500 nm.

	NL101	NL207	TS	Lox-M	ZMI	AM
Température	750	750	600	750	850	750
d'oxydation (°C)			750			

Tableau II-4 : Echantillons testés par dilatation thermique ($e_{\text{SiO}_2} = 500 \text{ nm}$).

Le dispositif en alumine mis au point consiste en une fente dans laquelle la mèche est disposée (fibres bien parallèles) et écrasée par un bouchon. La pression est appliquée sur ce bouchon par un palper lui-même en alumine (Figure II-8). La mèche est au préalable tassée dans la fente par une succession d'une vingtaine de cycles 0-50 g, pour que les fibres ne se réarrangent pas durant l'essai. Une pression de 50 g est appliquée durant toute l'expérience. Le comportement thermique du montage seul est retranché aux résultats, afin de n'étudier que la dilatation des fils dans leur sens radial.

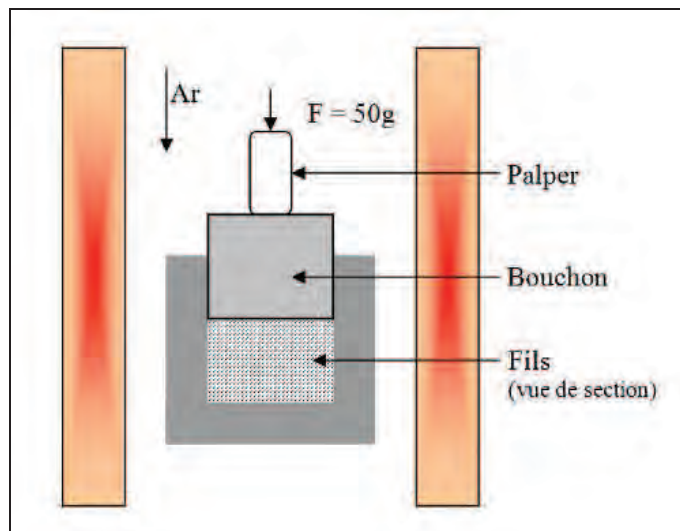


Figure II-8 : Dispositif utilisé pour caractériser la dilatation thermique des fibres oxydées.

Les fibres TS et Lox-M oxydées à $750^{\circ}C$ (régime parabolique) montrent une déformation à partir de cette même température (Figure II-9). Ce comportement est bien attribuable à une déformation de la silice puisqu'il n'est pas retrouvé sur les fibres brutes (non oxydées). La fibre Lox-M montre clairement deux réarrangements successifs, le premier à $750^{\circ}C$ et le second à $950^{\circ}C$. Ce second réarrangement semble également présent sur la fibre NL101.

Le comportement de la mèche TS oxydée à $600^{\circ}C$ (régime linéaire) est perturbé, probablement par un mauvais alignement des fibres en son sein, mais révèle tout de même une déformation vers $850^{\circ}C$. Les deux mèches TS, oxydées dans des régimes cinétiques distincts, montrent un réarrangement, ce qui permet de rejeter la seconde hypothèse : la transition linéaire-parabolique ne correspond pas à une réorganisation de la silice.

Les fibres NL207, ZMI et AM ne semblent en revanche pas montrer de déformation (Figure II-9) : les fibres dopées au titane se distinguent ici clairement. Cet élément est reconnu pour aider le frittage de la silice [Kim96a]. La déformation observée pourrait ainsi s'expliquer par un écoulement visqueux ou le frittage de la silice. L'observation microscopique après expérience n'a révélée aucune déformation de la couche d'oxyde aux points de contact.

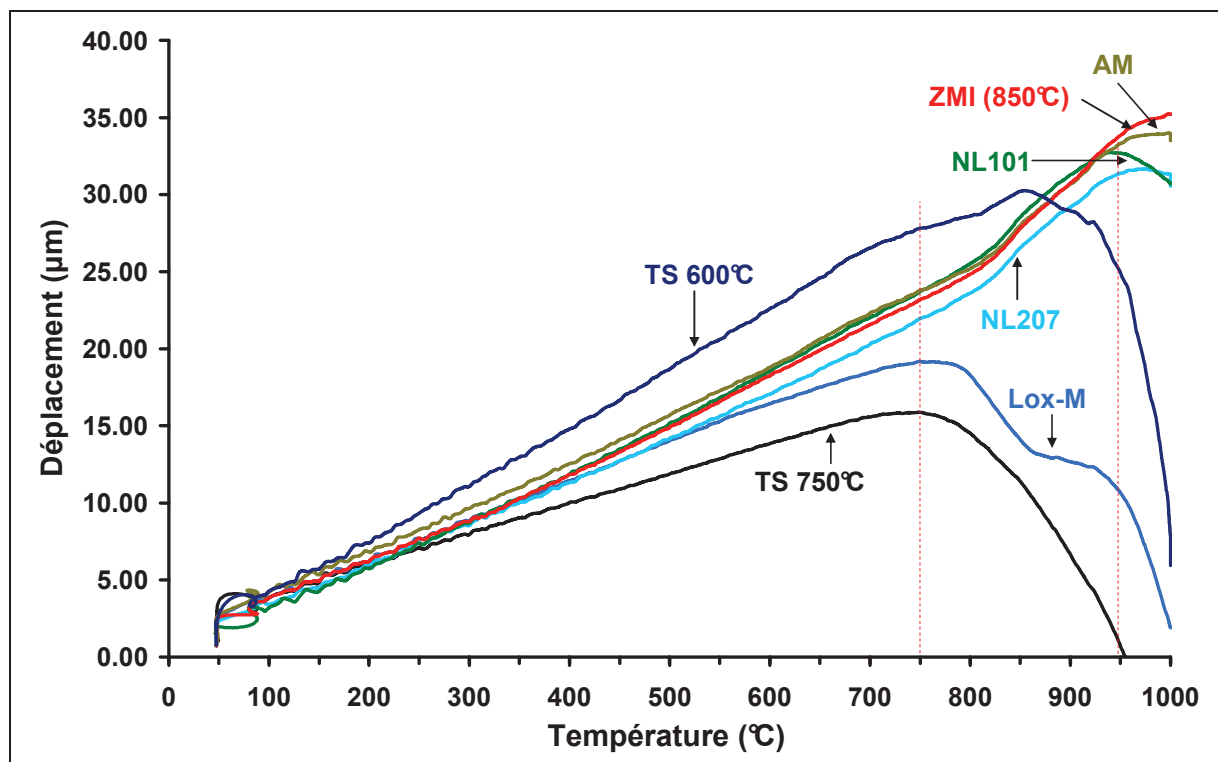


Figure II-9 : Dilatation thermique des fibres oxydées sur 500 nm à 750°C sauf indication contraire, avant 1000°C.

iii. Hypothèse 3 : hydrolyse

Cette hypothèse a pour origine la comparaison entre la température de transition linéaire-parabolique et le taux d'hydrogène des fibres (Tableau I-5). Il semble en effet exister une corrélation :

- les fibres riches en hydrogène (taux > 6% atomiques) présentent une transition vers 650°C (NL101, NL102, NL207, TS et Lox-M)
- les fibres pauvres en hydrogène (taux < 3,5% atomiques) sortent du régime linéaire vers 800°C (ZM, ZE Hi-Ni et AM)
- les fibres ZMI et probablement Lox-E sont intermédiaires avec une transition à 700-750°C.

Cet hydrogène, en présence d'oxygène, formerait des groupements hydroxyyles (hydrolyse par la vapeur d'eau) connus pour déstructurer le réseau de la silice, et faciliter la diffusion de l'oxygène en son sein [Kaj10]. L'hydrolyse peut également être entraînée par la vapeur d'eau présente dans l'air ambiant (0,3-1,4 kPa H₂O). En effet, les fibres NL207 ont été oxydées sous air sec par ailleurs [Nua11]. Au-delà de 600°C, les cinétiques sont identiques à celles mesurées sous air ambiant alors qu'aux températures inférieures, le régime est parabolique avec des cinétiques plus élevées (alors qu'il est linéaire sous air ambiant).

Il pourrait exister un taux limite d'hydrogène au dessus duquel la diffusion des molécules d'oxygène ne serait plus limitante. Ce taux pourrait évoluer avec la température, expliquant la transition de régime. L'objectif de cette étude est donc d'identifier la présence de groupements hydroxyles dans la silice formée en régime d'oxydation linéaire et son évolution avec la température.

Le moyen de caractérisation utilisé ici est la résonance magnétique nucléaire (RMN) en phase solide qui permet d'accéder à des informations concernant la structure des matériaux, en révélant l'environnement chimique de certains noyaux. Dans le cas présent, les noyaux du ^{29}Si et du proton (^1H) ont été étudiés. Le silicium et l'hydrogène ont un spin de $1/2$: à chaque résonance correspond un environnement caractérisé par son déplacement chimique. En comparant les valeurs de déplacement à celles de composés de référence, il est possible de définir la nature de l'environnement local du noyau. Les spectres de RMN sont quantifiables car le nombre de noyaux est proportionnel à l'aire sous les pics (sous réserve de réaliser les acquisitions en respectant le délai de relaxation des noyaux). Ces mesures sont réalisées en haute résolution au moyen de la « rotation à l'angle magique (MAS) » obtenue par la rotation de l'échantillon (réduit en poudre) dans un rotor incliné $54,7^\circ$ à une vitesse donnée (5 et 12,5 kHz pour les ^{29}Si et ^1H MAS respectivement). L'acquisition est réalisée avec des périodes de recyclage de 120 et 5 s pour la RMN de ^{29}Si et ^1H MAS respectivement, suffisantes pour obtenir la relaxation des noyaux. Le champ magnétique utilisé est de 9,4T.

Une autre méthode d'analyse du noyau ^{29}Si a également été utilisée : la polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ CP-MAS. Il s'agit dans ce cas de transférer l'aimantation du proton sur le silicium, pour amplifier les sites ^{29}Si proches d'un hydrogène. Ces spectres ne sont en revanche pas quantitatifs. Les conditions expérimentales dans cette configuration sont une vitesse de rotation de 5 kHz, un délai de recyclage de 5 secondes, les spectres ont été enregistrés à 9,4 T. La dernière méthode utilisée est la corrélation hétéronucléaire (HETCOR) $\{^1\text{H}\} - ^{29}\text{Si}$, qui est une acquisition en 2D sous conditions CP-MAS, et qui permet de cartographier les sites du silicium connectés aux hydrogènes.

La démarche est d'étudier en RMN les fibres, broyées dans des bols de zircone transparente, brutes puis oxydées à différentes températures. 6 échantillons ont été caractérisés :

- NL207 brute
- TS brute
- NL207 oxydée 3 semaines à 950°C (NL207950)
- TS oxydée 3 mois à 550°C (TS550)
- TS oxydée 2 semaines à 950°C (TS950)
- ZMI oxydée 6 semaines à 950°C (ZMI950).

Fibres brutes

Les fibres de première génération présentent cinq sites du silicium correspondant au SiC (SiC₄ à -13 ppm), à la silice SiO₄ (-108 ppm) ou à des oxycarbures de silicium : SiC₃O (7 ppm), SiC₂O₂ (-37 ppm) et SiCO₃ (-72 ppm) semblable au spectre ¹H→²⁹Si de la figure II-10.a [Hat89] [Ger01] [Pen07] [Puy12]. Le pic du SiC₃O, d'une intensité faible, n'est pas détecté sur ces spectres.

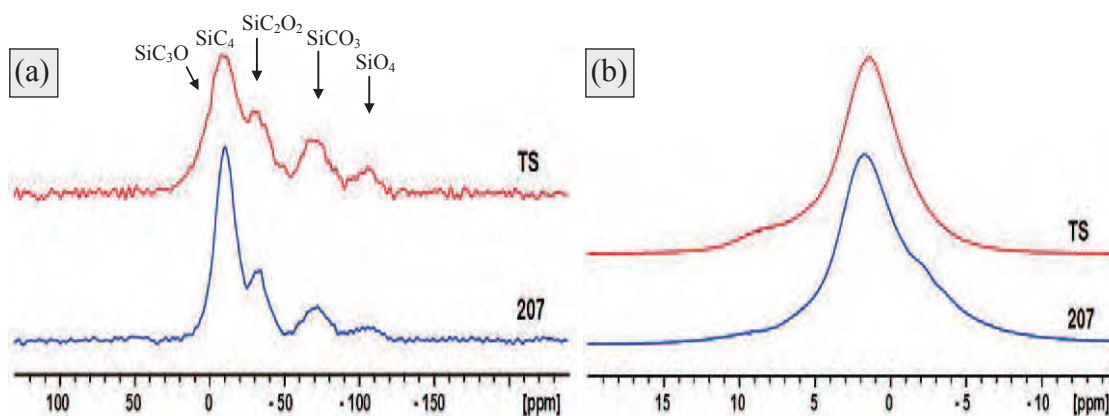


Figure II-10 : RMN ¹H→²⁹Si CP-MAS (a) et ¹H MAS (b) de fibres brutes.

Les spectres ¹H→²⁹Si CP-MAS des fibres NL207 et TS brutes révèlent la présence de groupements hydrogénés à proximité de chacun des sites du silicium (Figure II-10.a). Les spectres ¹H MAS ne révèlent qu'un seul site à 1,3 et 1,7 ppm pour la TS et la NL207 respectivement (Figure II-10.b). En comparant l'intensité de ce pic sur les deux fibres, il semble que leurs taux d'hydrogène soient proches, ce que confirment les mesures SIMS (Tableau I-5). Ce site pourrait être attribué aux groupements méthyles ou silanols sans liaison hydrogène [Bro88] d'après la bibliographie. Un épaulement entre 0 et -2 ppm est présent sur le spectre 1H (plus visible sur la NL207) pouvant être attribué à des molécules d'eau adsorbées. Un second épaulement de faible intensité est également détecté sur le spectre 1H de la TS vers +7 ppm, il pourrait dans ce cas s'agir de groupements hydroxyles (-OH) [Bab10] [Rom03] ou d'eau adsorbée avec une plus forte énergie.

Les spectres 2D HETCOR des fibres brutes montrent que les sites SiC₄, SiC₂O₂, SiCO₃ et SiO₄ corrélient les protons à 1,3 ou 1,7 ppm (Figure II-11). L'hydrogène des fibres se trouve donc au contact de la phase d'oxycarbure de silicium. Des spectres ¹H→¹³C CP-MAS montrent par ailleurs que des groupements hydrogénés sont également au contact des USB, probablement en bord de plan.

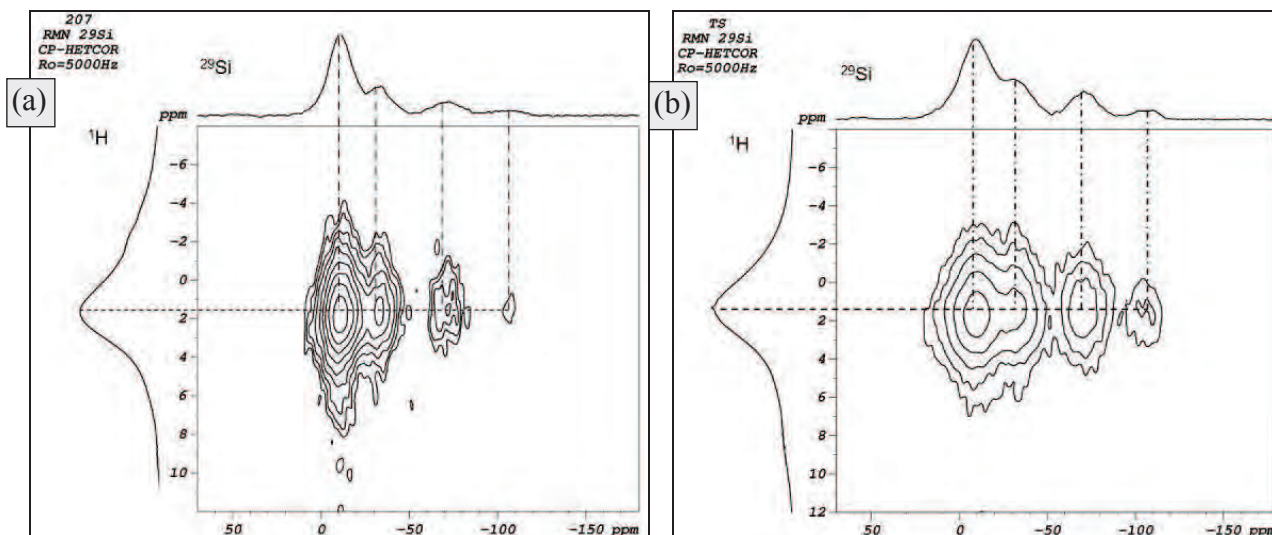


Figure II-11 : Spectre 2D HETCOR $\{^1\text{H}\} - ^{29}\text{Si}$ des fibres brutes NL207 (a) et TS (b).

Fibres oxydées

Dans le cas des fibres oxydées, la présence de groupements hydrogénés au sein de la couche d'oxyde est recherchée. Dans un premier temps, la présence de la couche d'oxyde est mise en évidence par la présence de la résonance caractéristique de l'environnement SiO_4 sur le spectre ^{29}Si MAS (Figure II-12). Ce spectre révèle aussi le cœur non oxydé des fibres TS550, NL207 et ZMI. Le spectre RMN ^{29}Si CP-MAS montre à nouveau que des sites du silicium proches de groupements hydrogénés sont présents dans le cœur non oxydé.

Les spectres réalisés sur la fibre TS oxydés à 550°C donnent de nombreuses informations. En $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ CP-MAS, deux sites SiO_4 hydrogénés semblent se distinguer vers -110 et -103 ppm (Figure II-13). Ces positions correspondent respectivement au silicium en configuration Q_4 et Q_3 (liés respectivement à 4 et 3 oxygènes pontant) [Chr01]. D'après les données bibliographiques, le pic à -103 ppm correspond à un silicium lié à un groupement hydroxyle : silanol $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ [Hun87] [Zha01]. D'autres auteurs positionnent ce pic à -99 ppm [Chu93] [Bac06]. En ^{29}Si MAS, ce pic (-103 ppm) n'est pratiquement pas détecté (Figure II-12), ce qui montre que les silanols ne sont présents qu'en faible quantité.

Le pic à -110 ppm (silicium Q_4 SiO_4 , siloxane [Chu93] [Bac06]) se retrouve en ^{29}Si MAS à toutes les températures (Figure II-12) mais est absent en $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ CP-MAS à 950°C (Figure II-13). Ceci montre que le SiO_4 formé à 950°C n'est pas hydrogéné. En résumé, la couche de silice des fibres oxydées à basse température (régime linéaire) contient des groupements hydroxyles tandis qu'une oxydation à haute température (régime parabolique) n'en montre pas. Aucun pic du silicium Q_2 ($(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$) n'apparaît vers -89 ppm [Bac06].

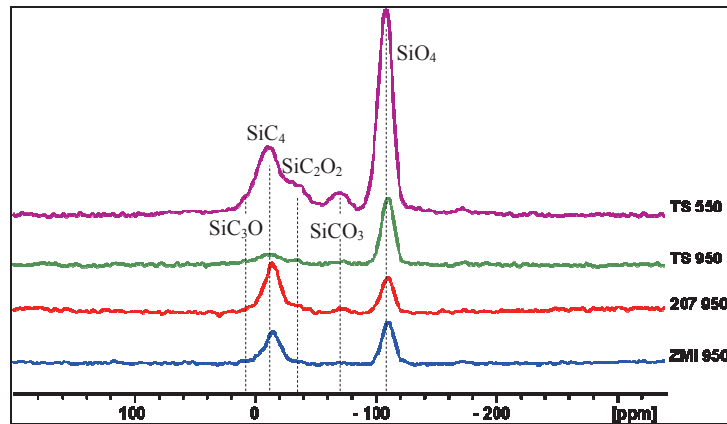


Figure II-12 : RMN ^{29}Si MAS de fibres oxydées.

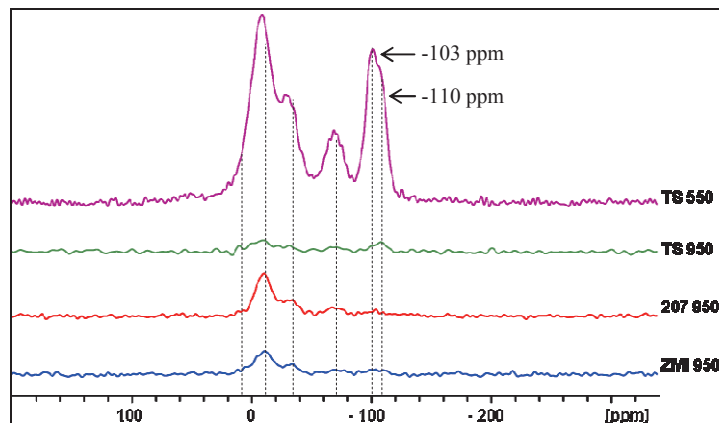


Figure II-13 : RMN ^{29}Si CP-MAS de fibres oxydées.

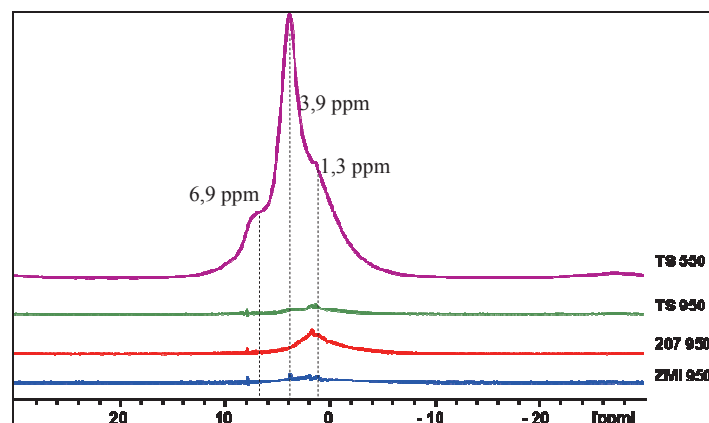


Figure II-14 : RMN ^1H MAS de fibres oxydées.

Le spectre RMN du ^1H confirme la présence de l'hydrogène dans l'échantillon TS550 (Figure II-14). 3 pics sont ici détectés : 1,3, 3,9 et 6,9 ppm. Le premier correspond aux groupements hydrogénés du cœur non oxydé des fibres et est détecté sur les échantillons TS550 et NL207950. Bien que les fibres ZMI ne soient pas totalement oxydées (Figure II-12), ce pic est négligeable, ce qui pourrait signifier que cette fibre est pauvre en hydrogène, résultat confirmé au tableau I-5.

Les deux autres pics du ^1H MAS correspondent à des groupements hydrogénés présents dans la couche d'oxyde. Les intensités de ces pics montrent qu'une grande partie de l'hydrogène de ces échantillons appartient au site à 3,9 ppm et qu'une minorité appartient au site à 6,9 ppm (Figure II-14). Ce dernier site pourrait correspondre aux groupements hydroxyles de silanols [Bab10] [Rom03]. Le pic à 3,9 ppm pourrait à nouveau être attribué aux hydroxyles avec une liaison plus faible [Rom03] ou à des molécules d'eau physisorbées [Chu93]. La position de ces deux pics donne une information sur les liaisons hydrogène ($\text{O-H}\cdots\text{O}$) présentes, ainsi que sur l'acidité des groupements. Plus le déplacement est élevé, plus la longueur de la liaison hydrogène est faible, et l'acidité grande.

Le spectre 2D HETCOR de la fibre TS oxydée à 550°C montre que le pic à 1,3 ppm n'est associé qu'au cœur non oxydé des fibres. Ce spectre permet en outre d'identifier que les sites silanols à 3,9 ppm sont associés aux SiO_4 Q_4 (-110 ppm) et Q_3 (-103 ppm), tandis que les silanols à 6,9 ppm ne sont associés qu'aux SiO_4 Q_3 (Figure II-15).

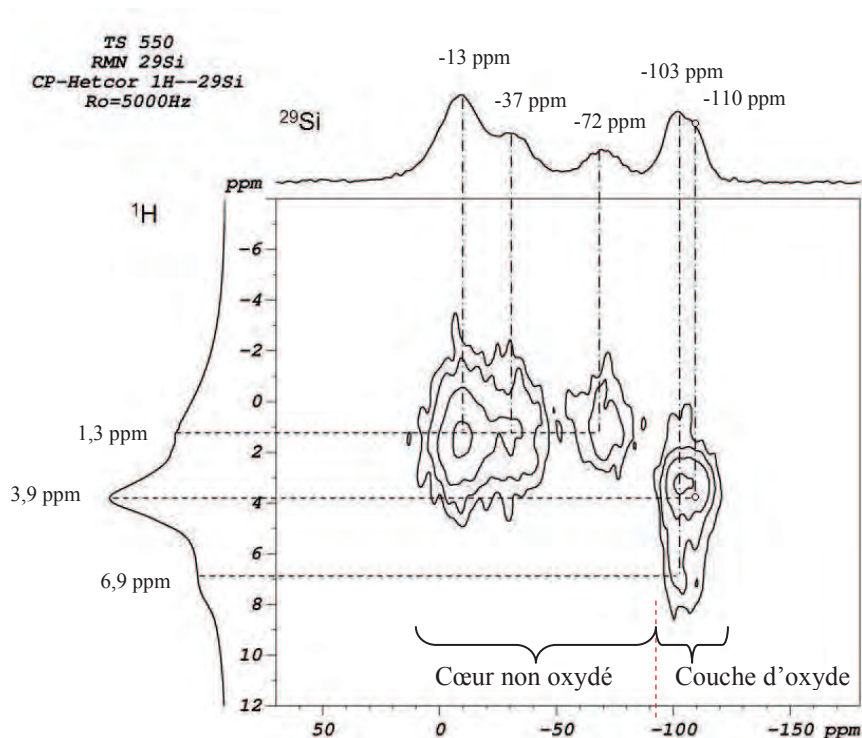


Figure II-15 : Spectre 2D HETCOR $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si de fibres TS oxydées à 550°C .

En résumé, dans le cas d'une oxydation de la fibre TS sous air à 550°C (régime cinétique linéaire), une grande quantité d'hydrogène est détectée sous forme d'hydroxyle, tandis qu'à 950°C (régime parabolique) il est absent, ou en quantité négligeable. Cette observation valide la troisième hypothèse basée sur l'hydrolyse de la silice :

- à basse température, l'hydrogène (provenant de la fibre ou de l'air ambiant) serait inséré dans le réseau de la silice sous forme d'hydroxyles, ce qui aurait pour effet de la déstabiliser et de faciliter la diffusion de l'oxygène moléculaire
- à plus haute température, ces groupements seraient éliminés donnant une silice mieux organisée. La diffusion de l'oxygène serait alors ralentie et la silice deviendrait passivante.

La dépendance de la température de transition de régime avec le taux d'hydrogène des fibres (plus une fibre est pauvre en hydrogène et s'oxyde lentement, plus cette température est haute) pourrait s'expliquer par l'apport continu de vapeur d'eau au contact de la silice. En effet, dans le cas des fibres stables, à un temps donné (donc une quantité de vapeur d'eau donnée), le volume de silice formé est plus faible, ce qui se traduit par une concentration en hydroxyle plus grande et pourrait retarder le passage sous le seuil de déstructuration. Ce phénomène est probant sur les fibres de troisième génération, les plus stables chimiquement.

Le phénomène responsable de l'élimination des groupements hydroxyles serait ainsi en compétition avec l'apport de vapeur d'eau, et dépendrait de la température, du taux d'humidité et de la cinétique d'oxydation (donc des fibres). Ces travaux en RMN n'étant pas quantitatifs, il n'est pas possible de définir une concentration en hydrogène seuil au-delà de laquelle la silice est déstructurée. Une étude plus poussée serait ici nécessaire pour mieux appréhender l'oxydation des fibres sous atmosphère humide. L'effet de l'élément métallique sur l'état du réseau de la silice ne doit bien entendu pas être négligé comme cela a été montré précédemment.

Conclusions

L'oxydation des fibres SiC a été étudiée sous air ambiant entre 450 et 1050°C. Deux régimes cinétiques distincts ont été mis en évidence : le régime parabolique classique à haute température, et le régime linéaire avec le temps à plus basse température. La transition entre ces deux régimes semble dépendre de la fibre et venir de la présence de groupements hydroxyles au sein de la silice à basse température, éliminés à plus haute température. Il pourrait exister un taux d'hydroxyle au-delà duquel la silice serait déstructurée au point de ne plus être passivante. Cet hydrogène a pour origine la vapeur d'eau de l'air ambiant ou les fibres elles-mêmes.

Les constantes cinétiques et les énergies d'activation apparentes dans ces deux régimes ont été calculées pour toutes les fibres de première, seconde ou troisième génération. Ces données permettent, pour la première fois, de comparer un grand nombre de fibres entre elles. Il apparaît qu'à haute température, le titane aurait tendance à déstabiliser la silice alors que l'aluminium ou le zirconium la stabiliseraient.

2. Phosphatation des fibres

Le second traitement réactif des fibres de SiC concerne la phosphatation. Le principe est d'utiliser le silicium des fibres pour former des silicophosphates. L'oxygène et le phosphore doivent diffuser simultanément au sein des fibres. Les éléments bibliographiques donnés dans le premier chapitre permettent de prédire la formation de silice, de phosphore atomique, de cristaux de phosphate de silicium ou d'un verre silicophosphaté. Le carbone quant à lui devrait rester à l'état condensé.

Cette partie présente dans un premier temps le montage expérimental utilisé et les morphologies de transformation rencontrées. Les nomenclatures utilisées par la suite seront alors définies avant d'aborder l'étude cinétique et paramétrique de la phosphatation. Des caractérisations physicochimiques et microstructurales seront enfin réalisées afin de proposer un mécanisme réactionnel viable.

a) Procédure et démarche expérimentale

i. Choix du précurseur phosphaté

Le choix du précurseur phosphaté pour traiter les fibres est le premier problème à résoudre. Il existe de nombreuses espèces phosphatées potentiellement utilisables : POCl_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, P_2O_5 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HPO_3 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, PH_3 , H_3PO_2 ... cette liste n'étant pas exhaustive. Pour un aspect pratique, l'espèce doit être stable à l'air ambiant (ne pas se décomposer ou s'hydrater) et se trouver à l'état liquide ou gazeux. L'utilisation d'espèces solide demande une maîtrise des surfaces spécifiques et des tensions de vapeurs (exemple du P_2O_5 [Sah59]) et n'a pas été envisagée. Il est en revanche possible de dissoudre les solides dans un solvant, ce qui revient à une voie liquide classique.

La formation des silicophosphates demande l'injection simultanée de phosphore et d'oxygène. Le chapitre précédent a montré qu'en excès d'oxygène le phosphore est fixé dans le verre sous forme de P_2O_5 et diffuse moins rapidement. La quantité d'oxygène dans le système est donc un point clé pour maîtriser le traitement de phosphatation des fibres. Une quantité trop importante d'oxygène pourrait entraîner l'oxydation du carbone des fibres, une quantité trop faible conduirait à des difficultés dans la maîtrise de la diffusion de P. Deux voies d'injection de l'oxygène sont possibles : injection en parallèle ou en série de deux espèces, l'une phosphatante et l'autre oxydante. L'injection en parallèle permet un meilleur contrôle du rapport P:O qui doit être compris entre 1:2 et 2:7 (formation de silice et de P ou de SiP_2O_7 respectivement). En effet, le silicium est l'élément le plus réducteur du système, le diphosphate de silicium est l'espèce stable la plus concentrée, exception faite des verres, en phosphore.

Parmi les précurseurs précédemment cités, seuls des solides combinent phosphore et oxygène. Une voie solvant est donc choisie pour les injecter à l'état liquide. Par commodité et sécurité, le solvant choisi est l'eau. La dissolution des phosphates solides quels qu'ils soient, aboutit à la formation d'acide phosphorique. Cet acide aqueux est donc le précurseur choisi dans ces travaux. Aucun autre précurseur ne sera testé.

Le comportement thermique de cet acide se résume de la manière suivante. L'acide phosphorique (ou orthophosphorique) se déshydrate une première fois entre 80 et 300°C pour donner l'acide pyrophosphorique ($H_4P_2O_7$) ou l'acide métaphosphorique (HPO_3). A partir de 300°C, cet acide se déshydrate à nouveau et se transforme en verre de phosphore qui se décompose thermiquement en $P_2O_5(g)$ (plus précisément $P_4O_{10(g)}$) à partir de 560°C (Figure I-36.b). L'étude thermodynamique confirme cette décomposition thermique (Figure II-16). A sa concentration maximale (85% massique), l'acide a une composition équimolaire $H_3PO_4 + H_2O$, soit, à plus de 560°C, une mole de $P_2O_5(g)$ pour 5 moles de $H_2O(g)$ (P:O = 2:10). Ce rapport implique un possible excès d'oxygène dans le système, encore plus accentué à des concentrations de l'acide plus faibles, c'est pourquoi la majorité des expériences réalisées l'utilisent à saturation (85% m. soit 14,6 mol.L⁻¹).

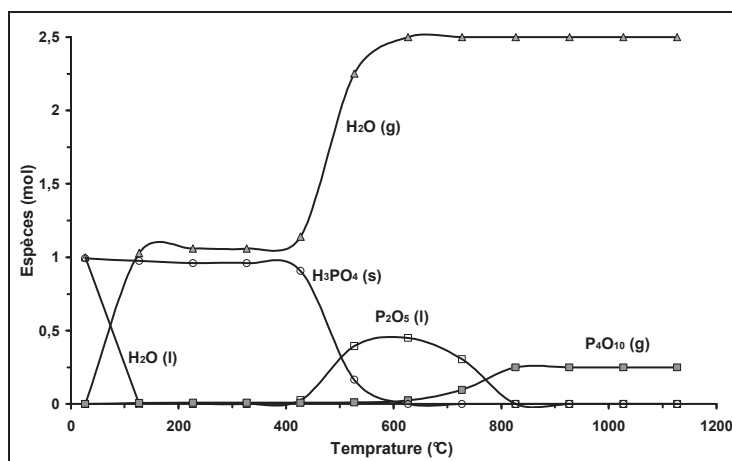


Figure II-16 : Etude thermodynamique isotherme isobare de la décomposition thermique de l'acide phosphorique à 85% massique (1 mole $H_3PO_4 + 1$ mole H_2O).

ii. Conception du moyen expérimental

Le montage expérimental de traitement de phosphatation a été imaginé et conçu durant ces travaux. L'acide aqueux est acheminé par un système de pompe péristaltique d'une réserve jusqu'à une aiguille (Figure II-17.d). Ce système d'injection (d'origine médical) impose un mode « goutte-à-goutte » en configuration verticale avec un alignement parfait pour que l'acide tombe directement dans la zone chaude. Les manchons supérieurs et inférieurs (système agroalimentaire) doivent être maintenus à moins de 100°C afin que l'acide s'écoule convenablement et ne soit pas déshydraté (formation d'un gel obstruant les tuyaux). Un gaz vecteur (azote) est utilisé pour diluer le gaz réactif.

Le système est donc constitué d'un four résistif vertical 3 zones. La réaction est confinée dans un tube en silice d'un diamètre de 70 mm pour pouvoir y traiter des préformes à l'échelle composite (60x200 mm). La silice réagit avec le P_2O_5 , ce qui peut conduire à une rupture du tube et poser des problèmes de sécurité. Le carbone est en revanche inerte vis-à-vis du phosphore, c'est pourquoi il protège ou constitue chaque élément au contact du gaz chaud. Les parois du tube sont par exemple protégées par une feuille continue de Papyex® (feuille réalisée par compression de carbone expansé). Bien qu'inerte au phosphore, le carbone est sensible à l'oxydation par la vapeur d'eau à plus de 750°C. Les températures de traitement ont donc été limitées à 800°C sur des temps inférieurs à 10h. La carboréduction du P_2O_5 ne devrait pas être observée à ces températures.

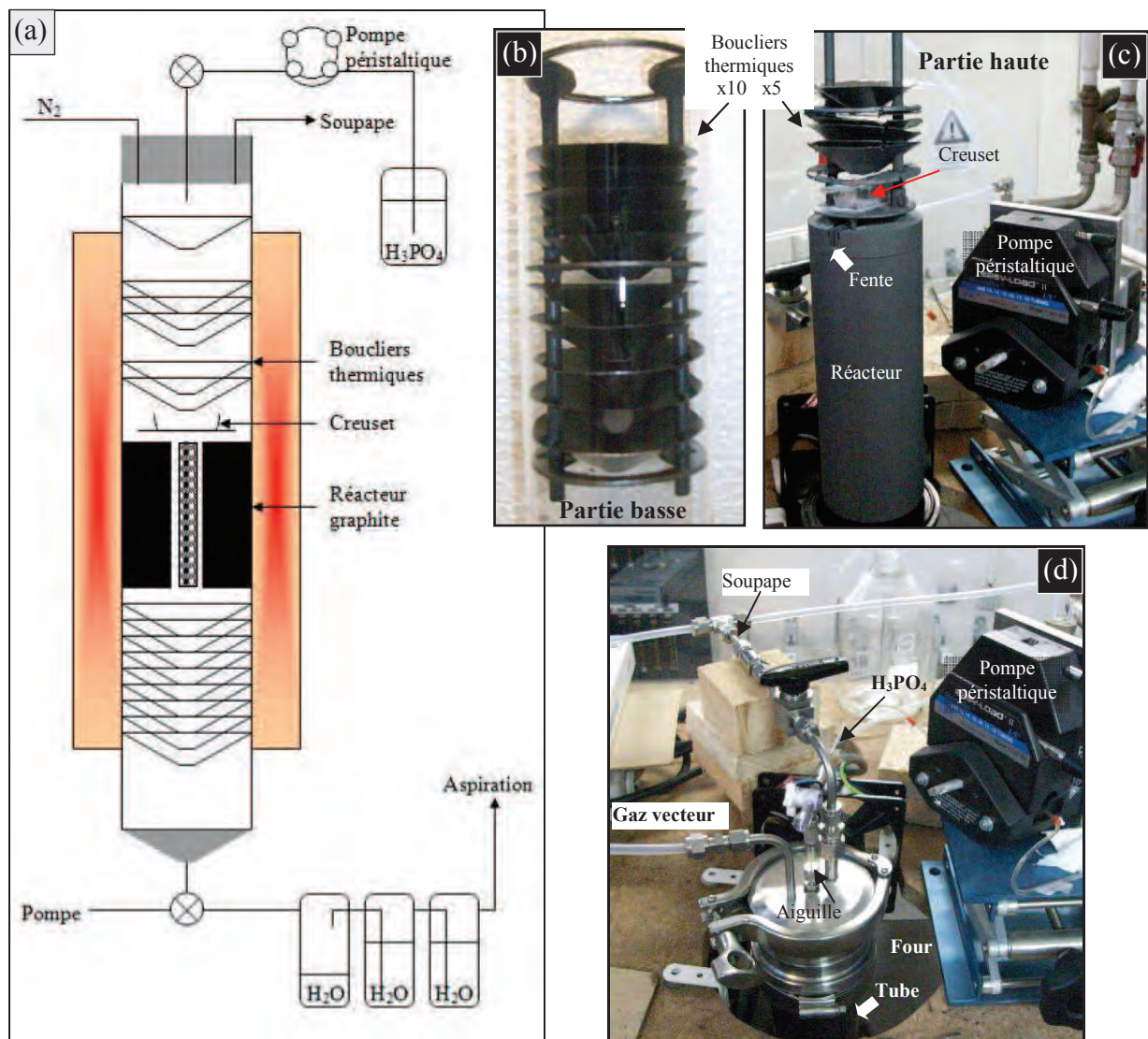


Figure II-17 : Montage expérimental du traitement de phosphatation.

L'inconvénient du système vertical est qu'il est fortement soumis aux phénomènes de convection. Pour palier ce problème, la section du tube est localement fortement réduite ($\text{Ø}70$ à $\text{Ø}10$ mm) pour forcer le passage des gaz et les mélanger. Des boucliers thermiques en Papyex[®], plus de 30 au total, sont disposés tout le long du tube (au dessus et en dessous de la zone chaude) (Figure II-17.a-c). Leur utilité première est d'éviter le chauffage par rayonnement des extrémités du four et d'augmenter la taille de la zone isotherme (25 cm dans le cas présent pour un four de 1 m). Ils ont une forme conique percée au centre pour laisser passer les gouttes d'acide et rediriger les condensats dans l'axe centrale du tube.

Les échantillons sont disposés dans un réacteur graphite cylindrique traversé de part en part d'une fente de 60 mm x 10 mm (Figure II-14.a, c). De cette manière, le passage des gaz au contact des fibres est forcé, ce qui augmente la rentabilité et la reproductibilité des expériences.

Le manchon (inox) inférieur est, tout comme les boucliers thermiques, conique. Les gaz et les produits de recondensation sont piégés dans deux flacons laveurs en série remplis d'eau. Un troisième flacon de garde placé en amont évite toute remontée accidentelle d'eau dans le dispositif en cas de dépression. A l'inverse, si une surpression se produit (obstruction de la sortie), un système de soupape permet d'évacuer les gaz corrosifs et de les piéger dans une colonne d'eau annexe. Tous les gaz de sortie sont entraînés dans le système de ventilation du laboratoire. La sortie du four peut être au choix dirigée vers les pièges ou un système de pompage par trompe à eau (élimination de l'air).

iii. Protocole expérimental et démarche

Les fils à traiter sont préalablement désensimés par pyrolyse de 10 minutes à 650°C sous air. Ils sont placés entre deux cadres en graphite et maintenus par simple pincement puis glissés dans la fente du réacteur graphite. Ce dernier, relié au couvercle supérieur par des tresses carbone, est inséré dans le four par un système de poulie. Il repose sur un tube en silice intérieur ($\text{Ø}64$ mm) afin d'éviter les phénomènes d'oxydation sous contrainte des tresses et sa chute sur les boucliers thermiques inférieurs (Figure II-17.a). Une fois les échantillons installés dans le dispositif, un vide primaire et un test d'étanchéité sont effectués. Le tube est ensuite rempli d'azote jusqu'à pression atmosphérique puis placé sous balayage constant. Du fait de la présence des pièges à eau en sortie, le four est constamment en légère surpression, ce qui empêche l'entrée d'air.

Une première injection d'un volume défini d'acide est réalisée à basse température (300°C). Cet acide est récupéré dans un creuset en alumine placé dans la zone chaude séparant le réacteur et les premiers boucliers supérieurs (Figure II-17.a). A cette température l'acide n'est pas évaporé. Cette opération a pour objectif de fournir une première charge de phosphore au système. Lors de la seconde montée en température jusqu'à $T_{\text{traitement}}$, cette charge se volatilise lentement et transforme une très fine épaisseur des fibres en silicophosphate (quelques dizaines de nanomètres). Cette fine couche joue alors un rôle « passivant » durant la seconde injection et augmente l'homogénéité de transformation.

A la température de consigne, la seconde injection débute et se prolonge durant toute la durée du traitement. A la fin du traitement, l'injection d'acide est coupée et l'atmosphère du four inertée par augmentation du débit d'azote à $0,03 \text{ L.s}^{-1}$. Cette étape se déroule à une température d'au moins 670°C durant une heure afin de s'assurer que l'ensemble du phosphore (sous forme vitreuse notamment) est éliminé. Le four est ouvert à une température inférieure à 200°C.

5 paramètres différents peuvent être modifiés simultanément sur un domaine restreint :

- température (580 et 800°C)
- temps (0-10 h)
- débit d'azote ($5,5 \cdot 10^{-4}$ - $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ L.s}^{-1}$)
- débit d'acide ($0-7,2 \cdot 10^{-6} \text{ L.s}^{-1}$)
- concentration d'acide ($0-14,6 \text{ mol.L}^{-1}$) correspondant à P:O compris entre 0 et 0,2.

La multitude des paramètres expérimentaux rend l'étude de ce système délicate. Pour des raisons de simplicité dans les interprétations, ces paramètres ne sont pas modifiés au cours des expériences. Ce travail a été limité à 225 expériences au total.

b) Morphologies des fibres traitées

Les fils traités peuvent être observés latéralement ou selon leur section. La procédure pour mesurer l'épaisseur d'attaque d'une fibre est identique à celle décrite précédemment : 5 mesures au MEB sur 5 fibres d'un fil en vue de section. En vue latérale et aux basses températures ($T \leq 650^\circ\text{C}$), un revêtement parfaitement homogène et continu d'aspect granulaire est observé (Figure II-18). A plus haute température ($T > 650^\circ\text{C}$) des formes géométriques bien définies apparaissent (Figure II-19). Ces observations montrent qu'il y a bel et bien interaction chimique entre les vapeurs d'acide phosphorique et la surface des fibres de manière homogène, sans phénomènes locaux d'appauvrissement des gaz. Cette couche apparaît bien adhérente à la fibre.

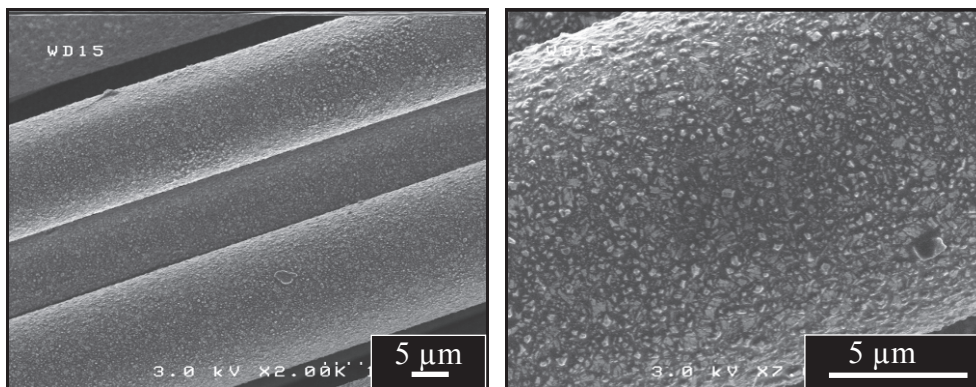


Figure II-18 : Morphologie en vue de latérale des fibres SiC phosphatées à basse température ($T \leq 650^\circ\text{C}$).

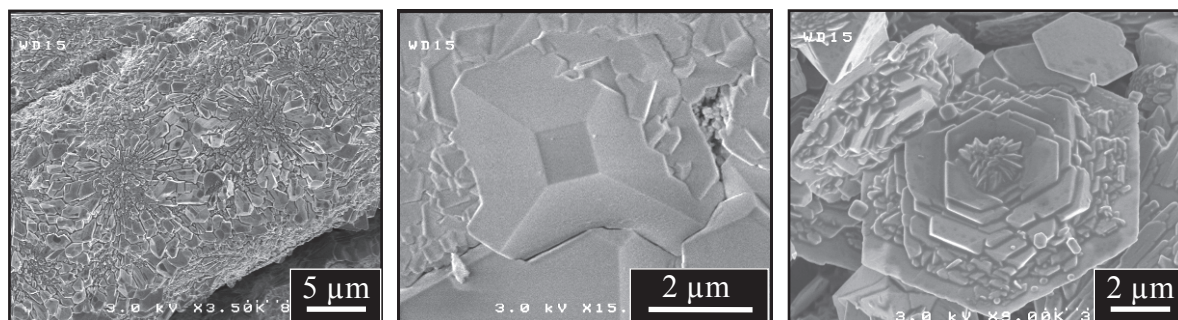


Figure II-19 : Formes géométriques obtenues par phosphatation des fibres SiC à haute température ($T > 650^\circ\text{C}$).

Ces formes géométriques sont également observées sur les sections transverses des fibres Si-C-O. Les fibres s'avèrent transformées sur des épaisseurs bien homogènes, variables selon les traitements. Il s'agit donc bien d'une transformation des fibres, et non d'un dépôt en phase vapeur. La comparaison de l'ensemble des sections des fils traités montre trois types de transformations (figure II-20) :

- MCV (*Multicouche Carbone Verre*)
- CPO⁻ (*Carbone via Phosphatation en défaut d'Oxygène*)
- CPO⁺ (*Carbone via Phosphatation en excès d'Oxygène*).

Il existe un quatrième type de transformation obtenu sur les fibres préalablement chlorées, le CMCV (*Carbone Microporeux + Carbone Verre*), qui ne sera étudié que dans la partie II-4.a (couplage des traitements réactifs).

La transformation CPO⁻ se caractérise par un système bicouche : une couche de formes géométriques facettées (**dps** pour *diphosphate de silicium*) au dessus d'une autre plus sombre (**cc** pour *couche de carbone*) (Figure II-20.a-b). En CPO⁺, une troisième couche d'apparence vitreuse (**cdv** pour *couche de verre*) sépare ces deux dernières (Figure II-20.c-d). Les cdv peuvent parfois avoir un aspect granuleux sur une certaine épaisseur (Figure II-20.f), ou se trouver sous forme « lenticulaire » (Figure II-20.h).

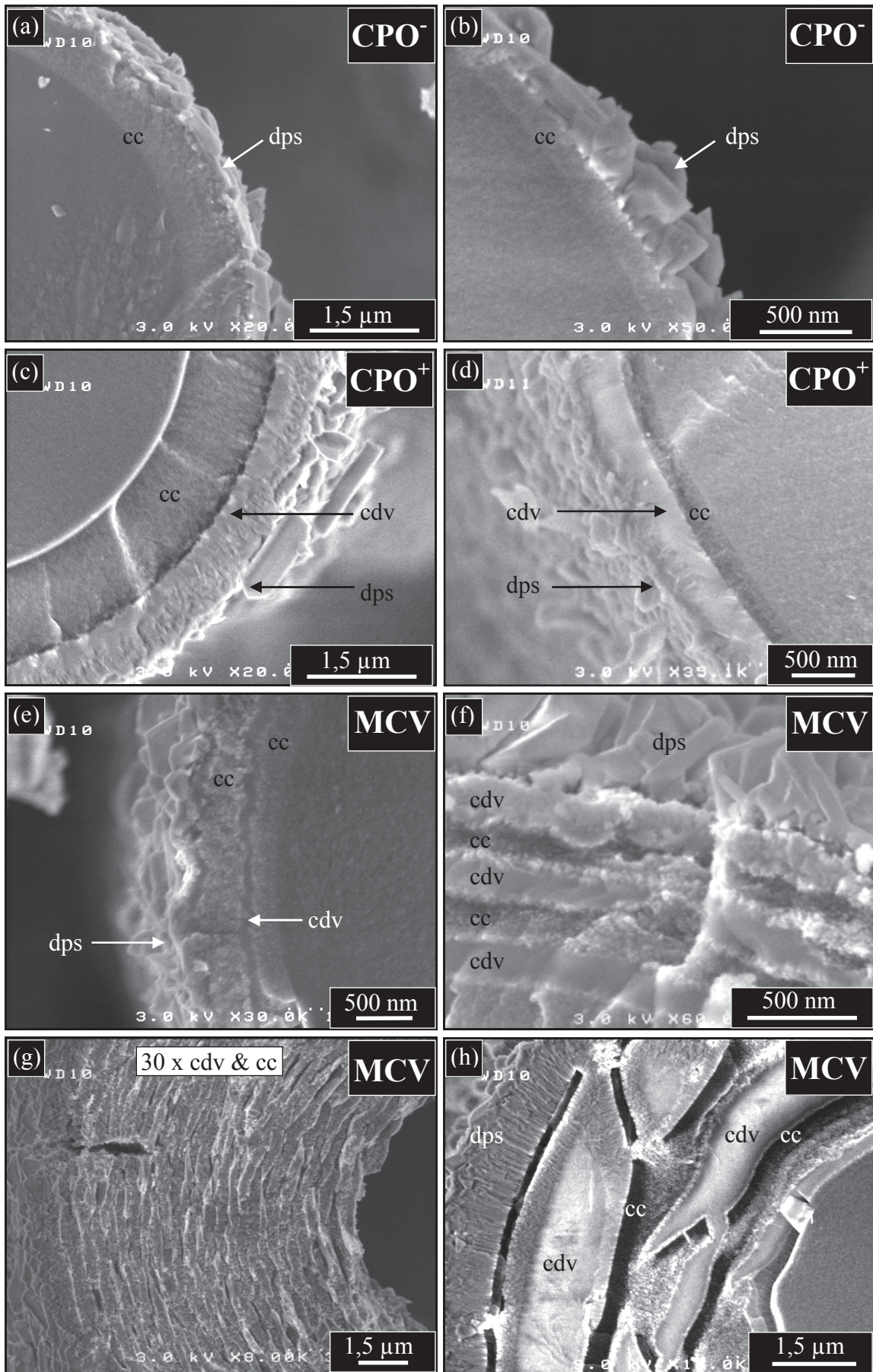


Figure II-20 : Types de transformation des fibres SiC par phosphatation CPO⁻ (a, b), CPO⁺ (c, d) et MCV (e, f, g, h).

La MCV correspond à un séquençage des cdv et cc. Leur épaisseur et le nombre de séquence dépendent des conditions expérimentales (Figures II-20.e, f, g) : $600 \leq T \leq 700^\circ\text{C}$ avec de l'acide concentré. Ces conditions d'obtention sont proches de celle de la CPO⁻, ce qui explique leur cohabitation dans certain traitements : les figures II-20 a et e sont issues d'un même fil par exemple.

Cette transformation (MCV) est remarquable et répond au souhait émis dans le chapitre précédent : se rapprocher d'un système séquencé similaire au (SiC/PyC)_n rapporté dans la littérature. Les cœurs non transformés des fibres sont isolés les uns des autres par la séquence (cdv/cc)_n à la manière du CDC obtenu par chloration [Del08]. La couche dps à la surface des fibres peut toutefois entraîner des contacts interfibres (Figure II-21). Le comportement déviateur des fissures aux interfaces cc/cdv ou au sein des cc ainsi que l'épaisseur du dps constituent donc un point clé dans le comportement mécanique des fils traités et des composites [Del08] [Los10].

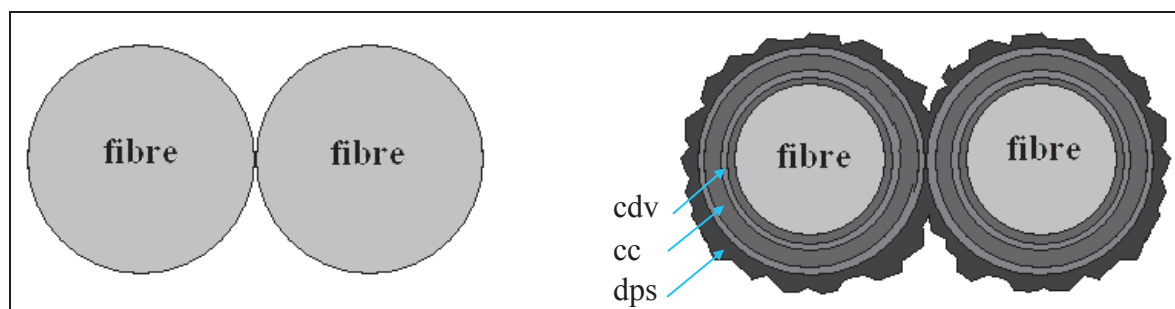


Figure II-21 : Schéma de transformation de deux fibres en contact par phosphatation MCV.

La transformation d'une fibre quasi-stœchiométrique (Hi-Ni, Hi-Ni-S, SA3 et Sylramic) est en revanche très différente. La fibre Hi-Ni présente une seule couche, homogène et d'apparence granulaire (grains < 50 nm) (Figure II-22.a). Les autres fibres semblent transformées prioritairement au niveau des joints de grains, ce qui empêche toute mesure d'épaisseur de transformation (Figures II-22.c-f). En surface, la couche dps a un aspect très variable, allant d'une croissance excessive sur la SA3 (Figure II-22.d-e) à une croissance tangentielle à la surface sur les fibres Hi-Ni, Hi-Ni-S et Sylramic (Figure II-22.a, c, f). Ces considérations morphologiques permettent de distinguer les fibres possédant une phase Si-C-O des autres.

Finalement, trois types de transformations des fibres contenant de l'oxygène ont été mis en évidence : MCV, CPO⁻, CPO⁺. La MCV est remarquable par son caractère spontanément séquencé. Les cinétiques de transformation des fibres sont à présent revues en fonction des paramètres expérimentaux.

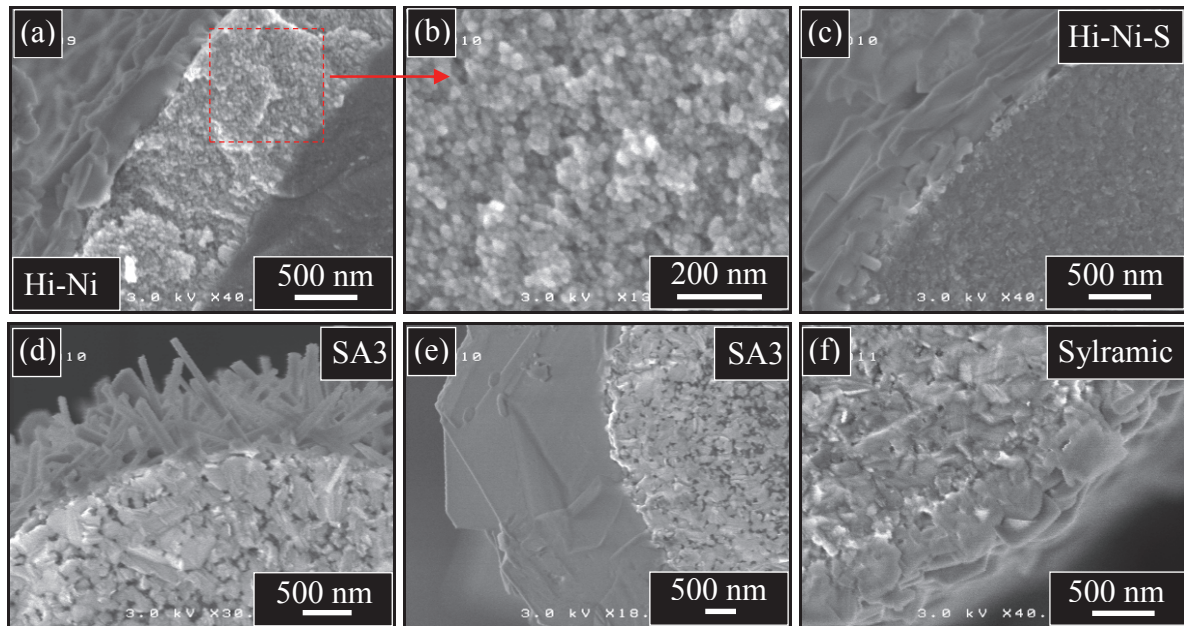


Figure II-22 : Vue en section de fibres quasi-stœchiométriques phosphatées, Hi-Ni (a et b), Hi-Ni-S (c), SA3 (d e), Sylramic (f).

c) Etude cinétique et paramétrique

Les résultats morphologiques montrent que le traitement de phosphatation aboutit bien à une transformation surfacique des fibres. Il est donc possible d'en tirer les constantes cinétiques avec comme objectif premier de comparer les fibres entre elles. Le traitement de phosphatation est aussi envisagé pour former un nouveau matériau d'interphase. Une étude paramétrique sur les 5 facteurs identifiés a été menée en vue d'optimiser et de maîtriser la transformation et son épaisseur.

Cette étude, si elle était menée sur 4 niveaux, comme cela a été réalisé en oxydation ou chloration, nécessiterait plus de 1000 expériences. Ce nombre doit être fortement réduit pour être cohérent avec la durée d'une thèse. Il existe pour cela des moyens mathématiques et statistiques de sûreté de fonctionnement (plan d'expériences) [Box05]. Ce type de démarche permet en outre d'étudier d'éventuels couplages entre les paramètres. La démarche adoptée ici est dans un premier temps d'étudier les paramètres un à un, en séparant le temps et la température des autres pour des raisons de cohérence avec les autres traitements. La démarche par plan d'expériences n'est décrite qu'ensuite.

i. Etude cinétique

L'influence du temps et celle de la température ont été dans un premier temps étudiées en maintenant les autres facteurs constants (débit d'azote $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ L.s}^{-1}$, débit d'acide $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ L.s}^{-1}$ et concentration de l'acide $14,6 \text{ mol.L}^{-1}$ (P:O = 0,2)). L'épaisseur de transformation d'une fibre est définie comme la distance (en nm) entre le front d'avancée de la réaction et la limite extérieure de la ou des couche(s) cc (interface « fibre »-dps).

Cette étude montre que le régime cinétique est linéaire avec le temps (Equation II-3) pour toutes les fibres (figure II-23.a) et à toutes les températures testées (Figure II-23.b) [Lac10]. La cinétique est donc limitée par la réaction chimique, et non le transport des espèces oxydantes ou phosphatantes dans la gamme d'épaisseurs testées. En revanche, l'épaisseur de transformation ne semble pas purement activée thermiquement puisqu'une forme parabolique, avec un extremum entre 650 et 700°C, est obtenue (Figure II-24). Ceci tend à montrer une transition réactionnelle à ces températures sans pour autant modifier le régime cinétique linéaire avec le temps. Les analyses morphologiques montrent que cette transition coïncide avec le passage de CPO^- ou MCV à CPO^+ à plus de 700°C quelle que soit la fibre. Les cinétiques de transformation s'avèrent donc plus faibles en CPO^+ . Cette dernière présente par ailleurs une épaisseur cdv en surface.

$$e_{\text{phosphatée}} = k_p t \quad \text{eq. II-3}$$

Sur le diagramme d'Arrhenius, cette évolution parabolique est naturellement retrouvée (Figure II-25). Les points entre 600 et 700°C (en CPO^- ou MCV) semblent toutefois bien alignés, ce qui permet de calculer une énergie d'activation de la phosphatation des fibres. A 580°C, les points ne sont à nouveau plus alignés, ce qui s'explique certainement par la décomposition incomplète de l'acide phosphorique. Les constantes cinétiques et les énergies d'activation sont regroupées au tableau II-5.

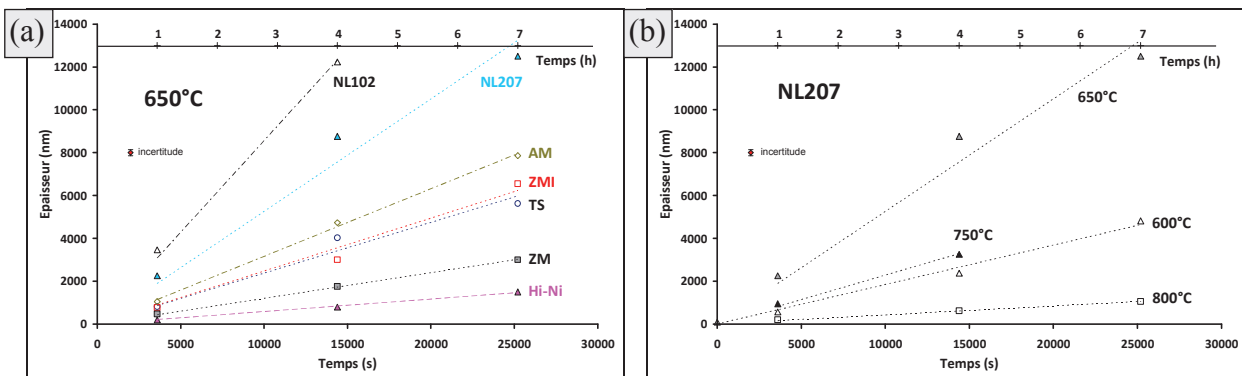


Figure II-23 : Cinétique de phosphatation des fibres en fonction de la durée du traitement, pour différentes fibres à 650°C (a) ou pour différentes températures sur la NL207 (b).

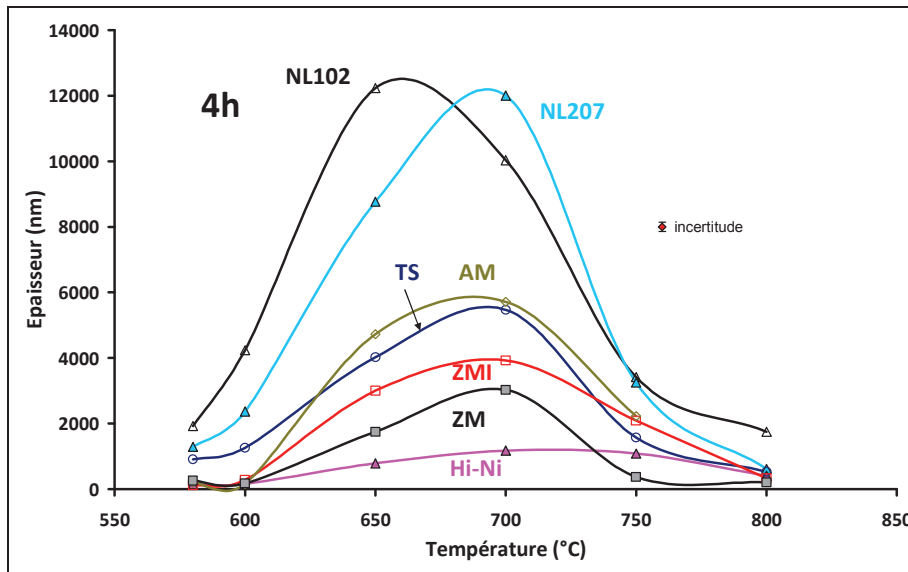


Figure II-24 : Cinétique de phosphatation de fibres SiC en fonction de la température de traitement.

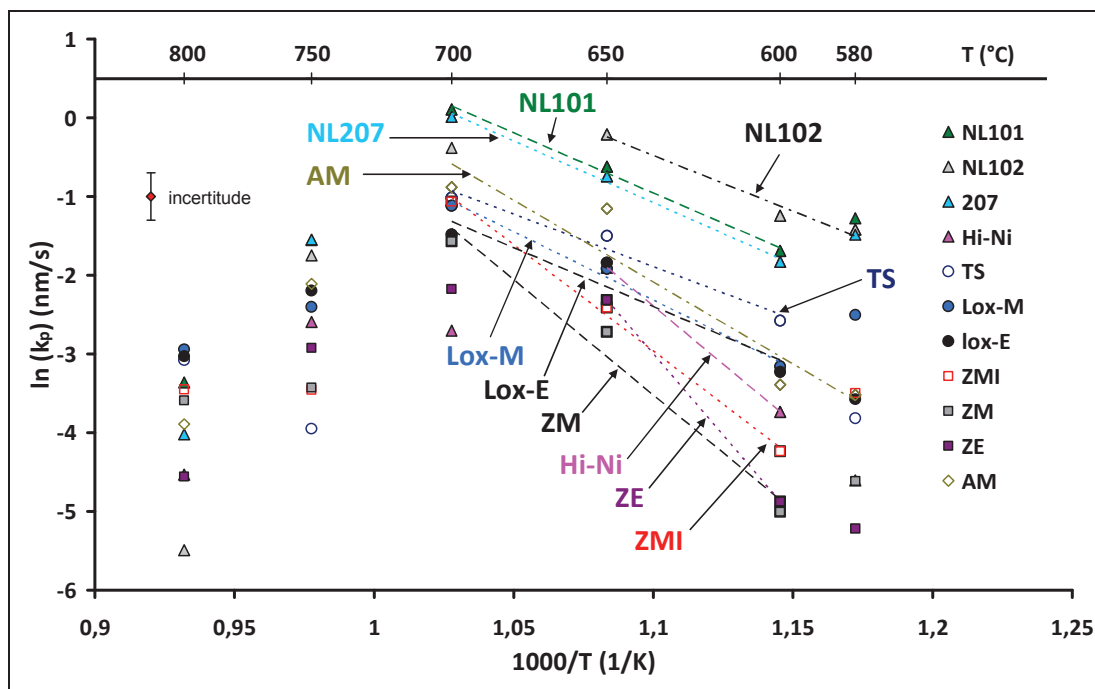


Figure II-25 : Diagramme d'Arrhenius de la phosphatation des fibres SiC.

T (°C)	100 x kp (nm.s ⁻¹)						Ea (kJ.mol ⁻¹)	k ₀ (nm.s ⁻¹)
	580	600	650	700	750	800		
NL101	27	18	54	110	21	3,5	130 ± 10	8,0.10 ⁶
NL102	24	29	81	68	17	0,41	120 ± 20	3,7.10 ⁶
NL207	23	16	47	100	21	1,8	130 ± 10	1,1.10 ⁷
Hi-Ni	1,0	2,4	15	6,7	7,5	1,1	250 ± 20	1,2.10 ¹³
TS	2,2	7,6	22	36	1,9	4,6	110 ± 20	3,6.10 ³
Lox-M	8,1	4,2	15	33	9,1	5,3	140 ± 10	2,0.10 ⁷
Lox-E	2,8	3,4	16	23	11	4,8	120 ± 40	1,3.10 ⁶
ZMI	3,0	1,4	9,0	34	3,1	3,2	220 ± 10	4,0.10 ¹¹
ZM	1,0	0,67	6,6	21	3,2	2,8	240 ± 40	3,0.10 ¹²
ZE	0,54	0,76	9,9	11	5,4	1,0	340 ± 20	2,5.10 ¹⁸
AM	3,0	3,4	32	41	12	2,0	170 ± 40	2,5.10 ⁹

Tableau II-5 : Constantes cinétiques et énergies d'activation de la phosphatation des fibres SiC.

Le diagramme d'Arrhenius (Figure II-25) montre que les fibres Nicalon de première génération (NL101, NL102 et NL207) sont les plus sensibles au traitement. Les fibres contenant du zirconium (ZMI, ZM et ZE) sont quant à elles plus stables. Les dernières (dopées au titane ou à l'aluminium) sont intermédiaires [Lac10]. Pour chacune de ces trois catégories, la cinétique de transformation augmente avec le taux d'oxygène des fibres. Ceci montre que la phase d'oxycarbure de silicium favorise la réaction de phosphatation, mais que ce facteur a moins d'influence que la présence et le type d'élément métallique.

Dans la gamme de températures choisie, les énergies d'activation sont comprises entre 110 et 340 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tableau II-5). Les fibres contenant du zirconium ont des énergies d'activation supérieures à 200 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui est également le cas de la fibre Hi-Ni. Ceci montre un rôle stabilisateur du zirconium vis-à-vis de la phosphatation. Les énergies d'activation des fibres sans hétéroélément ou dopées au titane sont proches (110-140 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La fibre AM, dopé à l'aluminium, présente une énergie d'activation intermédiaire entre ces deux groupes (180 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ces résultats seront repris à la fin de ce chapitre.

ii. Etude paramétrique

L'influence des trois autres paramètres (concentration, débits d'azote et d'acide) est à présent revue. La démarche est à nouveau d'étudier un paramètre à la fois, en maintenant les autres constants.

Concentration de l'acide phosphorique

La variation de la concentration en acide permet de travailler à des rapports P:O ou $\text{P}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}$ différents. Cela se traduit par une croissance linéaire de l'épaisseur de transformation avec la concentration de l'acide (Figure II-26.a). Cette relation de linéarité ne concerne pas les NL101, NL102, NL207 et AM qui montrent plutôt un comportement exponentiel. Ces fibres sont également les plus sensibles à la phosphatation. Pour des concentrations en acide nulle (injection d'eau distillée), les fibres sont tout de même transformées ($e < 400 \text{ nm}$) par la pollution du montage au phosphore.

Par observation microscopique, il ressort qu'une diminution de la concentration en acide (de 14,6 à 7,3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) entraîne le passage de CPO^- ou MCV à CPO^+ et ceci dès 600°C (Figure II-27). Cette transition n'était obtenue qu'à plus de 700°C auparavant et s'accompagnait d'une diminution des cinétiques de transformation (évolution parabolique Figure II-24). Les constantes cinétiques ne chutent plus avec la température à cette concentration en acide, mais croissent progressivement (Figure II-26.b). L'évaluation exponentielle attendue n'est pas ici évidente.

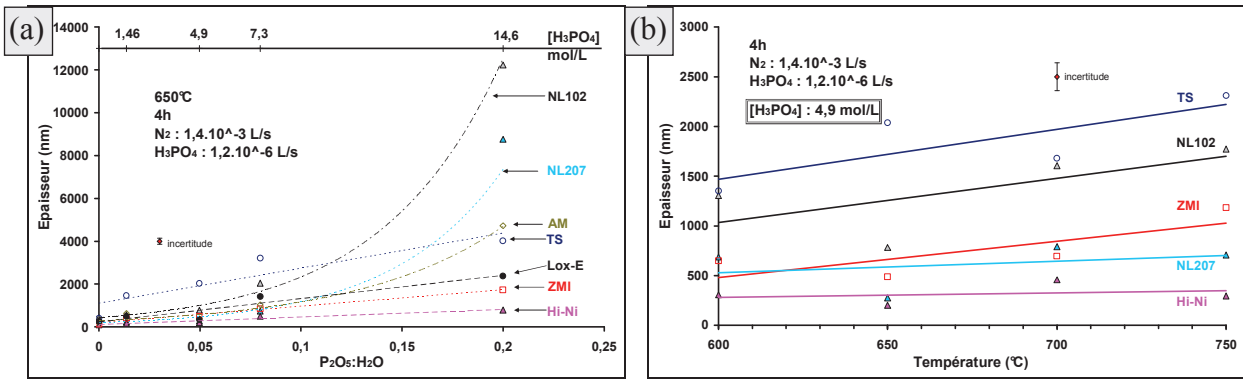


Figure II-26 : Influence de la concentration en acide sur les cinétiques de phosphatation, évolution selon la fibre (a) ou la température (b).

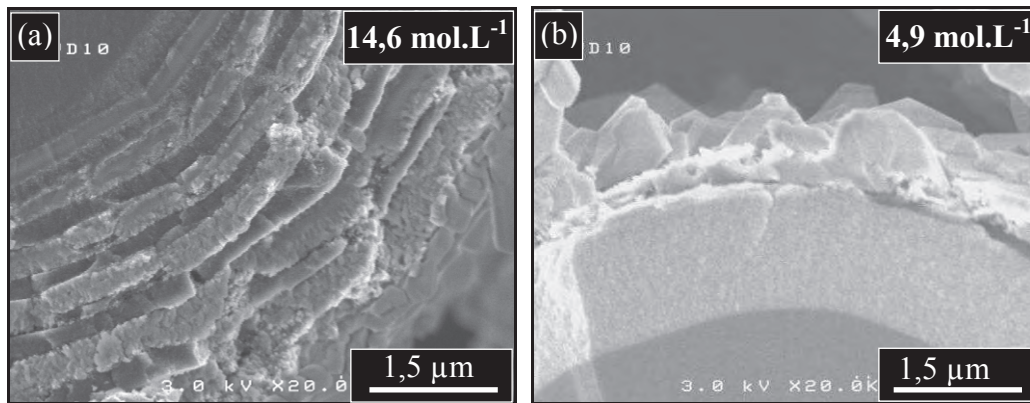


Figure II-27 : Influence de la concentration de l'acide (a) 14,6 mol.L⁻¹ et (b) 4,9 mol.L⁻¹ sur la transformation d'une fibre TS après 4h à 650°C (débits d'acide et d'azote identiques).

Débits d'acide et d'azote

Les débits en acide et en azote permettent de jouer directement sur les pressions partielles des espèces réactives au cours du traitement. Une relation de linéarité semble relier l'épaisseur d'attaque au débit en acide phosphorique, quelle que soit la température ou la fibre (Figure II-28.a). Cette constatation, mise en parallèle de la figure II-26.a paraît montrer une relation du premier ordre entre la pression partielle de P₂O₅ et l'épaisseur d'attaque [Lac10]. Les ordonnées à l'origine des droites de la figure II-28.a ne sont pas nulles en raison de l'action de la charge d'acide initiale et de la pollution du système.

Le dernier paramètre étudié est le débit d'azote. Dans les gammes étudiées, ce débit a la plus grande influence sur le temps de séjour au sein du four (Equation II-4), compris entre 1,5 et 50 s.

$$\tau = \frac{v}{Q_{N_2} + \frac{n_{P_2O_5} + n_{H_2O}}{t} \cdot \frac{RT_0}{P_0}} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T} \quad \text{eq. II-4}$$

avec τ le temps de séjour (s), v le volume du réacteur (114 cm³), Q_{N_2} le débit d'azote dans les conditions standards T_0 et P_0 (25°C, 1 atm.), P et T les conditions au sein du four (1 atm. et $580 < T < 800^\circ\text{C}$, les températures étant converties en K), $n_{P_2O_5}$ et n_{H_2O} les quantités de matière des espèces injectées (mol) par unité de temps t (s).

L'épaisseur d'attaque diminue de manière hyperbolique lorsque le débit d'azote augmente (Figure II-28.b). La dilution des gaz et la diminution des phénomènes de convection aux forts débits d'azote pourraient être à l'origine de cette évolution. Ce phénomène est le plus marqué sur les fibres Nicalon de première génération, qui sont également les plus réactives.

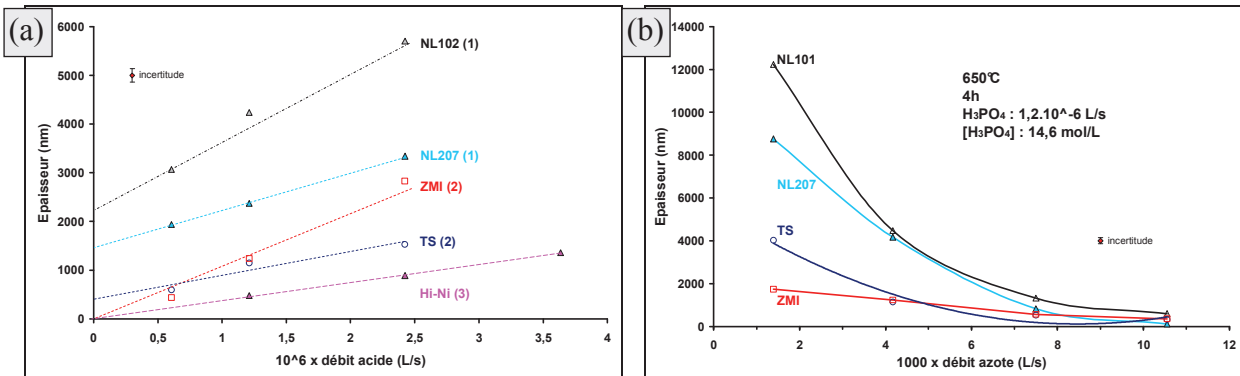


Figure II-28 : Influence des débits d'acide (a) et d'azote (b) sur la cinétique de phosphatation.

(1) = 4h 600°C 1,4.10⁻³ L.s⁻¹ N₂, (2) = 650°C 4h 4,2.10⁻³ L.s⁻¹ N₂,
(3) = 1h 700°C 1,4.10⁻³ L.s⁻¹ N₂, pour [H₃PO₄] = 14,6 mol.L⁻¹.

Résumé

Cette étude paramétrique montre que les 5 paramètres identifiés jouent un rôle sur les cinétiques de transformation des fibres base SiC par phosphatation. La réaction est linéaire avec le temps, la concentration et le débit en acide. Un comportement parabolique est obtenu en fonction de la température aux fortes concentrations d'acide et linéaire pour les faibles concentrations. Enfin, le débit d'azote permet de limiter la réaction de manière hyperbolique. Ces résultats constituent une première approche pour appréhender l'évolution de l'épaisseur selon les paramètres choisis. Cependant, ces évolutions ne sont pas pondérées et des phénomènes de synergie pourraient apparaître. Ceci fait l'objet du prochain paragraphe.

iii. Plan d'expériences

La démarche par plan d'expériences permet, dans un premier temps, d'identifier les facteurs ou leurs couplages les plus influents (démarche de criblage). Par exemple, le débit fois le temps, qui correspond à un volume injecté, pourrait être un facteur influent. Cette démarche permet dans un second temps de construire un modèle mathématique linéaire de prévision des réponses en fonction de chacun des facteurs, ce qui répond à un souhait d'optimisation du procédé.

L'utilisation des plans d'expériences suit généralement une démarche rigoureuse suivant des règles mathématiques [Box05] qui se basent sur l'étude des bornes du système et de son centre. Dans le cas du traitement de phosphatation, le substrat utilisé est de petite dimension et facilement transformable dans son intégralité. C'est pourquoi la démarche adoptée est de transformer les fibres sur des épaisseurs modérées, en adaptant les paramètres expérimentaux. Par exemple, un fort débit d'acide injecté sera compensé par un temps de traitement plus court, ou un débit d'azote plus grand.

Cette démarche a été adoptée sur l'ensemble des fibres étudiées. Entre 39 et 83 expériences ont été réalisées sur chacune d'entre elles. Les résultats sont présentés sur la fibre la plus étudiée : la TS. Ainsi, dans le cas des autres fibres, les paramètres influents sont sélectionnés d'après les résultats de la TS. Le modèle mathématique est construit à partir de ces mêmes facteurs sur l'ensemble des fibres, afin de pouvoir les comparer.

Les paramètres pris en compte pour cette étude sont :

- t la durée du traitement (s)
- T la température (°C)
- Q_{N_2} le débit d'azote ($L \cdot s^{-1}$)
- Q_P le débit d'acide phosphorique ($L \cdot s^{-1}$)
- P le rapport $P_2O_5 \cdot H_2O$
- E l'expression d'Arrhenius $e^{\frac{-E_a}{RT}}$, avec E_a l'énergie d'activation calculée précédemment.

La méthode d'identification par criblage permet d'identifier 10 facteurs influents pour la TS, chacun des paramètres hormis la température et 5 couplages (Figure II-29) [Lac10] :

- temps fois débit azote ($t \cdot Q_{N_2}$) (volume azote injecté durant l'expérience)
- débit d'azote au carré ($Q_{N_2} \cdot Q_{N_2}$)
- temps fois débit d'acide ($t \cdot Q_P$) (volume d'acide injecté durant l'expérience)
- débit d'acide fois rapport $P_2O_5 : H_2O$ ($Q_P \cdot P$) (volume P_2O_5 par unité de temps)
- débit d'azote fois température ($Q_{N_2} \cdot T$) (correspond à l'expression du temps de séjour)

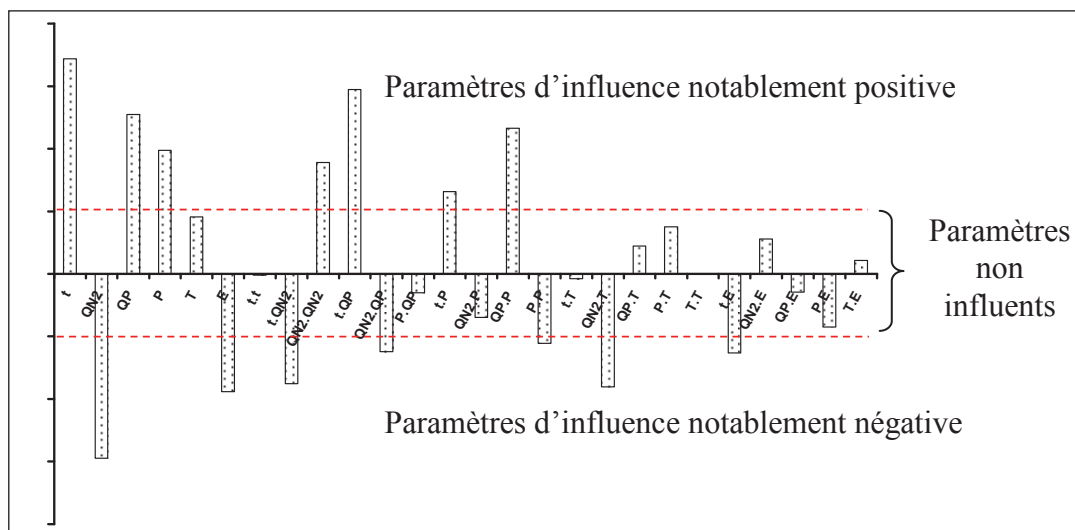


Figure II-29 : Résultats de la méthode de criblage réalisée sur la fibre TS (réponse = épaisseur d'attaque).

Ces résultats indiquent le poids d'un facteur et son influence. Par exemple, le débit d'azote (Q_{N_2}) a une influence négative importante : son augmentation entraîne une diminution de l'épaisseur d'attaque observée précédemment. Il en va de même pour les autres paramètres.

Les couplages des paramètres trouvent une explication physique, hormis le débit d'azote élevé au carré. Ce couplage semble pourtant être influant. La température n'intervient pas directement d'après ces résultats. Il est choisi d'ajouter un onzième paramètre, faisant intervenir la température élevée au carré. Ceci est motivé par l'évolution parabolique de l'épaisseur d'attaque en fonction de la température (Figure II-24). L'ajout de ce paramètre conduit à une augmentation significative du coefficient de corrélation ajusté (R^2 ajusté) du modèle mathématique linéaire. Ce coefficient traduit la proportion de la dispersion des réponses qu'explique le modèle. L'ajout de la température au lieu de la température au carré ne conduit pas à la même augmentation de R^2 ajusté, ce qui justifie le choix de ce paramètre, pourtant négligeable d'après la méthode de criblage.

Le modèle linéaire tiré de cette démarche par criblage est donnée à l'équation II-5, Il est appliqué à l'ensemble des fibres SiC (Tableau II-6). Les coefficients de corrélation ajustés du modèle sont relativement faibles (0-0,6). Ceci signifie que le modèle ne rend pas parfaitement compte de la variation des données expérimentales, principalement dans le cas des fibres ZE, Hi-Ni et ZM, qui sont étudiées sur peu de valeurs et pour lesquelles l'étendue des épaisseurs mesurées demeure faible. Un autre modèle linéaire faisant intervenir des facteurs différents serait peut-être plus adapté à ces fibres.

$$e = a + bt + cQ_{N_2} + dQ_p + fP + gE + h(t+z)(Q_{N_2} + y) + i(Q_{N_2} + y)(Q_{N_2} + y) + j(t+z)(Q_p + x) + k(Q_p + x)(P + w) + l(Q_{N_2} + y)(T + v) + m(T + v)(T + v)$$

eq. II-5

	NL101	NL102	NL207	Hi-Ni	TS	Lox-M	Lox-E	ZMI	ZM	ZE	AM
a	-160	160	-230	-8,6	-880	-49	-1300	250	200	410	-37
b	0,028	0,024	0,024	0,022	0,10	0,041	0,054	0,023	0,027	0,019	0,024
c	-31000	-40000	-38000	192	-44.10 ⁴	-57000	-62000	-37000	-10.10 ⁴	-68000	-60000
d	18.10 ⁷	15.10 ⁷	19.10 ⁷	41.10 ⁶	65.10 ⁷	22.10 ⁷	79.10 ⁷	13.10 ⁷	13.10 ⁷	-71000	18.10 ⁷
f	2100	1000	2100	4300	8600	660	7300	-340	-320	4300	1500
g	1,6.10 ⁹	5,4.10 ⁸	2,9.10 ⁹	1,5.10 ¹⁴	5,6.10 ⁸	1,3.10 ¹⁰	7,6.10 ⁸	8,0.10 ¹³	4,8.10 ¹⁴	4,3.10 ¹⁹	7,5.10 ¹¹
h	4,1	3,4	0,23	-6,0	-31	-3,8	-19	-0,73	-3,4	-8,3	-2,9
i	12.10 ⁴	26.10 ⁴	56.10 ⁴	67.10 ⁴	27.10 ⁶	10.10 ⁵	64.10 ⁵	21.10 ⁵	44.10 ⁵	14.10 ⁵	25.10 ⁵
j	-1200	3000	5400	5000	80000	16000	32000	15000	16000	4000	14000
k	1,8.10 ⁹	1,5.10 ⁹	1,7.10 ⁹	-2,2.10 ⁸	4,1.10 ⁹	1,9.10 ⁹	9,4.10 ⁹	1,1.10 ⁹	1,5.10 ⁹	-7,1.10 ⁸	1,0.10 ⁹
l	-630	-270	-460	220	-3600	-1100	905	-840	-1300	540	-690
m	-0,013	-0,0057	-0,037	-0,014	-0,21	-0,063	-0,065	-0,028	-0,028	-0,081	-0,058
v	-660	-660	-660	-670	-660	-660	-660	-660	-670	-670	-660
w	-0,15	-0,15	-0,15	-0,11	-0,15	-0,15	-0,11	-0,15	-0,12	-0,10	-0,15
x	-1,7.10 ⁻⁶	-1,7.10 ⁻⁶	-1,7.10 ⁻⁶	-1,6.10 ⁻⁶	-1,7.10 ⁻⁶	-1,8.10 ⁻⁶	-1,5.10 ⁻⁶	-1,7.10 ⁻⁶	-1,7.10 ⁻⁶	-1,6.10 ⁻⁶	-1,7.10 ⁻⁶
y	-0,0034	-0,0033	-0,0033	-0,0024	-0,0033	-0,0034	-0,0028	-0,0033	-0,0024	-0,0026	-0,0033
z	-14000	-14000	-14000	-13000	-14000	-14000	-15000	-14000	-14000	-13000	-14000
R ²	0,51	0,44	0,59	0,41	0,64	0,59	0,70	0,49	0,42	0,27	0,65
R ² _{ajusté}	0,42	0,33	0,51	0,19	0,58	0,51	0,59	0,40	0,23	0	0,58

Tableau II-6 : Coefficients du modèle linéaire d'évolution de l'épaisseur d'attaque des fibres en fonction des paramètres expérimentaux.

A partir de ces données, il est possible d'estimer le poids de chacun des paramètres sur la réaction de phosphatation. Ceci est réalisé en multipliant l'étendue d'un paramètre (580-800°C = 220°C par exemple pour la température) par le coefficient calculé. Par cette méthode, le débit d'azote s'avère avoir le poids le plus grand sur la phosphatation des fibres TS. En revanche, les produits $Q_{N_2.T}$ et $Q_{P.P}$ sont négligeables (Figure II-30), ce qui implique un temps de séjour et un volume de P_2O_5 peu influent. Des résultats différents sont obtenus avec les autres fibres, ce qui nuance les interprétations. A l'aide des paramètres du modèle, les surfaces de réponses pourraient être construites pour optimiser les transformations. Le faible coefficient de corrélation du modèle n'a pas motivé ce travail, sûrement peu représentatif du traitement.

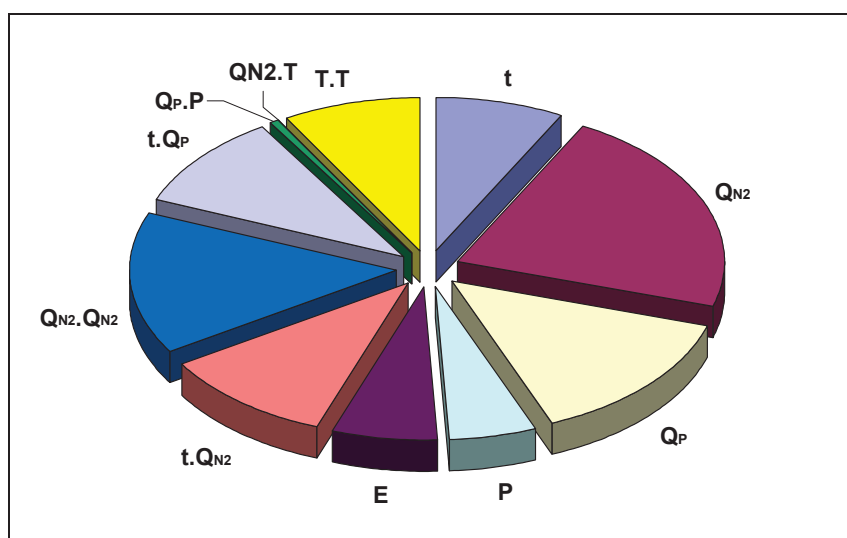


Figure II-30 : Poids de chacun des paramètres du modèle dans le cas des fibres TS.

iv. Formation de la couche dps

La précédente étude a visé la maîtrise de l'épaisseur de transformation des fibres. Une autre donnée de sortie doit être prise en compte pour l'application : l'épaisseur de la couche de surface dps. Elle doit en effet être la plus fine possible afin de ne pas fragiliser les fils par formation de contacts interfibres. Il s'agit ici de reprendre la démarche précédente avec pour réponse l'épaisseur du dps. Du fait de son irrégularité, cette mesure est délicate et dispersée. La démarche par plan d'expériences n'a pas été reprise dans ce cas.

Les résultats montrent que sa croissance est linéaire avec le temps (Figure II-31.a) et exponentielle avec la température (Figure II-31.b), quelle que soit la fibre. L'évolution avec la température s'avère peu influencée par le type de fibre, ce que confirme le diagramme d'Arrhenius (Figure II-31.c) : les énergies d'activation sont proche et comprises entre 20 et 45 kJ.mol^{-1} .

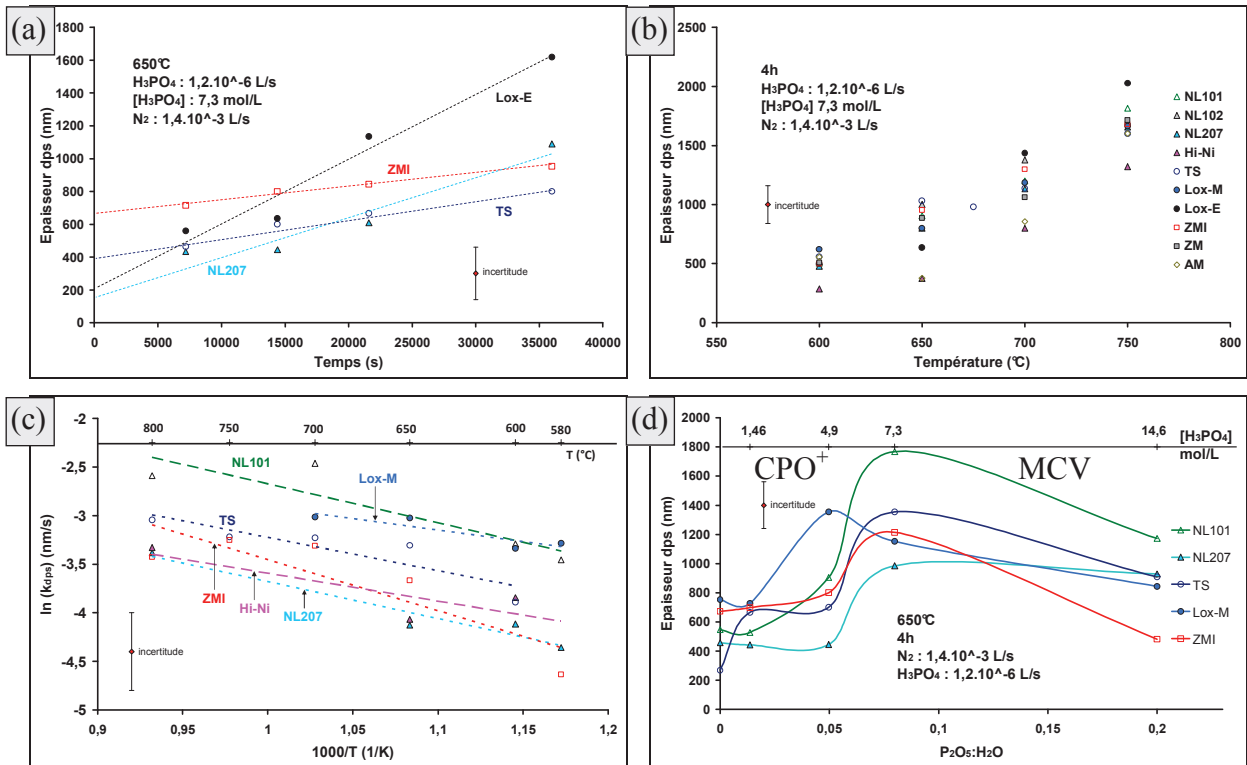


Figure II-31 : Évolution de l'épaisseur de la couche de surface dps en fonction du temps (a), de la température (b) (diagramme d'Arrhenius (c)) et de la concentration de l'acide (d)

L'évolution de l'épaisseur du dps est en revanche plus complexe lorsqu'il s'agit de faire varier la concentration de l'acide (ou le rapport $P_2O_5:H_2O$). 3 zones sont distinguées (Figure II-31.d) :

- 0-4,9 mol.L⁻¹, pas d'évolution de l'épaisseur du dps
- 4,9-7,3 mol.L⁻¹, forte augmentation de l'épaisseur du dps
- 7,3-14,6 mol.L⁻¹, chute de l'épaisseur du dps.

Ce comportement peut s'expliquer par la compétition entre la pression partielle de P_2O_5 et le changement de type de transformation (de MCV à CPO⁺). Aux faibles concentrations d'acide, la pression partielle est faible et n'a pas d'influence. Dans la seconde zone, la pression partielle de P_2O_5 augmente et les observations révèlent une transformation CPO⁺ pour laquelle les épaisseurs de dps sont plus grandes. En revanche, à des concentrations plus élevées, bien que la pression partielle de P_2O_5 continue à augmenter, la transition CPO⁺-MCV se produit et entraîne la diminution de l'épaisseur de dps. D'après ces éléments, il est préférable, pour avoir une faible épaisseur de couche dps, d'utiliser une solution d'acide phosphorique peu ou très concentrée, ceci dépend du type de transformation recherché.

L'impact des débits d'acide ou d'azote suit la même tendance que l'épaisseur de transformation : une augmentation du débit d'acide augmente l'épaisseur de la couche (Figure II-32.a) tandis que l'augmentation du débit d'azote la diminue (Figure II-32.b).

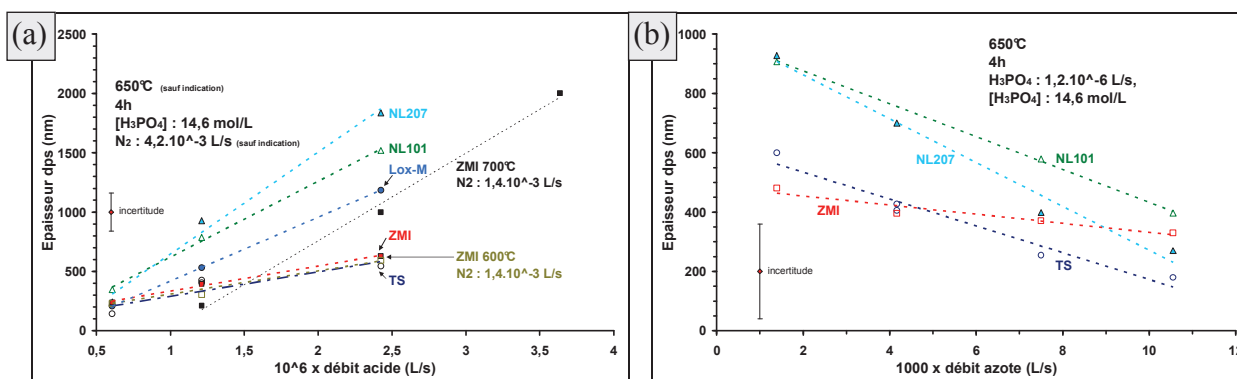


Figure II-32 : Évolution de l'épaisseur de la couche de surface dps en fonction du débit d'acide (a) ou du débit d'azote (b).

L'épaisseur de la couche dps peut être contrôlée en jouant sur les paramètres expérimentaux. La construction d'un second modèle mathématique sur cette réponse serait ici possible mais n'a pas été entreprise. L'évolution du dps suit les mêmes tendances que l'épaisseur de transformation, ce qui simplifie l'optimisation des paramètres. Par exemple, pour que les épaisseurs soient faibles, il suffit d'augmenter le débit d'azote ou de réduire le temps, la température ou le débit d'acide.

v. Optimisation des paramètres

Ces données paramétriques permettent à présent de connaître les facteurs optimaux pour obtenir un type de transformation sur une épaisseur donnée, quelle que soit la fibre. Afin de n'écartier aucune possibilité, il est décidé de caractériser chaque type de transformation, d'où l'utilité de ce travail complet. L'optimisation doit répondre à deux critères issus du retour d'expériences sur la manipulation des fils et de leur caractérisation mécanique :

- épaisseur d'attaque de l'ordre de 500 nanomètres
- couche dps inférieure à 300 nanomètres.

Certaines des caractérisations envisagées demandent la transformation de grandes quantités de fibres, c'est pourquoi il est important d'être capable d'anticiper les effets d'un changement d'échelle fil-strate, tels que l'appauvrissement des réactifs ou les écoulements. La solution adoptée est d'augmenter le débit d'azote pour réduire le temps de séjour et diluer les gaz, ce qui entraîne une diminution drastique des épaisseurs de transformation. Cela est compensé par l'augmentation des durées d'expérience.

La transformation CPO⁻ est obtenue à basse température, typiquement 580-600°C. Pour inhiber le passage en MCV, un fort débit d'azote couplé à un faible débit d'acide est utilisé. La concentration de l'acide doit être élevée, pour éviter le passage en CPO⁺ (Figure II-27).

La MCV est elle aussi obtenue à des concentrations en acide élevées. Une température de l'ordre de 600-650°C est utilisée avec des débits d'acide et d'azote intermédiaires. La maîtrise de cette configuration multicouche sur une grande strate s'est avérée délicate. En effet, l'appauvrissement des gaz réactifs et l'augmentation du débit d'azote entraîne le passage en CPO⁻ tandis que l'augmentation du débit d'acide entraîne un gradient vertical de transformation.

Enfin, la CPO⁺ peut être formée soit à haute température $T > 650^{\circ}\text{C}$, soit aux faibles concentrations en acide. La première solution a ici été préférée. La maîtrise de l'épaisseur de la couche dps (point critique sur cette transformation) s'est faite par ajustement du débit d'acide et du temps de traitement, le débit d'azote étant maintenu élevé.

d) Caractérisation structurale, chimique et thermique

Cette partie s'intéresse à la caractérisation des phases formées durant la phosphatation des fibres SiC. Il s'agit dans un premier temps de définir s'il y a bien diffusion de phosphore au sein des fibres, et si certaines phases observées sont les silicophosphates étudiés au chapitre précédent. Pour ce faire, une caractérisation microstructurale (par diffraction des rayons X ou des électrons et par microscopie en transmission) et chimique élémentaire (par analyse dispersive en énergie : EDX) a été réalisée. Les propriétés thermiques du revêtement ont enfin été étudiées à des températures proches de la densification par CVI.

i. Caractérisation microstructurale

La première caractérisation du revêtement concerne la microstructure des différentes phases en présence. Cette étude a été dans un premier temps réalisée par diffraction des rayons X (Siemens D5000 θ -2 θ , source : $\lambda_{\text{Cu},k\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$) sur des fibres phosphatées (ici ZMI) à 700°C (Figure II-33). Les pics du diffractogramme peuvent être attribués à trois phases cristallines distinctes du diphosphate de silicium : deux phases monocliniques (JCPDS : 04-012-8336 et 01-072-0542) et une phase cubique (JCPDS : 04-007-5759). Ce même traitement, réalisé à 800°C, ne met en évidence que la phase cubique du diphosphate de silicium. L'analyse chimique élémentaire permettra de confirmer qu'il s'agit du SiP₂O₇. Aucun pic n'est attribuable aux autres composés du système SiO₂-P₂O₅, telles que les phases Si₅O(PO₄)₆, SiP₂O₉, ou Si₃(PO₄)₄. La phase amorphe détectée vers 38° correspond aux cristallites de SiC des fibres. Sa présence montre que le cœur non transformé des fibres est analysé, ainsi que toute l'épaisseur transformée. Cette analyse ne permet cependant pas de déterminer si les phases cristallines sont présentes au sein des couches dps, cdv ou cc.

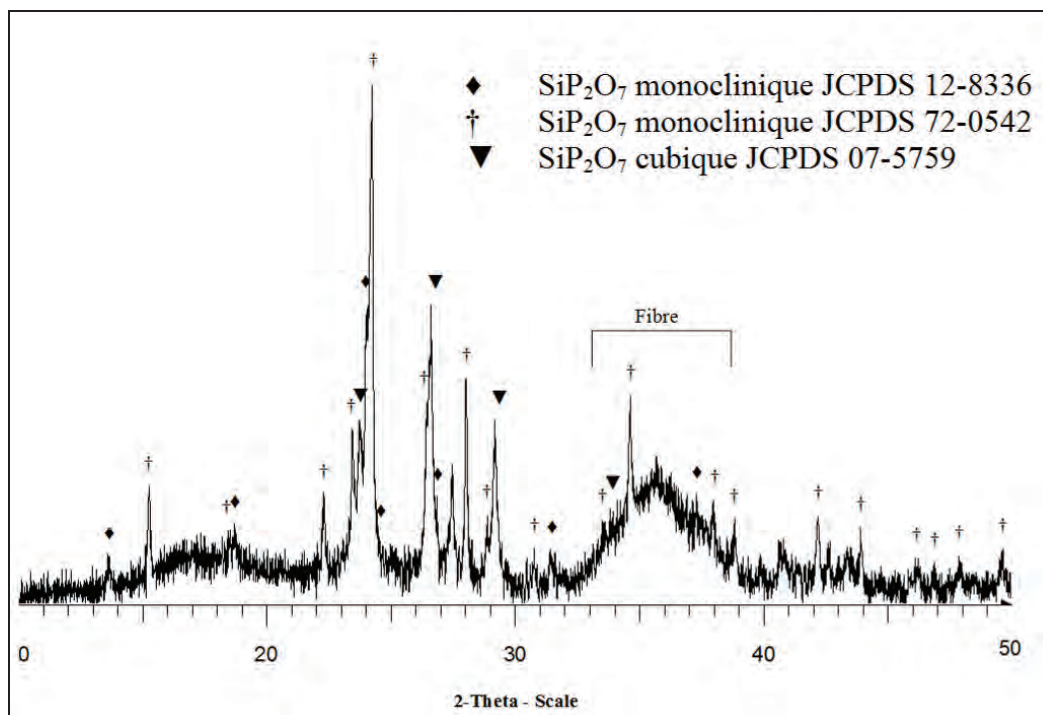


Figure II-33 : Diffractogramme d'une fibre SiC transformée par phosphatation en CPO⁺.

Pour localiser précisément ces cristaux, cette analyse globale est complétée par une locale en microscopie à transmission (CM-30 ST PHILIPPS, source LaB6 300kV) équipée d'un module METHR (Microscopie Electronique en Transmission en Haute Résolution). La préparation des échantillons pour ce type d'observation est particulièrement délicate. Les fibres sont collées en sandwich dans une matrice organique entre un wafer de silicium (évacuation de la chaleur) et une lame de verre (protection de la surface). Ce sandwich est ensuite aminci par un faisceau d'ions argon incliné selon un angle compris entre 2 et 2,5° jusqu'à un perçage complet (Ion slicer, JEOL). Par cette méthode, il est possible de préparer une lame mince en seulement une journée présentant plusieurs zones étudiables.

La démarche expérimentale consiste à observer, trois fibres TS transformées en CPO⁻, CPO⁺ et MCV. En MCV les trois phases observées au MEB sont retrouvées : dps en surface (taches très sombres), cc (claires) et cdv (foncées) alternées ici 5 fois (Figure II-34). L'imagerie en fond noir (qui met en évidence des phases diffractant les électrons) et la diffraction des électrons permettent de localiser les cristaux dans le dps et à la surface des cdv (Figure II-34.b-c). L'exploitation des clichés de diffraction et la mesure des distances interréticulaires (Figure II-35) semblent à nouveau montrer la présence de diphosphate de silicium monoclinique et parfois cubique (Tableau II-7).

Les cristaux de la couche dps sont plus gros que ceux des couches cdv, ce qui explique l'aspect facetté de la surface des fibres phosphatées. La quantité de cristaux au sein des cdv semble diminuer au fur et à mesure que l'on s'approche du cœur de la fibre : les couches proches de la surface sont totalement cristallisées et celles proches du cœur ne le sont pas. D'après cette caractérisation la couche dps et l'aspect granuleux de la couche cdv correspondent à la présence de cristaux, probablement de SiP_2O_7 .

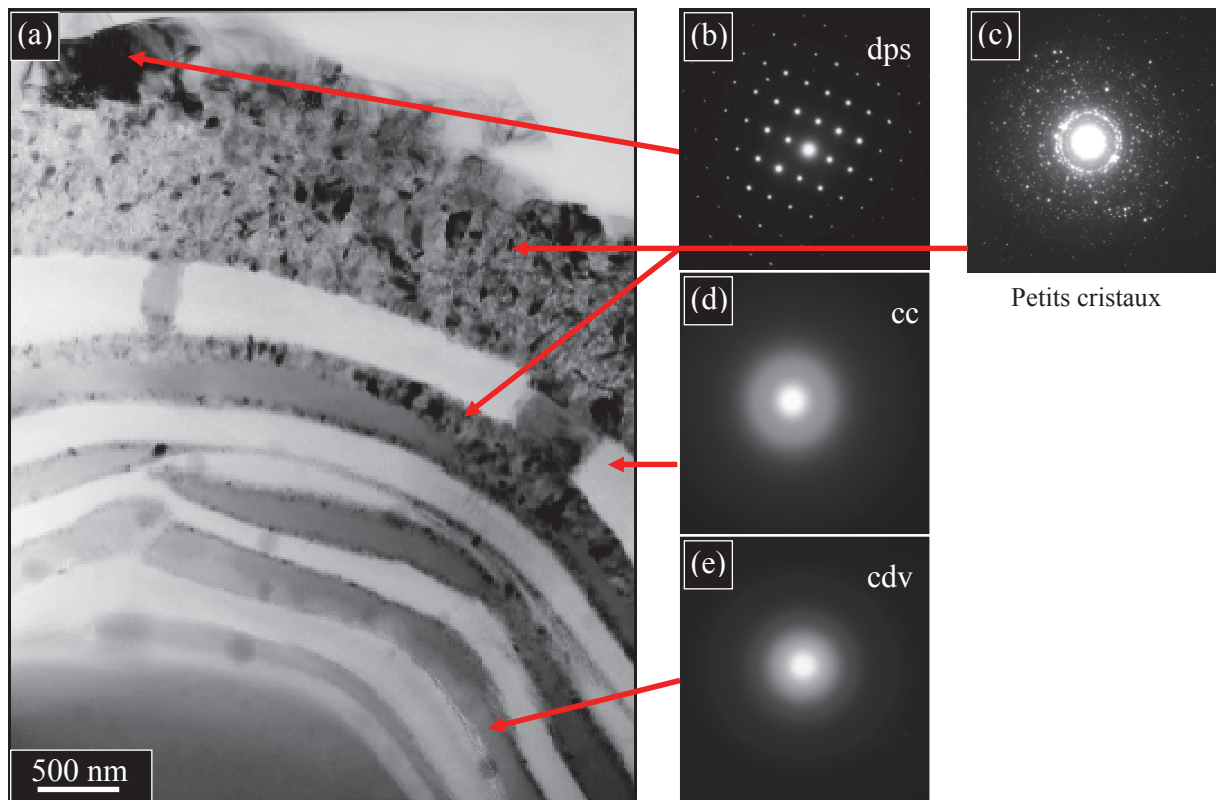


Figure II-34 : Cliché MET en fond clair contrasté d'une fibre TS-MCV (multicouche) (a) et diffraction des électrons des différentes phases (b-e)

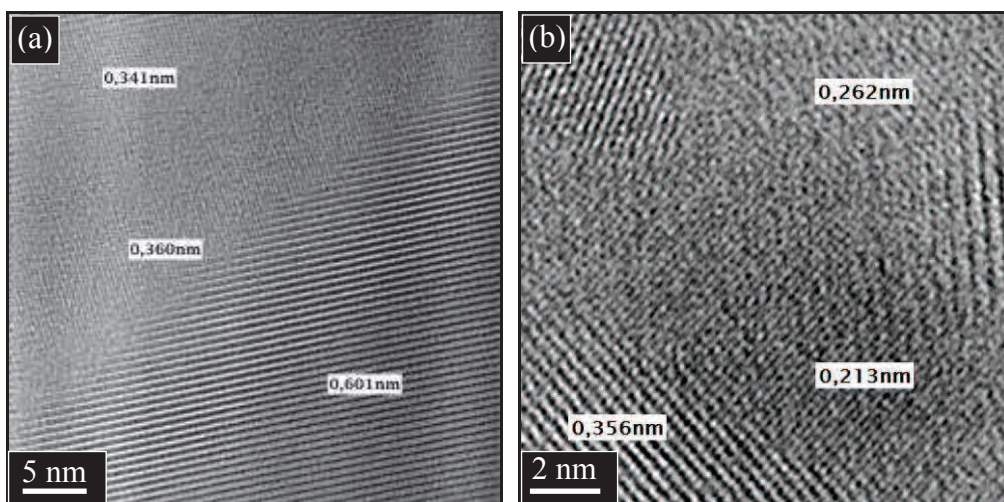


Figure II-35 : Cliché haute résolution de la couche dps (a) et de la surface cristallisée de la couche cdv (b).

Distance mesurée (Å)	Distance référence JCPDS (Å)	Forme cristallographique	Plan réticulaire (hkl) du SiP_2O_7
6,49	6,43	m (8336)	(011)
6,00	5,99	m (8336)	(020)
4,78	4,80	m (0542)	(012)
4,40	4,38	m (8336)	(110)
4,02	4,05	m (8336)	(-101)

3,99	3,98	m (0542)	(102)
3,96	3,97	m (8336)	(101)
3,82	3,81	m (8336)	(002)
3,78	3,79	m (0542)	(110)
3,72	3,74	c (5759)	(200)
	3,70	m (8336)	(120)

3,63	3,63	m (8336)	(012)
3,41	3,37	m (0542)	(112)
3,29	3,31	m (8336)	(121)
3,01	3,01	m (0542)	(021)

Tableau II-7 : Indexation des distances interréticulaires mesurées confirmant l'identification du SiP_2O_7 (m = monoclinique, c = cubique).

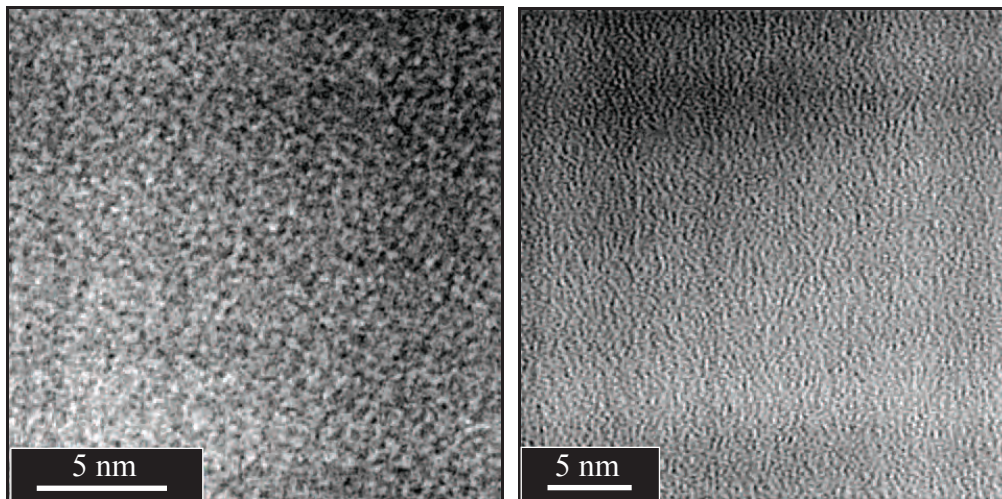


Figure II-36 : Cliché haute résolution de la couche cdv.

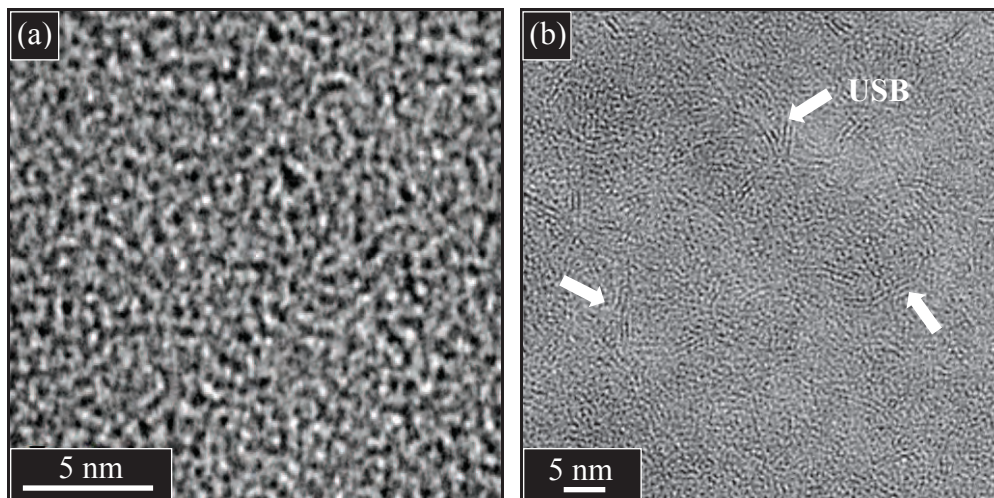


Figure II-37 : Cliché haute résolution de la couche cc obtenue par phosphatation d'une fibre TS (a) ou NL202 (b).

Les couches cc et cdv ne révèlent aucune structure, que ce soit en diffraction électronique (Figures II-34.d-e) ou en haute résolution (Figure II-36 et II-37). Les cdv paraissent vitreuses en haute résolution. Des USB sont identifiés au sein des couches cc obtenues par phosphatation d'une NL202 (Figure II-37.b) et absentes des couches cdv et dps. Les cc correspondraient ainsi à du carbone amorphe, analogue au CDC. La diffraction électronique de ces couches montre une très légère anisotropie (dissymétrie dans le cliché de diffraction) (Figure II-34.d). A l'interface cc/cœur de fibre, une quatrième phase (claire au MEB) d'une épaisseur d'environ 10 nm est parfois identifiée (Figure II-38.a) et semble intermédiaire entre la fibre et la cc en haute résolution. Il s'agit certainement de la zone transitoire du front d'avancée des espèces chimiques au sein des fibres.

Les autres types de transformation (CPO^- ou CPO^+) ont des microstructures semblables au MCV. En CPO^+ une épaisse couche vitreuse est observée entre la cc et la dps. Cette couche est également présente en CPO^- mais localement et sur une plus faible épaisseur (Figure II-38.a). En outre, des îlots de phase cc sont observés sur les TS- CPO^+ entre le dps et la cdv (Figure II-38.b).

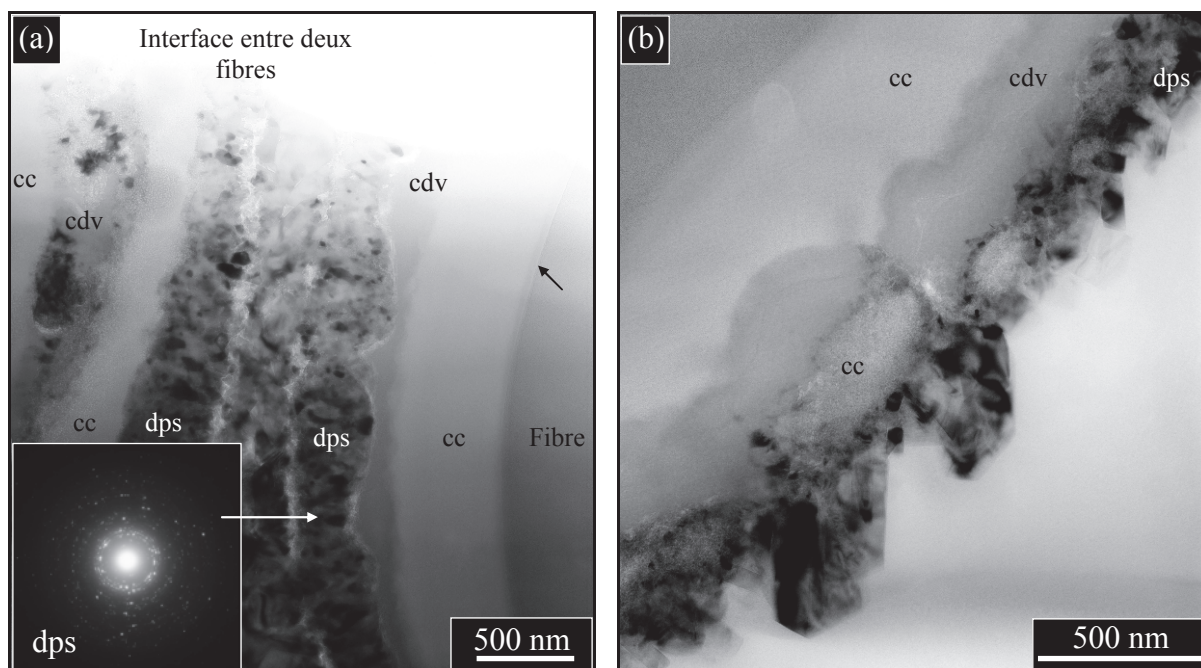


Figure II-38 : Cliché MET en fond clair contrasté d'une fibre TS- CPO^- (a) et TS- CPO^+ (b).

La phosphatation de fibres Hi-Ni donne un aspect granulaire (Figures II-22.a-b et II-39.a) composé de petits cristaux semblables au SiP_2O_7 entourés de phase cc amorphe (Figure II-39.b). L'interface entre ces deux phases paraît organisée (Figure II-39.c) et pourrait entraîner un effet de cage responsable de cette morphologie granulaire. Aucune phase vitreuse n'est observée sur ces clichés.

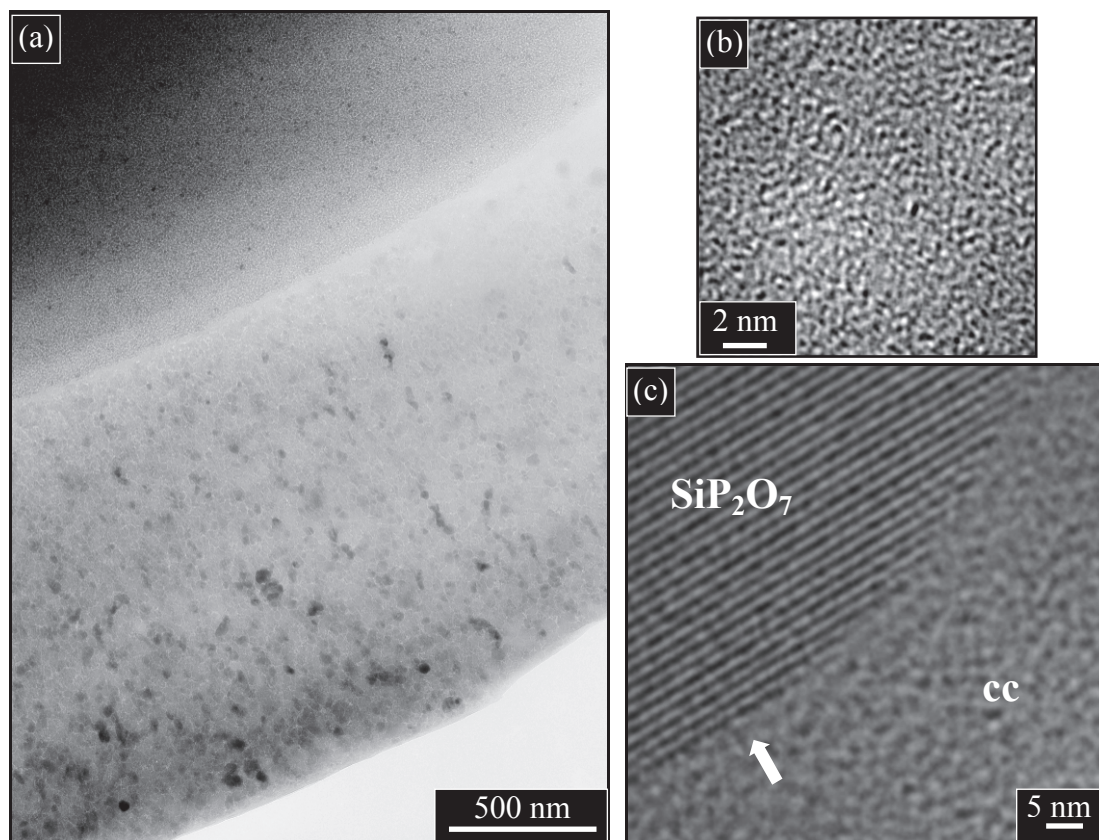


Figure II-39 : Cliché MET en fond clair contrasté d'une fibre Hi-Ni phosphatée (a) et cliché haute résolution de la phase carbonée (b) et de son interface avec les cristaux (c).

ii. Caractérisation chimique

Tous les échantillons TEM, ont ensuite été analysés par EDX (MEB FEI Quanta 400 FEG équipé d'une sonde EDX : EDAX GENESIS XM4i), avec une tension d'accélération de 30 kV, pour déterminer la composition chimique élémentaire de chacune des phases. Certaines de ces observations ont été reproduites en spectroscopie Auger (VG Microlab 310F) ou en microsonde de Casting (CAMECA SX 100) et confirment les résultats EDX [Maz08]. L'intérêt d'effectuer les analyses chimiques sur des lames amincies est de s'affranchir de la poire d'interaction des électrons (EDX ou microsonde) pour augmenter la précision et mettre en évidence des couches de quelques dizaines de nanomètres.

Ces analyses révèlent que les cristaux de surface sont uniquement composés de silicium, de phosphore et d'oxygène (Figure II-40), ce qui, mit en parallèle des analyses microstructurales, montre qu'il s'agit bien de cristaux de SiP₂O₇. Partant de ce constat, il est possible de normaliser les concentrations élémentaires par rapport à i) la fibre (Si, C et O) et ii) aux gros cristaux de surface (P).

Sous la couche dps, la présence de phosphore et d'un excès d'oxygène montre que ces deux éléments ont diffusé au sein des fibres pour les transformer. Le silicium, le phosphore et l'oxygène sont majoritaires au niveau des couches cdv microstructuralement vitreuses. Ceci montre qu'il s'agit de verre silicophosphaté, d'où la nomenclature cdv choisie : *couche de verre*. Les couches cc sont quant à elles composées majoritairement de carbone, d'où la dénomination cc (*couche de carbone*), qui n'est pas oxydé durant la phosphatation. Le silicium et le phosphore ont en effet un pouvoir réducteur plus grand que le carbone.

Le profil de concentration élémentaire du système multicouche (MCV) est présenté à la figure II-40. Une alternance de 5 couches y est clairement identifiable. Ces couches correspondent parfaitement à l'alternance cc et cdv observée au MEB. Au sein de la cc, 5% at. de phosphore et de silicium, ainsi que 40% d'oxygène sont mesurés. Ces taux décroissent progressivement au fur à mesure que l'on s'approche de la surface (Tableau II-8), ce qui montre l'élimination progressive de ces éléments du carbone. Le taux d'oxygène y est anormalement élevé, ce qui n'est pas observé sur toutes les cartographies et pourrait provenir d'une pollution durant l'amincissement ou lors de son stockage sous air.

Concernant les couches cdv, le taux d'oxygène correspond à la présence de silicium et de phosphore sous la forme SiO_2 et P_2O_5 . Le rapport de ces espèces augmente progressivement lorsque les cdv se rapprochent du cœur (Tableau II-8) à l'exception de la cdv1, qui pourrait contenir du phosphore sous forme atomique. Ce pic du phosphore au front d'avancée de la transformation est commun à toutes les observations. Cette évolution de la composition du verre silicophosphaté s'explique par sa dévitrification progressive. En effet, l'imagerie en transmission révèle que les couches les plus proches de la surface sont aussi les plus cristallisées avec $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ tendant vers 1 dans le cas du SiP_2O_7 (Figure II-40).

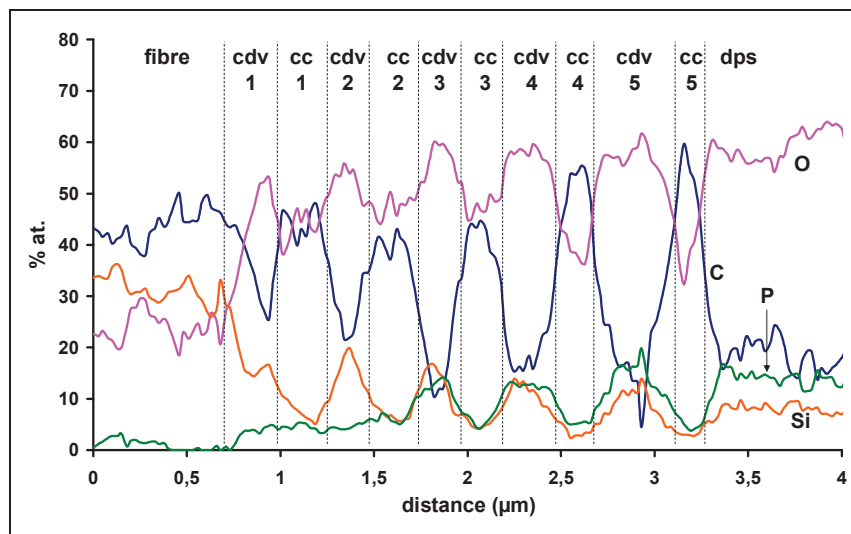


Figure II-40 : Profil de concentration chimique élémentaire d'une fibre TS-MCV obtenue par EDX sur une lame mince MET.

couche	% at. Si	% at. P	% at. O	SiO ₂ /P ₂ O ₅
cdv1	17	4,7	53	7,23
cdv2	20	4,3	54	9,3
cdv3	17	13	60	2,6
cdv4	13	13	58	2,0
cdv5	11	16	57	1,4
dps	8,2	15	56	1,1

couche	% at. Si	% at. P	% at. O	%at. C
cc1	7,1	5,4	44	43
cc2	6,8	6,8	44	41
cc3	4,3	4,3	47	45
cc4	2,8	5,4	36	55
cc5	3,0	5,0	32	60

Tableau II-8 : Evolution de la concentration chimique élémentaire des couches cdv et cc en MCV.

La composition chimique du verre silicophosphaté est estimée à 10 % molaire de P₂O₅ d'après la cdv2 qui paraît non cristallisée. A une telle composition, le verre devrait avoir une température de fusion de l'ordre de 1100°C, (cf. diagramme de phase Figure I-40.a). La composition du verre pourrait servir à estimer certaines propriétés physico-chimiques ou mécaniques telles que la T_g, le coefficient de diffusion de l'oxygène ou son module de Young.

iii. Caractérisation thermique

Les données bibliographiques montrent que le SiP₂O₇ se décompose en P₂O_{5(g)} dès 700°C [Tie62] [Jon76]. La stabilité thermique du revêtement a donc été étudiée par thermogravimétrie (TAG-24, SETARAM) sous atmosphère inerte avec une rampe de chauffe de 10°C.min⁻¹. Une perte de masse est effectivement constatée à partir de 800°C (Figure II-41). Après un traitement thermique de 2 h à 1000°C sous air la diffraction des rayons X confirme la disparition des cristaux. L'analyse MEB révèle la formation d'une phase vitreuse qui s'est écoulee entre les fibres et devrait avoir la composition du liquidus, soit 13% molaire à 1000°C.

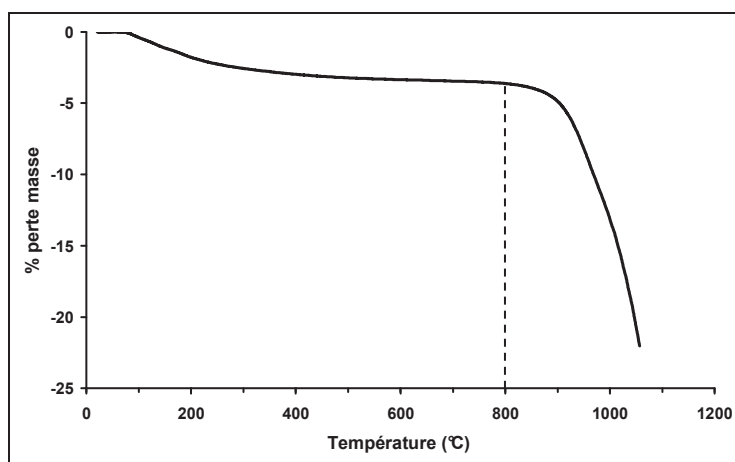


Figure II-41 : Thermogramme sous flux d'argon de la décomposition thermique du SiP₂O₇ des fibres transformées.

A partir du thermogramme, une énergie d'activation apparente de 190 kJ.mol^{-1} est calculée pour la volatilisation, ce qui est inférieur aux 430 ou 490 kJ.mol^{-1} rapportés pour l'évaporation du P_2O_5 et sa diffusion à travers un verre silicophosphaté respectivement [Fle91a]. Ceci pourrait s'expliquer par l'évaporation de P_4 ou de P_2 , au lieu du P_2O_5 attendu, après carboréduction. En effet, à partir de 900°C , un dépôt orange amorphe aux rayons X, stable à l'air ambiant et apparemment insoluble dans l'eau, est observé dans les parties froides des appareils. Il s'agirait de phosphore rouge se recondensant ($T_{\text{sublimation}} = 416^\circ\text{C}$). Le P_2O_5 solide (cristaux blanc s'hydratant instantanément à l'air) n'a quant à lui pas été observé. D'un point de vue thermodynamique, la carboréduction du P_2O_5 se produit au-delà de 1100°C avec le graphite, mais la grande désorganisation du carbone en présence (cc) pourrait diminuer cette température.

Ces résultats montrent que dans les conditions de densification, SiP_2O_7 devrait être totalement décomposé avec émission de phosphore gazeux. Des expériences de densification de fibres phosphatées en CMCV (présence supplémentaire d'un CDC cf. II-4 p. 152) montrent effectivement la disparition des cristaux surfaciques et l'apparition de bulles (Figure II-42). Une partie des gaz est piégée dans le verre visqueux en surface ou au sein des cdv partiellement cristallisées.

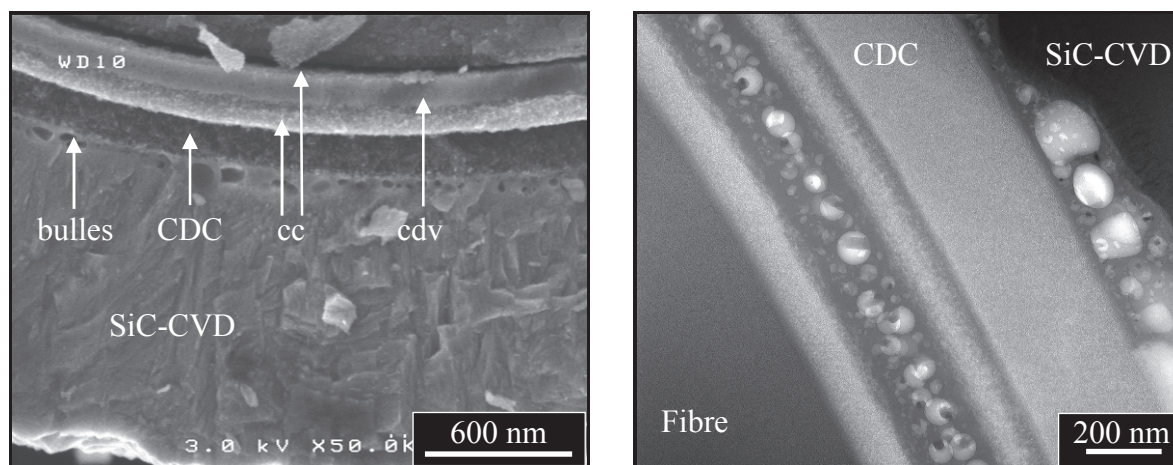


Figure II-42 : Surface des fibres phosphatées après dépôt chimique en phase vapeur de SiC.

Par microscopie en transmission, des cristaux, avec une distance interréticulaire de $5,66 \text{ \AA}$, ont été observés à l'intérieur de ces bulles (Figure II-43). Il pourrait s'agir de SiP_2O_7 cubique (JCPDS 00-022-1274, (400)), du P_2O_5 orthorhombique (JCPDS : 04-005-4669 (243)) ou du phosphore violet monoclinique (JCPDS 00-044-0906 (013)). L'hypothèse d'une recondensation des vapeurs en phosphore violet lors du refroidissement lent du four CVI est ici privilégiée. Il est en effet peu probable que le P_2O_5 supporte le faisceau électronique du MET sur la durée de l'acquisition.

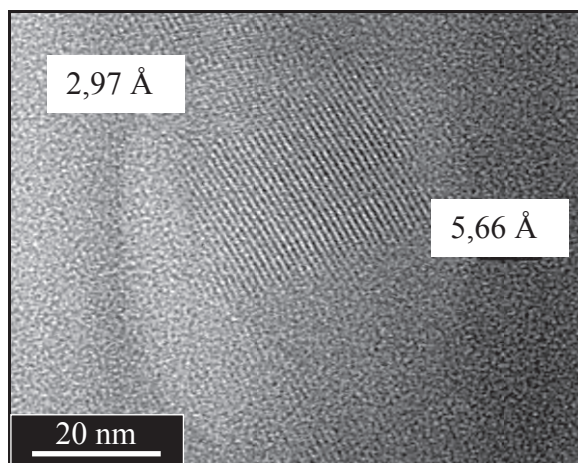


Figure II-43 : Cliché haute résolution d'une bulle formée lors de la densification d'une fibre phosphatée.

Ces bulles pourraient dévier les fissures matricielles, comme dans le cas des composites oxyde/oxyde. Les observations fractographiques montrent que les fissures sont plutôt déviées aux interfaces dps/CDC (Figure II-44.b), CDC/cdv et cc/fibre (Figure II-44.a), conférant un mode d'interface adhésif à ce type d'interphase.

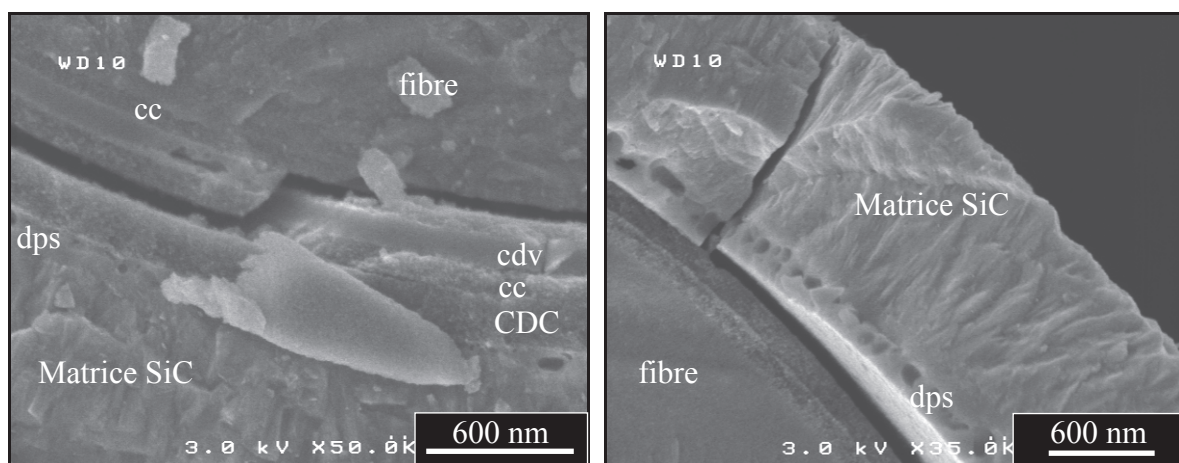


Figure II-44 : Chemin de propagation des fissures au sein du revêtement.

Résumé

La phosphatation des fibres SiC permet de transformer leur surface en SiP_2O_7 et en verre silicophosphaté (10% mol. P_2O_5). Le carbone demeure au sein des fibres sous forme de couches cc. Ces trois phases sont présentes quelles que soient les conditions expérimentales dans les domaines choisis. La décomposition thermique des cristaux de diphosphate de silicium se produit dès 800°C et entraîne la formation de bulles qui ne semblent pas pouvoir dévier les fissures. A partir de ces données, il est à présent possible de proposer un mécanisme réactionnel du traitement de phosphatation des fibres.

e) Mécanisme réactionnel de la phosphatation des fibres

La réaction de phosphatation des fibres SiC correspond à une action combinée de la vapeur d'eau et du pentoxyde de phosphore apportant respectivement l'oxygène et le phosphore. Cette partie s'intéresse au mécanisme réactionnel responsable de la formation des trois types de transformations CPO⁻, CPO⁺ et MCV. Des hypothèses sont pour cela posées puis confrontées aux résultats expérimentaux afin de proposer un séquençage viable.

i. Définition des hypothèses

11 hypothèses sont émises pour décrire le mécanisme de phosphatation :

1. le pentoxyde de phosphore est réduit à la surface des fibres en oxygène et phosphore
2. l'oxygène provient à la fois de la réaction de l'eau et de la réduction du P₂O₅
3. le phosphore diffuse rapidement et déstabilise la phase d'oxycarbure de silicium
4. la diffusion de P dans la fibre est, dans ce cas, le mécanisme limitant de la phosphatation
5. La valeur du rapport P:O dans la fibre transformée dépend de la réactivité de l'eau, donc de sa pression partielle et de la température
6. l'oxygène diffuse rapidement au sein des fibres à travers l'oxycarbure déstabilisé par le phosphore
7. l'oxygène réagit dans un premier temps avec le silicium (pouvoir réducteur plus grand), puis, s'il est en excès, avec le phosphore pour donner du P₂O₅
8. le phosphore réoxydé est intégré dans la silice pour former des silicophosphates
9. le verre silicophosphaté se forme dans un premier temps sous forme de nodules de taille nanométrique
10. une démixtion peut alors se produire entre le verre et la phase carbonée
11. une dévitrification en SiP₂O₇, correspondant à l'état stable du système, se produit en excès de P₂O₅.

ii. Vérification des hypothèses

Une étude thermodynamique montre que le silicium est plus réducteur que le phosphore, ce qui va dans le sens de la première hypothèse, vérifiée par ailleurs dans la littérature (domaine de l'électronique). La seconde hypothèse se base sur ce point et sur le pouvoir oxydant de la vapeur d'eau. L'étude cinétique a montré que la phosphatation suit un régime cinétique linéaire avec le temps, qui n'est donc pas limité par le transport des espèces. Ceci va dans le sens d'une diffusion rapide du phosphore, avancée limitée par la réaction chimique (hypothèses 3 et 4).

La seconde partie de la troisième hypothèse se base sur les observations reprises à la fin de ce chapitre : les fibres contenant une phase Si-C-O non dopées au zirconium ont des énergies d'activation de la phosphatation proches, quel que soit leur taux d'oxygène. Ceci tendrait à montrer que cette phase pilote leur réactivité chimique. De plus, seules ces fibres (en ajoutant la ZMI et la ZM) sont transformées en CPO^- , CPO^+ ou MCV sur la base des hypothèses 9 et 10.

La quantité d'oxygène diffusant dans la fibre, mise en avant dans l'hypothèse 5, s'observe lors des transitions de ce type de transformation : par exemple, une plus grande quantité d'oxygène, obtenue à plus haute température (réactivité de la vapeur d'eau plus grande) ou à des pressions partielles de vapeur d'eau plus élevées (acide moins concentré), entraîne la formation de CPO^+ . Cette transition suit les hypothèses 7 et 8 : l'excès d'oxygène entraîne la formation d'une plus grande quantité de verre silicophosphaté, le phosphore atomique se retrouve en défaut et la réaction s'en retrouve ralentie ; d'où la forme parabolique de l'évolution de l'épaisseur en fonction de la température (Figure II-24). L'augmentation du taux d'oxygène devrait, dans ces conditions, tendre vers la formation d'une couche de verre passivante absorbant tout le phosphore apporté. Cela est d'ailleurs le cas lorsque la phosphatation se déroule sur des fibres préalablement oxydées (cf. II-4.b)

A contrario, à basse température (réactivité de la vapeur d'eau faible) ou pression partielle de vapeur d'eau basse (concentration en acide élevée), le système est en défaut d'oxygène (hypothèse 5). L'oxydation du silicium en consomme une grande partie (hypothèse 7), le phosphore est peu oxydé. S'ensuit la formation de verre silicophosphaté en plus faible quantité aboutissant à des transformations CPO^- . Le phosphore atomique diffuse rapidement jusqu'au front de la réaction et pilote la cinétique, qui est en régime linéaire avec le temps et suit une loi d'Arrhenius.

La MCV montre la démixtion entre verre et carbone sous forme de couches concentriques (hypothèse 10). Cette démixtion résulte du transport des nodules nanométriques de verre pour diminuer leur l'énergie de surface. La présence de ces nodules pourrait être mise en évidence par la mésoporosité du carbone des couches cc (CDCp) étudiée ultérieurement (cf. II-3.c.ii) (hypothèse 9).

Une fois les couches de verre formées, le phosphore continue à diffuser au sein des fibres. Une partie de ce phosphore est oxydé et intégré au verre, l'enrichissant progressivement jusqu'à sa dévitrification en SiP_2O_7 (hypothèse 11). La surface des cdv est la première concernée (Figures II-20.h et II-34.a). Ce même mécanisme explique la formation de la couche dps, puisque la surface de la fibre est en constant excès de P_2O_5 .

iii. Séquençage réactionnel

Au vu des hypothèses précédentes, il est possible de proposer un mécanisme réactionnel du traitement de phosphatation d'une fibre contenant une phase d'oxycarbure de silicium :

- réduction de P_2O_5 à la surface des fibres en P et O
- oxydation du silicium de surface en SiO_2 non passivante
- dissolution du P_2O_5 dans cette silice et dévitrification rapide en SiP_2O_7 (dps)
- déstabilisation de l'oxycarbure de silicium par le phosphore
- diffusion rapide du P (ou de sous oxydes) jusqu'au front d'avancée de la réaction
- diffusion de l'oxygène en parallèle du phosphore
- oxydation du silicium dans la zone réactionnelle
- oxydation d'une partie du phosphore en P_2O_5 intégré au réseau de la silice
- formation de nodules de verre silicophosphaté.

En présence insuffisante d'oxygène ou à température trop faible :

- le silicium est oxydé et très peu de P_2O_5 est formé
- la viscosité du verre est trop grande pour la démixtion : type CPO
- la viscosité du verre est suffisamment faible pour permettre une démixtion à l'échelle locale (MCV) (Figure II-45).

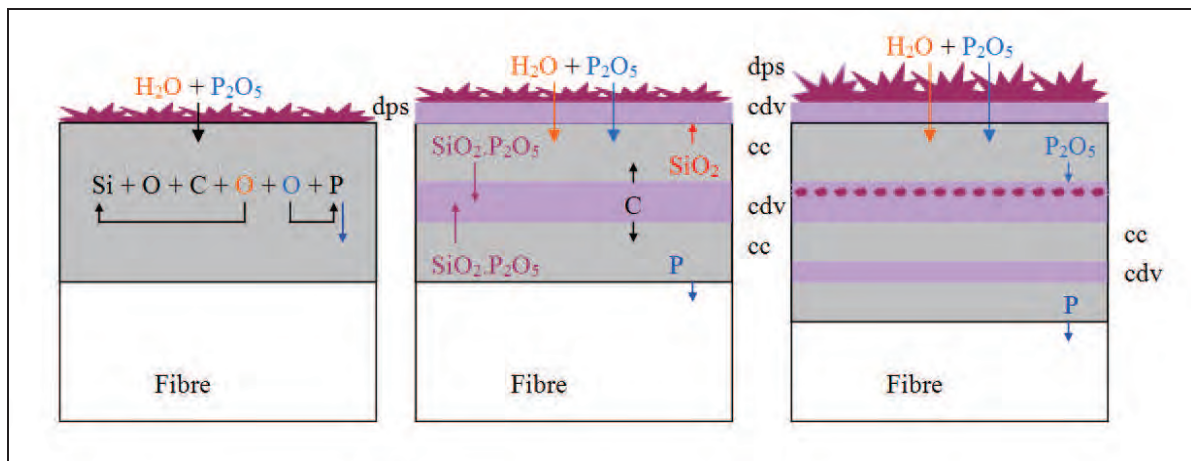


Figure II-45 : Mécanisme se déroulant en défaut d'oxygène (réactivité faible de la vapeur d'eau) conduisant à la MCV.

En présence de suffisamment d'oxygène (Figure II-46) :

- excédent d'oxygène et oxydation du phosphore en P_2O_5
- diminution progressive de la viscosité des nodules de verre sous l'effet du P_2O_5
- démixtion verre carbone (réduction de l'énergie de surface) et transport jusqu'à la surface (CPO^+) à travers les « canaux » constitués de l'ex-phase oxycarbure
- formation d'une couche dense de verre silicophosphaté

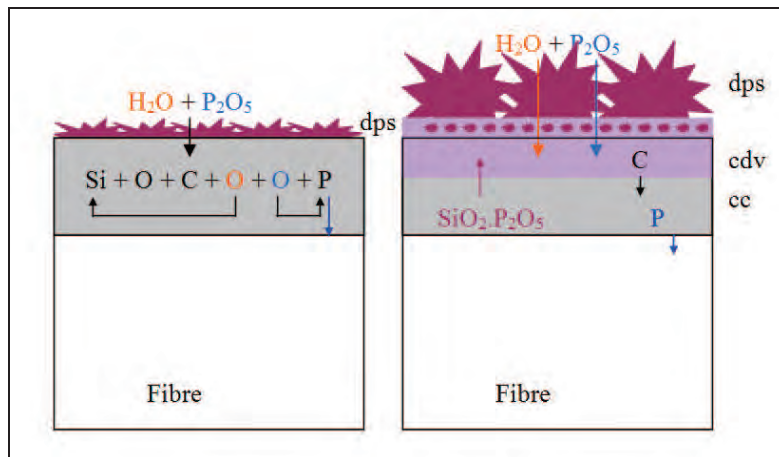


Figure II-46 : Mécanisme se déroulant en excès d'oxygène (réactivité forte de la vapeur d'eau) conduisant à la CPO^+ .

- poursuite de la diffusion du phosphore jusqu'au front de réaction soit à travers les couches de verre, soit à travers les couches de carbone (plus probable)
- dopage progressif des couches de verre au P_2O_5 jusqu'à formation des cristaux de SiP_2O_7
- dévitrification progressive du verre jusqu'à transformation totale $SiO_2:P_2O_5 = 1:1$.

En absence de la phase Si-C-O, la diffusion du phosphore et de l'oxygène est ralentie mais se déroule tout de même, soit à travers les USB de carbone, soit aux joints de grains. La quantité de silicium et de phosphore à oxyder est toujours suffisante pour que le carbone ne s'oxyde pas. Dans le cas de la Hi-Ni, le carbone forme des « cages » autour des nodules de verre qui sont progressivement dopés en P_2O_5 et cristallisent, sans qu'il n'y ait eu de démixtion.

Conclusions

Cette partie a présenté le second traitement réactif des fibres SiC : la phosphatation. Une étude paramétrique complète a été réalisée afin de maîtriser le moyen expérimental imaginé et conçu durant ce travail. La réaction chimique est ici limitante, comme le montre le régime cinétique linéaire avec le temps. La phase d'oxycarbure de silicium est supposée responsable de la diffusion rapide du phosphore permettant ce régime cinétique. Le zirconium et le titane jouerait le rôle de stabilisateur de cette phase, dans une moindre mesure pour le second. Des interprétations plus complètes sur cette réactivité seront reprises à la fin de ce chapitre.

Trois types de transformations des fibres de première ou seconde génération (hormis Hi-Ni) ont été identifiés suite au traitement de phosphatation, l'un d'entre eux (MCV) a un caractère spontanément séquencé intéressant. Cette transformation correspond à une action conjuguée de l'oxygène, provenant du P_2O_5 ou de la vapeur d'eau, et du phosphore qui abouti à la formation de silicophosphates (vitrifiés ou cristallisés) et de couches carbonées. Le verre silicophosphaté d'une composition proche de 10 % molaire en P_2O_5 , est formé par dissolution du P_2O_5 dans la silice suivie d'une démixtion avec le carbone. Les cristaux correspondent quant à eux au diphosphate de silicium (SiP_2O_7) cubique ou monoclinique. Ils sont présents à la surface des fibres (couche dps) ou sont formés par dévitrification du verre silicophosphaté.

Le phosphore diffusant rapidement au sein des fibres, il offre à l'oxygène un accès à un volume de matière (composé de Si, C et P) déstabilisé. Conformément à la thermodynamique, l'oxygène réagit prioritairement avec le silicium pour former de la silice. Ainsi, dans le volume déstabilisé, l'oxygène est en constant défaut. C'est ainsi que le carbone n'est pas éliminé durant la transformation des fibres, point remarquable en environnement oxydant. Lorsque le silicium de la zone réactionnelle est oxydé, il réagit avec le phosphore pour former du P_2O_5 qui se fixe dans le réseau de la silice pour former soit le verre silicophosphaté, soit le diphosphate de silicium.

Le diphosphate de silicium, bien qu'ayant un point de fusion supérieur à $1200^\circ C$, se décompose rapidement dès $800^\circ C$ sous forme de P_2O_5 aussitôt réduit en P_2 ou P_4 par les phases carbonées. Cette décomposition laisse une phase vitreuse appauvrie en P_2O_5 s'écoulant entre les fibres. Une certaine quantité de vapeur de phosphore demeure dans ce verre et forme des bulles, ne jouant pas le rôle de fusible mécanique. En revanche, les interfaces entre les couches de verre et de carbone semblent suffisamment faibles pour dévier les fissures matricielles, ce qui sera testé à l'échelle composite au chapitre suivant.

3. Transformation surfacique des fibres en carbone poreux

Le troisième traitement réactif étudié dans ces travaux est l'halogénéation, ici la chloration, du SiC. Le principe est de transformer le silicium des fibres en SiCl_4 gazeux en ne laissant qu'un squelette carboné désorganisé (CDC pour Carbone Dérivé d'un Carbure). La surface des fibres est, par ce traitement, transformée en carbone microporeux. Le traitement de phosphatation permet également d'isoler une couche de carbone ex-fibre par transformation du silicium en silicophosphates condensés. Une étape de dissolution des silicophosphates a alors été imaginée pour ne conserver que le carbone et pouvoir le caractériser directement. Cette partie s'intéresse dans un premier temps à la cinétique de chloration des fibres, puis à la comparaison des deux types de carbone d'un point de vue physico-chimique.

a) Procédure et démarche expérimentale

Traitement de chloration

La démarche expérimentale utilisée durant ces travaux a été détaillée dans le mémoire d'A. Delcamp [Del08]. Les fils d'environ 3 cm de longueur sont dans un premier temps désensimés par oxydation (10 min 650°C sous air) suivie d'un bain HF (4 minutes 10% m.). Le bain à l'acide fluorhydrique est indispensable car la présence d'une couche de silice, même de quelques nanomètres, protège les fibres du chlore.

Le dichlore gazeux non dilué est injecté à pression atmosphérique (débit entre $4,2 \cdot 10^{-3}$ et $1,7 \cdot 10^{-2}$ L.s⁻¹) dans un tube en silice placé dans un four résistif trois zones horizontal avec une zone isotherme de 30 cm. L'ensemble du dispositif est placé dans une enceinte en dépression. Le dichlore est injecté à température ambiante dans le tube dont l'étanchéité a préalablement été testée en vide statique. La rampe de chauffage débute au même moment à une vitesse de 20°C/min. Le temps d'expérience est décompté une fois la température de consigne atteinte. En sortie, le dichlore est piégé dans un flacon laveur (1 L) rempli de soude (2 mol.L⁻¹), par formation d'hypochlorite de sodium. Deux flacons laveurs sont disposés en parallèle en cas de saturation ou d'obstruction du plongeur par le gel de silice (hydrolyse du SiCl_4), afin de pouvoir basculer rapidement de l'un à l'autre (Figure II-47).

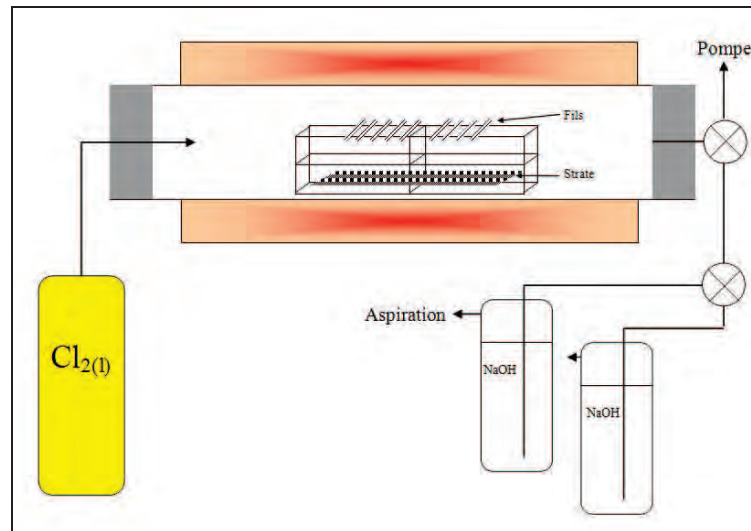


Figure II-47 : Schéma du dispositif expérimental de chloration des fibres.

A la fin de l'expérience, le four est éteint et le flux de dichlore est remplacé par de l'azote à un flux de $2.10^{-2} \text{ L.s}^{-1}$. Une fois le chlore totalement éliminé de l'atmosphère du tube (après une heure de balayage sous azote), une étape de désorption peut être effectuée. Cette désorption consiste à se placer sous vide dynamique à 700°C durant une heure. Les échantillons sont retirés lorsque le four atteint la température ambiante. Les cinétiques de transformation des fibres sont déterminées par mesure d'épaisseur au MEB selon la procédure décrite précédemment (Figure II-48.a).

Dissolution des silicophosphates

La démarche utilisée pour dissoudre les silicophosphates et isoler le carbone issu du traitement de phosphatation (nommé CDCp par la suite pour Carbone Dérivé d'un Carbone via *p*hosphatation) est à présent décrite. Les données bibliographiques montrent qu'un bain alcalin, tel que la soude, peut être envisagé [Sae84].

Les cinétiques de dissolution sont dans un premier temps déterminées, par mesure de la perte de masse de l'échantillon après un bain de soude et un rinçage à l'eau distillée suivie d'un séchage à l'étuve à 100°C plus d'une heure. Trois paramètres sont étudiés : le temps, la température et la concentration de la solution. Les observations MEB révèlent que les fibres sont recouvertes d'une couche semblable au CDC, homogène et d'épaisseur identique à la cc d'origine (Figure II-48.b). La dissolution des silicophosphates de fibres MCV permet d'obtenir des couches concentriques de CDCp (Figure II-49). Bien qu'originale et d'un grand potentiel, cette morphologie de CDCp n'a pas particulièrement été étudiée durant ce travail.

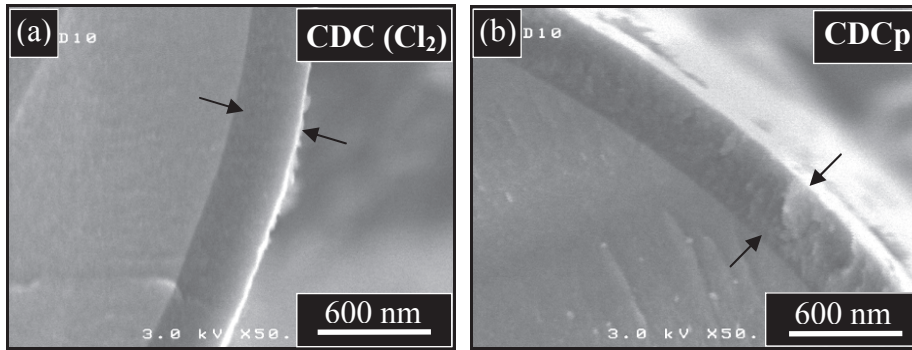


Figure II-48 : Morphologie des CDC (chloration (a) et phosphatation (b)).

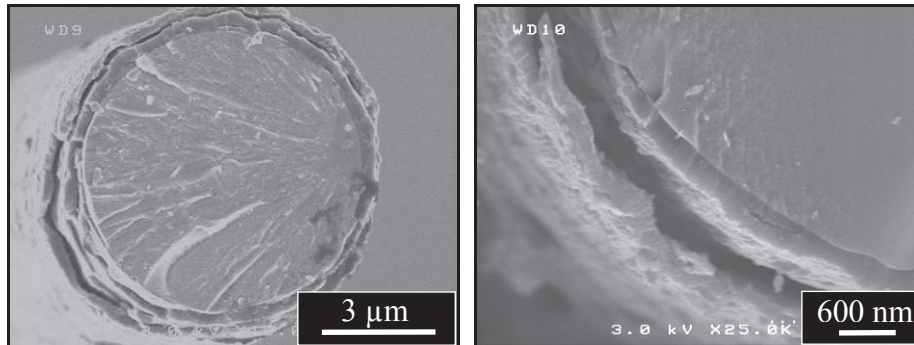


Figure II-49 : Morphologie du CDCp obtenu par lavage d'une MCV (multicouche carbone-verre).

b) Cinétique de transformation

i. CDC (Carbone Dérivé d'un Carbure via chloration)

Les traitements de chloration sont réalisés à différentes durées et températures sur l'ensemble des fils disponibles ainsi que sur du SiC déposé par CVD. Les cinétiques d'attaque des fibres sont linéaires avec le temps (Equation II-6 et Figure II-50.a) et exponentielles avec la température (Figure II-50.b), résultats en bon accord avec ceux de la littérature [Che03a] [Del08]. Le régime transitoire de montée en température et d'inertage de l'atmosphère sont pris en compte par une loi cinétique affine. Aucune influence du débit de chlore n'a été mise en évidence durant ces expériences.

$$e_{\text{chlorée}} = k_{\text{Cl}_2} t \quad \text{eq. II-6}$$

Les constantes cinétiques de la chloration sont données au tableau II-9. A la différence du traitement de phosphatation, toutes les fibres ne réagissent pas aux mêmes températures et leur étude se réduit à une plage d'environ 100°C. Par exemple, la réactivité de la fibre TS est mesurable entre 450 et 550°C tandis que celle de la Hi-Ni n'est mesurable qu'entre 750 et 850°C (Figure II-51). Aux plus hautes températures, les fibres sont totalement transformées en carbone rapidement.

Chapitre II : Traitements réactifs des fibres
3. Transformation surfacique des fibres en carbone poreux

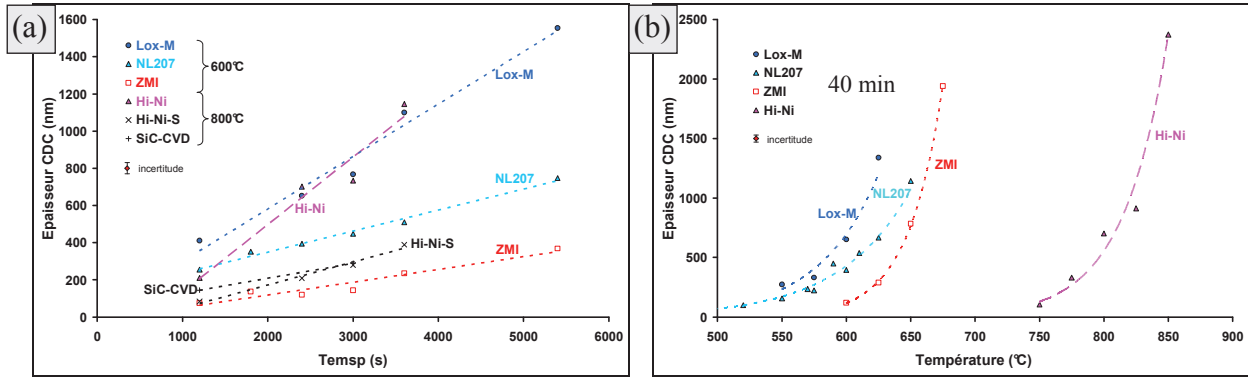


Figure II-50 : Cinétique de chloration des fibres en fonction du temps (a) et de la température (b).

T (°C)	475	500	525	550	575	600	625	650	675	700	725	750	775	800	825	850
NL101			5,7 ⁴	10 ⁵	13 ³	25 ³	50 ⁵	75 ³								
NL102			6,2 ⁴	8,7 ⁵	12 ³	23 ³	39 ⁵	59 ³								
NL207			2,3 ³	4,0 ⁵	6,7 ⁴	12 ⁶	18 ³	36 ³								
Hi-Ni												4,2 ⁵	8,7 ⁵	23 ⁴	37 ²	80 ³
Hi-Ni-S													2,7 ¹	8,0 ⁴	15 ²	
SiC-CVD													3,6 ³	7,9 ²	20 ²	34 ⁴
TS	8,9 ³	17 ³	24 ³	44 ⁴												
TS11	3,3		18		61											
Lox-M			3,5 ³	6,2 ⁵	11 ³	26 ⁵	42 ³									
Lox-E				2,6 ²	6,1 ³	16 ³	63 ³									
ZMI						5,5 ⁶	14 ⁷	28 ³	56 ³							
ZM						1,9 ¹	5,6 ⁵	12 ³	30 ³	56 ³						
ZE									1,5 ³	3,7 ³	12 ³	28 ³	94 ³			
AM						4,8 ⁶	9,5 ³	18 ³	31 ³	47 ³						

Tableau II-9 : Constantes cinétiques du traitement de chloration des fibres SiC (k^x , x = nombre de mesures).

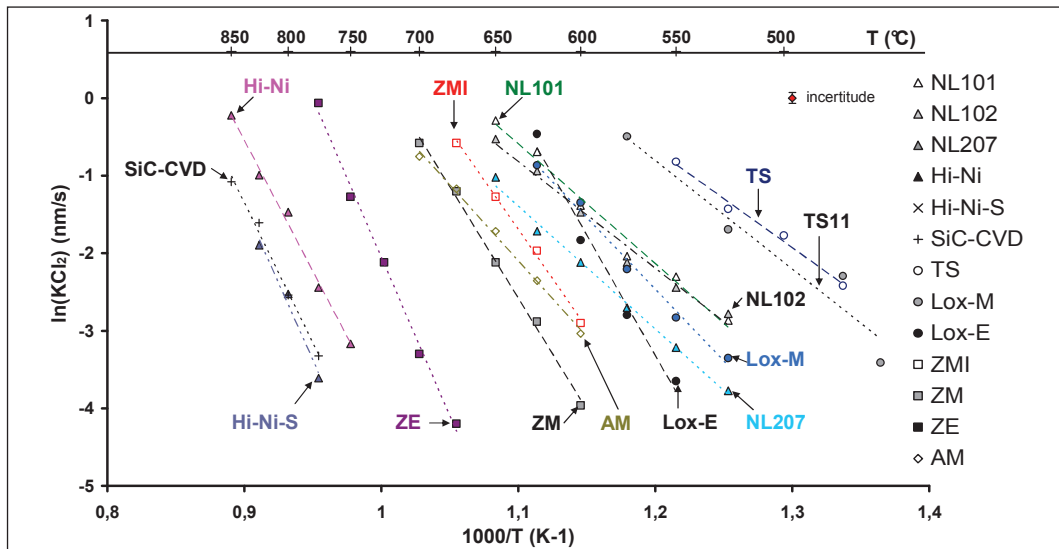


Figure II-51 : Diagramme d'Arrhenius du traitement de chloration des fibres SiC.

Fibre	Ea (kJ.mol ⁻¹)	k ₀ (nm.s ⁻¹)	Fibre	Ea (kJ.mol ⁻¹)	k ₀ (nm.s ⁻¹)	Fibre	Ea (kJ.mol ⁻¹)	k ₀ (nm.s ⁻¹)
NL101	130 ± 8	8,0.10 ⁸	SiC-CVD	300 ± 20	2,1.10 ¹⁵	ZMI	210 ± 10	1,5.10 ¹³
NL102	110 ± 8	1,0.10 ⁸	TS	110 ± 7	1,3.10 ⁸	ZM	240 ± 8	1,9.10 ¹⁴
NL207	130 ± 4	5,4.10 ⁸	TS11	110 ± 20	6,7.10 ⁸	ZE	340 ± 10	4,3.10 ¹⁸
Hi-Ni	280 ± 10	5,3.10 ¹⁴	Lox-M	150 ± 10	2,8.10 ¹⁰	AM	160 ± 5	1,7.10 ¹⁰
Hi-Ni-S	320 ± 50	1,9.10 ¹⁶	Lox-E	260 ± 20	3,3.10 ¹⁶			

Tableau II-10 : Energies d'activation apparentes de la chloration des fibres SiC.

Les énergies d'activation de chloration des fibres SiC sont comprises entre 100 et 350 kJ.mol⁻¹ (Tableau II-10). Les fibres de première génération ne contenant pas de zirconium (NL101, NL102, NL207, TS, TS11, Lox-M ou AM) ont des énergies d'activation proches, comprises entre 110 et 160 kJ.mol⁻¹. En revanche, les fibres contenant du zirconium et celles de seconde ou troisième génération ont des énergies d'activation supérieures à 200 kJ.mol⁻¹. Ces résultats sont cohérents avec ceux d'A. Delcamp (NL202 : 140 kJ.mol⁻¹ et ZMI : 200 kJ.mol⁻¹) et différents de ceux de L. Chen (ZMI : 140 kJ.mol⁻¹) calculés dans des gammes de températures et une atmosphère identiques. Les deux fibres TS, malgré une composition chimique légèrement différente, ne peuvent être distinguées. Ces résultats seront repris et comparés à ceux des autres traitements à la fin de ce chapitre.

Le diagramme d'Arrhenius permet de regrouper les fibres en termes de réactivité. La TS est isolée avec une réactivité élevée. Les fibres NL101, NL102, NL207, Lox-M et Lox-E sont proches. Une autre famille rassemble les ZMI, ZM et AM. Le dernier groupe est constitué des substrats dépourvus d'oxygène : Hi-Ni, Hi-Ni-S, SiC-CVD. La ZE fait la jonction entre ces deux dernières familles (Figure II-51).

Des traitements de chloration ont également été réalisés sur les fibres de troisième génération. Une couronne de grains de SiC isolants ressort au MEB sur les SA3 chlorées, phénomène absent sur ces mêmes fibres brutes (Figure II-52.a). Ces grains pourraient être isolés par la consommation rapide du SiC aux joints de grains comme le montre l'inhomogénéité de l'épaisseur du CDC qui suit le classement des tailles des cristallites : SA3 = Sylramic > Hi-Ni-S (Figure II-52.b) > Hi-Ni (Figure II-52.c). La mesure d'épaisseur de transformation, et donc des cinétiques, en est perturbée.

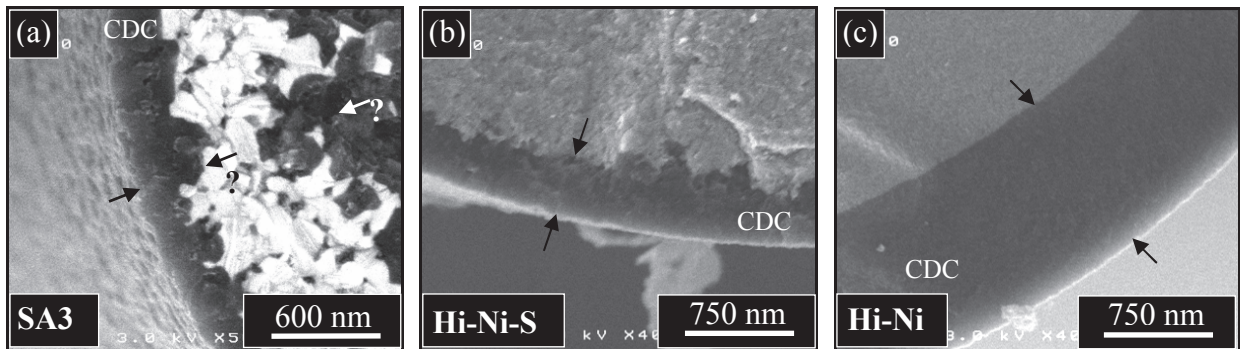


Figure II-52 : Surface des fibres SA3 (a), Hi-Ni-S (b) et Hi-Ni (c) après traitement d'une heure à 800°C sous dichlore.

ii. CDCp (Carbone Dérivé d'un Carbure via phosphatation)

La formation du CDCp consiste en une phosphatation des fibres suivie d'une dissolution des silicophosphates dans un bain alcalin. Le traitement de phosphatation a été étudié en détail dans la partie précédente. La dissolution des silicophosphates est une réaction d'hydrolyse qui conduit à la formation de silice et d'anions PO_4^{3-} (1). Cette même réaction est envisageable dans une solution d'ammoniaque mais produit un gel de silice insoluble et protecteur.



Les premières observations microscopiques ont montré que le verre silicophosphaté se dissout plus rapidement que les cristaux de diphosphate de silicium, ce qui est en accord avec les données bibliographiques sur leurs stabilités respectives. Afin de n'étudier que la dissolution du SiP_2O_7 (limitante), les strates sont phosphatées en CPO^+ sévère (verre totalement cristallisé). Trois paramètres ont été testés pour déterminer les cinétiques de dissolution des silicophosphates : le temps, la température et la concentration de la solution. Une cinétique de dissolution linéaire avec le temps (Figure II-53.a) et la concentration (Figure II-53.b) est trouvée, ce qui signifie que le transport des espèces n'est pas un facteur limitant [Lac10]. En appliquant une loi d'Arrhenius aux cinétiques, une énergie d'activation de $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est calculée. Cette énergie est proche des $43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ déterminés par T. Saeki [Sae84].

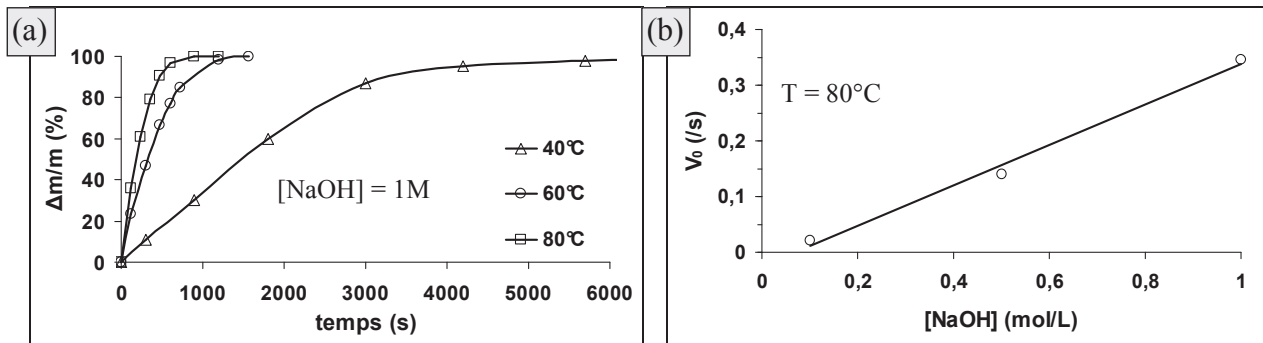


Figure II-53 : Vitesse de dissolution des silicophosphates en fonction de la température de solution de soude à 1M (a) ou en fonction de sa concentration à 80°C (b).

La croissance de nanowiskers de l'ordre de $2 \mu\text{m}$ de longueur et de 100 nm de diamètre est observée à la surface des fibres après dissolution dans une solution très concentrée en NaOH ($5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (Figure II-54). Il pourrait s'agir de phosphates de sodium.

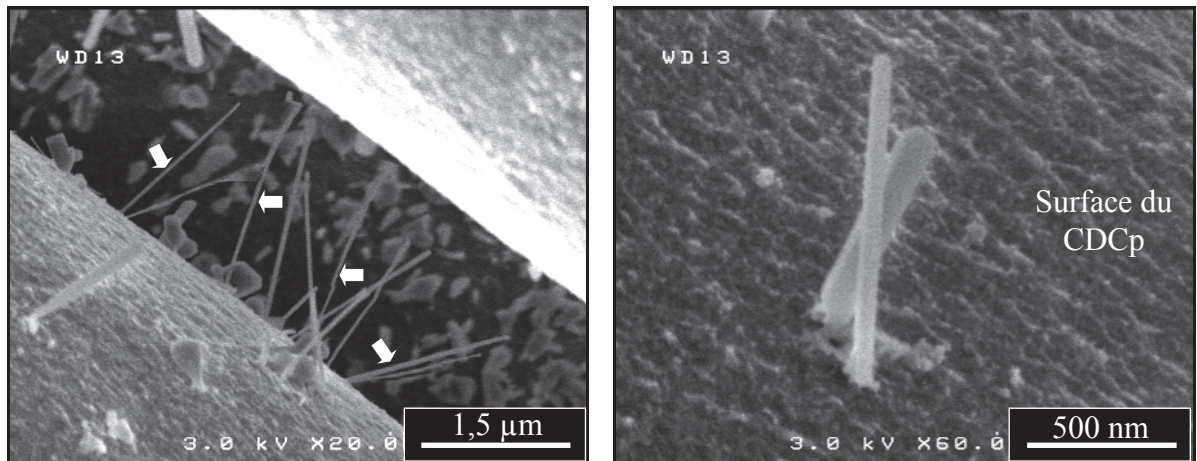


Figure II-54 : Croissance de nanowiskers à la surface des fibres lors de la dissolution des silicophosphates.

c) Caractérisation physicochimique des carbones ex-fibre

Ce paragraphe porte sur la caractérisation de la porosité ainsi que du comportement à l'oxydation du CDC et du CDCp, selon la fibre traitée mais également les conditions expérimentales.

i. Préparation des échantillons et démarche

Ces analyses sont réalisées, dans la mesure du possible, sur des strates totalement transformées en carbone (300-500 g), afin de s'abstenir de l'estimation de la masse du cœur des fibres non transformé. S'agissant du traitement de chloration, il est effectué à la température minimale permettant la transformation totale des fibres en 2 heures. Un premier palier à T permet d'éliminer environ 2-3 μm d'épaisseur, le reste étant consommé durant le second palier d'une heure à T + 25°C. Ce protocole est défini dans un souci de sécurité : lorsque la cinétique de chloration est trop élevée, les bouchons de gel de silice se forment trop rapidement pour être pris en charge. Cette chloration est strictement suivie d'une désorption à 700°C sous vide dynamique durant 1h [Del08]. 10 fibres sont utilisées pour caractériser le carbone issu du traitement de chloration. Le CDC étant très hygroscopique [Gup07], les échantillons sont immédiatement placés dans l'ampoule de mesure et mis sous vide primaire dynamique après ouverture du four pour l'étude d'adsorption.

La caractérisation du CDC se base sur 2 hypothèses :

- Le carbone ne se réarrange pas à T < 900°C.
- La désorption du CDC a la même efficacité, quelle que soit sa température de chloration ou le type de substrat.

Des analyses XPS de CDC recuit montrent qu'il ne commence à se réorganiser (transformation du carbone sp³ en sp²) qu'au-delà de 1000°C [Maz08], ce qui valide la première hypothèse. La seconde est vérifiée par thermogravimétrie, sous flux argon entre 0 et 1100°C (rampe de chauffe de 10°C.min⁻¹), d'un CDC-TS (obtenu à 550-575°C) et d'un CDC-Hi-Ni (obtenu à 825-850°C) non désorbés. Les thermogrammes montrent trois zones de désorption identifiées par spectroscopie de masse [Del08] (Figure II-54) :

- 0-250°C : élimination d'eau adsorbée
- 400-600°C : dégagement d'espèces aliphatiques
- T > 600°C : désorption du chlore.

Les espèces aliphatiques représentent environ 8% massique du CDC quel qu'il soit. Sur ces thermogrammes, seule le CDC-TS désorbe du chlore à plus de 600°C. Cela s'explique par l'étape d'inertage de l'atmosphère (passage sous flux d'azote) qui se déroule à une température inférieure à l'élimination du chlore chimisorbé (600°C) pour le CDC-TS, et à plus de 700°C pour le CDC-Hi-Ni. Un simple traitement à 700°C suffit donc à éliminer totalement le chlore des CDC : le protocole de désorption est valable quelle que soit la fibre ou les conditions d'élaboration. Cette étape devient superflue pour les CDC élaborés à plus de 700°C.

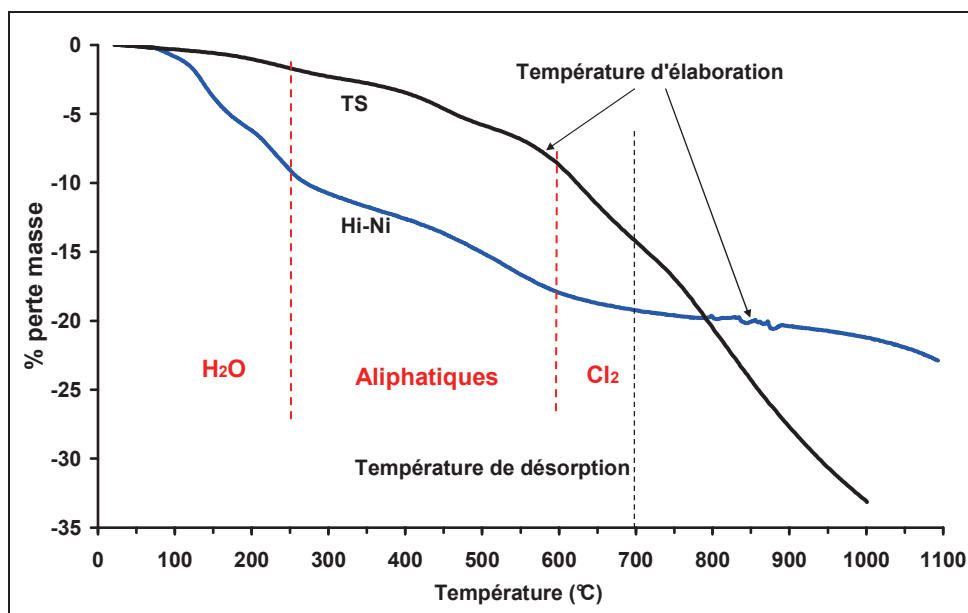


Figure II-55 : Thermogrammes de désorption des fibres TS et Hi-Ni totalement transformées en CDC respectivement à 575 et 850°C sans désorption.

S'agissant du CDCp, Il est obtenu par élimination des silicophosphates par trois bains successifs à la soude à 1 mol.L⁻¹ portée à 80°C. Après chaque bain, la solution est renouvelée et le carbone nettoyé abondamment à l'eau distillée. Cette procédure ne comprend pas d'étape de désorption des espèces pouvant être piégées.

ii. Porosité

CDC (Carbone Dérivé d'un Carbure)

La caractérisation de la porosité du carbone est réalisée par adsorption d'azote à 77 K par un ASAP 2010 (Micromeretics SA, France). Une désorption d'une nuit à 300°C sous vide dynamique est réalisée avant toute expérience pour éliminer toute trace d'humidité des pores. Les isothermes d'adsorption représentent le volume d'azote adsorbé par gramme d'échantillon, en fonction de la pression relative d'équilibre (P/P_0). On distingue trois zones de pressions relatives : $P/P_0 < 0,4$ correspondant aux micropores (< 2 nm), $0,4 < P/P_0 < 0,9$ correspondant aux mésopores ($2 < \text{pores} < 50$ nm) et $P/P_0 > 0,9$ correspondant aux macropores (> 50 nm). Les mésopores sont caractérisés par une boucle d'hystérésis qui provient de la condensation capillaire.

Les 11 CDC étudiés sont tous caractéristiques d'un matériau microporeux de type I d'après la classification IUPAC : la totalité du volume est adsorbé aux faibles pressions relatives. Leur allure peut tout de même être séparée en trois groupes du type CDC-NL207, CDC-Hi-Ni ou CDC-Hi-Ni-S (Figure II-56, isothermes regroupées à l'Annexe A-6). Le premier de ces groupes est caractérisé par une adsorption s'étendant sur une large gamme de pression relative (jusqu'à la limite de la mésoporosité) ; il regroupe les CDC des fibres NL101, NL207, Lox-M, ZMI, ZM et AM. Le second groupe montre au contraire une adsorption d'azote très resserrée aux faibles pressions relatives. Il regroupe les CDC des Hi-Ni, TS et ZE.

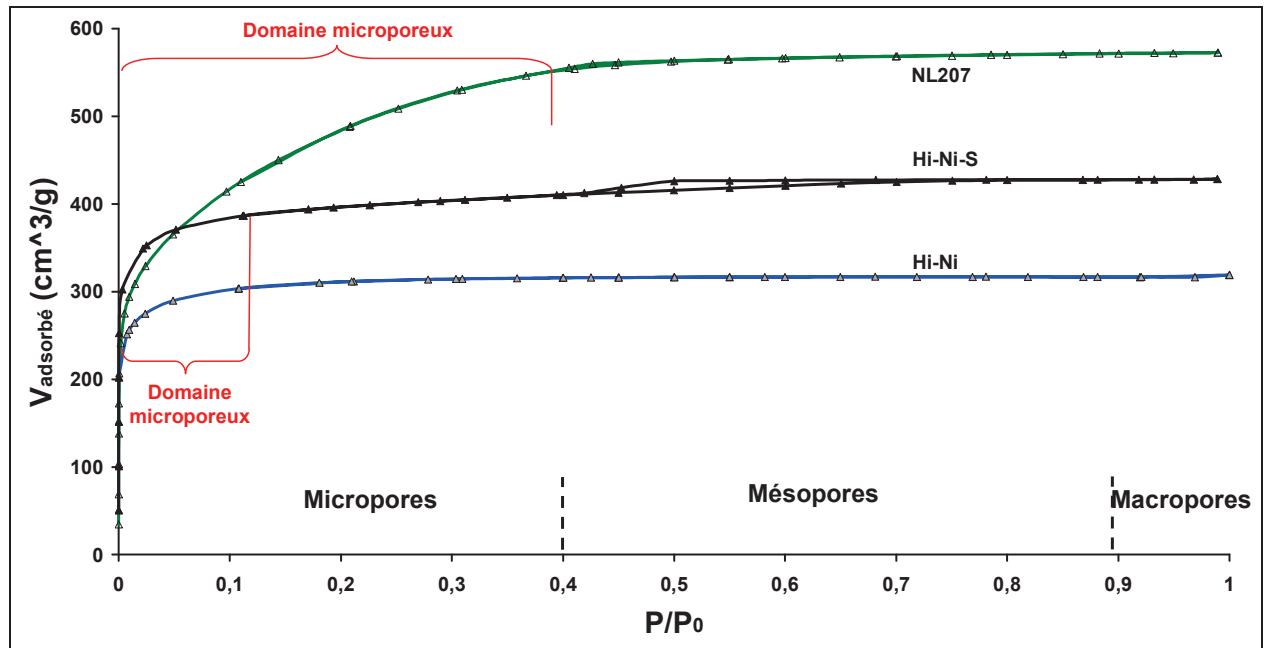


Figure II-56 : Isothermes d'adsorption-désorption des CDC-NL207, Hi-Ni et Hi-Ni-S issu de la chloration des fibres suivi d'une désorption (700°C 1 h vide primaire dynamique).

Le dernier groupe regroupe les CDC des Hi-Ni-S et SA3. Il se caractérise par une boucle d'hystérésis, s'étendant sur le domaine de pression relative 0,4-0,9, traduisant une mésoporosité [Lac10]. La forme de cette boucle (constant jusqu'à $P/P_0 = 0,4$ puis chute brutalement pour s'aligner sur la courbe d'adsorption) pourrait montrer un phénomène de « cavitation » : les mésopores communiquent avec des micropores et se vidangent en même temps à la même pression relative. La NL101 présente ce même type de mésopores ce qui la positionne entre le premier et le dernier de ces groupes.

Les caractéristiques du carbone microporeux sont résumées au tableau II-11. L'aire spécifique est calculée par la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (BET) [Bru38] appliquée aux pressions relatives comprises entre 0,1 et 0,35. Elle est restreinte aux pressions relatives inférieures à 0,1 pour les matériaux microporeux. Leur aire spécifique est dite équivalente car la paroi du pore ne peut être recouverte d'une monocouche d'azote. Les surfaces spécifiques équivalentes sont comprises entre 1100 et 1800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ à l'exception du CDC-TS qui est étonnamment faible. Ce CDC est synthétisé à moins de 600°C, contrairement aux autres. Or, comme précisé précédemment, cette température correspond à la désorption du chlore des micropores. L'élimination du Cl_2 ne se déroulerait ainsi que durant l'étape de désorption (700°C sous vide dynamique), ce qui pourrait entraîner l'effondrement des pores, du fait d'une moins bonne organisation du carbone durant sa formation. Il est aussi possible que ce carbone contienne des ultra-micropores difficiles d'accès aux molécules d'azote et donc non détectés.

Fibre	$T_{\text{chloration}}$ (°C)	As eq. ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) BET	Vol μ poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) HK	Taille pores HK (Å)	Paramètre C	E_1 ($\text{KJ}.\text{mol}^{-1}$)
NL101	650-675	1780	0,77	8,3	120	8,6
NL207	650-675	1730	0,75	8,2	150	8,7
Hi-Ni	825-850	1185	0,48	6,1	730	9,7
Hi-Ni-S	825-850	1550	0,62	6,1	1400	10
TS	550-575	885	0,37	6,4	820	9,8
Lox-M	625-650	1280	0,55	8,2	130	8,6
ZMI	675-700	1570	0,67	8,1	130	8,6
ZM	700-725	1555	0,67	7,6	210	8,9
ZE	775-800	1410	0,60	6,6	1000	10
AM	700-725	1730	0,76	8,3	150	8,7
SA3	825-850	1340	0,52	6,0	1600	10

Tableau II-11 : Propriétés du CDC obtenues par adsorption d'azote à 77K.

Le volume microporeux et les tailles des pores sont calculés par la méthode Horvath-Kawazoe (H-K) [Hor83] [Rou03], en considérant des pores lenticulaires. Les micropores sont compris entre 6,0 et 8,5 Å, les plus gros ($\varnothing > 7,5$ Å) étant observés sur les CDC des fibres de première génération (hormis TS). Ce résultat est cohérent avec les travaux de la littérature sur les matériaux Si-C-O [Ros10] [Vak11]. L'oxygène présent dans ces fibres pourrait consommer la surface interne des pores par départ de CO ou CO_2 durant la chloration augmentant par là-même le volume poreux et diminuant l'aire spécifique équivalente. Il semble effectivement exister une relation entre la taille des pores et le taux d'oxygène des fibres chlorées à plus de 600°C (Figure II-57).

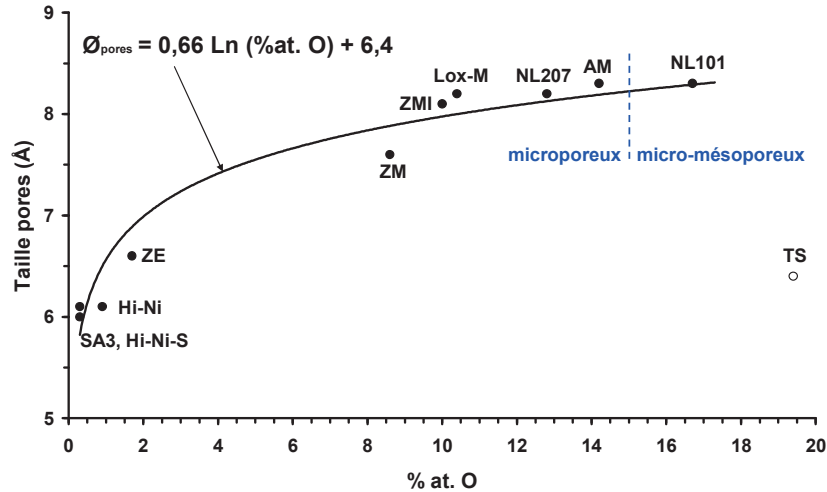


Figure II-57 : Relation entre taille des micropores et taux d'oxygène des fibres.

En plus des micropores, des mésopores de 37 Å sont caractérisés par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [Bar51] [Rou03] sur les CDC des fibres de troisième génération. Ils pourraient être présents aux joints de grains ou aux points triples de ces fibres brutes par exemple. Dans le cas du CDC-NL101 les mésopores sont plus petits (34 Å) et proviennent soit de la présence d'îlots de phase Si-C-O [Vak11] soit de la percolation de micropores par oxydation totale de certaines parois (Figure II-57). Il pourrait exister une composition chimique limite des fibres SiC, au-delà de laquelle leur CDC serait micro-mésoporeux : au-delà de 15% atomique en oxygène. La TS est dans ce cas, les mésopores entraîneraient une diminution de son aire spécifique équivalente et pourraient faciliter son effondrement.

La méthode BET permet également d'accéder au paramètre C qui est un nombre adimensionnel. Il rend compte de l'énergie d'interaction (E_1) entre la surface et l'adsorbable (azote) lors de l'adsorption de la première couche atomique. A partir de la seconde couche moléculaire, l'énergie d'interaction est supposée égale à l'énergie de liquéfaction de l'azote ($E_l = 5,517 \text{ kJ.mol}^{-1}$). L'énergie d'interaction est calculée à partir de l'équation II-7. Une valeur importante de C (> 100) montre la présence de sites d'adsorption de haute énergie (micropores, hétérogénéités chimiques et/ou structurales...). Le paramètre C semble augmenter avec la taille des grains de SiC, à l'exception de la TS une nouvelle fois (Tableau II-11), ce qui signifierait que les sites de plus grande énergie seraient présents au sein du CDC des cristaux de SiC. Dans le cas du CDC-TS, l'élimination du chlore durant les désorptions pourrait laisser certains sites de haute énergie libres, alors qu'ils se seraient recombinaés durant la chloration avec les autres CDC.

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_l)}{RT}} \quad \text{eq. II-7}$$

avec C le paramètre déterminé à partir de la méthode BET, E_1 l'énergie d'interaction, E_l l'énergie de liquéfaction de l'azote, R la constante des gaz parfaits et T la température (K).

Les données permettent de classer le CDC des fibres en deux familles :

- NL101, NL207, Lox-M, ZMI, ZM, AM
- Hi-Ni, Hi-Ni-S, TS, ZE, SA3

La famille 1 est composée des fibres de première génération avec des isothermes d'adsorption-désorption semblables à celles de la NL207, des pores supérieurs à 7,6 Å et des paramètres C inférieurs à 300. La famille 2 correspond aux fibres de seconde et troisième génération (+ TS) avec des isothermes d'adsorption soit micro-mésoporeux (Hi-Ni-S, SA3) soit semblables à la Hi-Ni. Les pores de ces fibres sont inférieurs à 7 Å et leurs paramètres C sont élevés et proches de ceux calculés sur des nanopoudres de SiC chlorées [Ruf11].

CDCp (Carbone Dérivé d'un Carbure via phosphatation)

Le carbone issu du SiC phosphaté n'a jamais été étudié dans la littérature. Sa structure en microscopie à transmission et son apparence au MEB l'apparentent au CDC. Seulement, le produit de la phosphatation d'une fibre est une espèce condensée, contrairement à la chloration qui produit du SiCl₄ gazeux. De ce fait, certaines différences sont attendues, notamment sur sa porosité quand bien même il serait poreux. Cette étude se base sur la comparaison des CDCp obtenus à partir de différentes fibres ou dans différentes conditions d'élaboration.

La première approche est de parvenir à transformer totalement une fibre TS par phosphatation (700°C à fort débit d'acide sur une longue durée) (Figure II-58.a) et d'éliminer les silicophosphates formés. De cette manière, seul le carbone (CDCp-TS tt) est étudié. L'isotherme d'adsorption d'azote de ce carbone est de type I et IV caractéristique d'un matériau micro et mésoporeux [Lac10] d'après la classification IUPAC (Figure II-59.a). Dans le domaine microporeux l'allure de l'isotherme est proche de celle du CDC-TS, ce qui montre la similarité de ces deux carbones issus du SiC. La taille moyenne des micropores est de 7,8 Å (Tableau II-12) et l'aire spécifique équivalente supérieure à 1100 m².g⁻¹. Les mésopores sont caractérisés par la boucle d'hystérésis qui est de type H4 d'après la classification IUPAC, ce qui l'attribue à la condensation capillaire se produisant entre des feuillets faiblement liés au sein d'un matériau microporeux [Rou03]. La taille de ces mésopores est de l'ordre de 37 Å, tout comme ceux du CDC-SA3 (Figure II-59.b).

Les autres études de ce carbone sont réalisées sur des fibres partiellement transformées. Dans ce cas, la masse de carbone analysée est estimée par mesure de la perte de masse lors de son oxydation en ATG à 550°C sous oxygène pur (oxydation des fibres négligée). Les masses ainsi calculées s'avèrent sous estimées, probablement en raison d'impuretés contenues dans les pores du carbone, et conduisent à des aires spécifiques équivalentes aberrantes ($A_s > 2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Les études quantitatives se basent donc sur les masses non corrigées (fibres + CDCp) et les analyses qualitatives sur les masses estimées (CDCp).

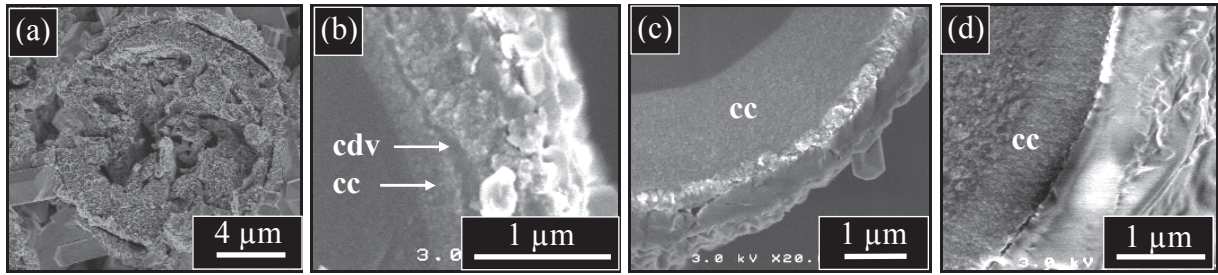


Figure II-58 : Morphologie des fibres phosphatées avant traitement à la soude :
(a) CDCp-TS tt, (b) CDCp-TS 600°C, (c) TS-CDCp 800°C, (d) CDCp-NL207.

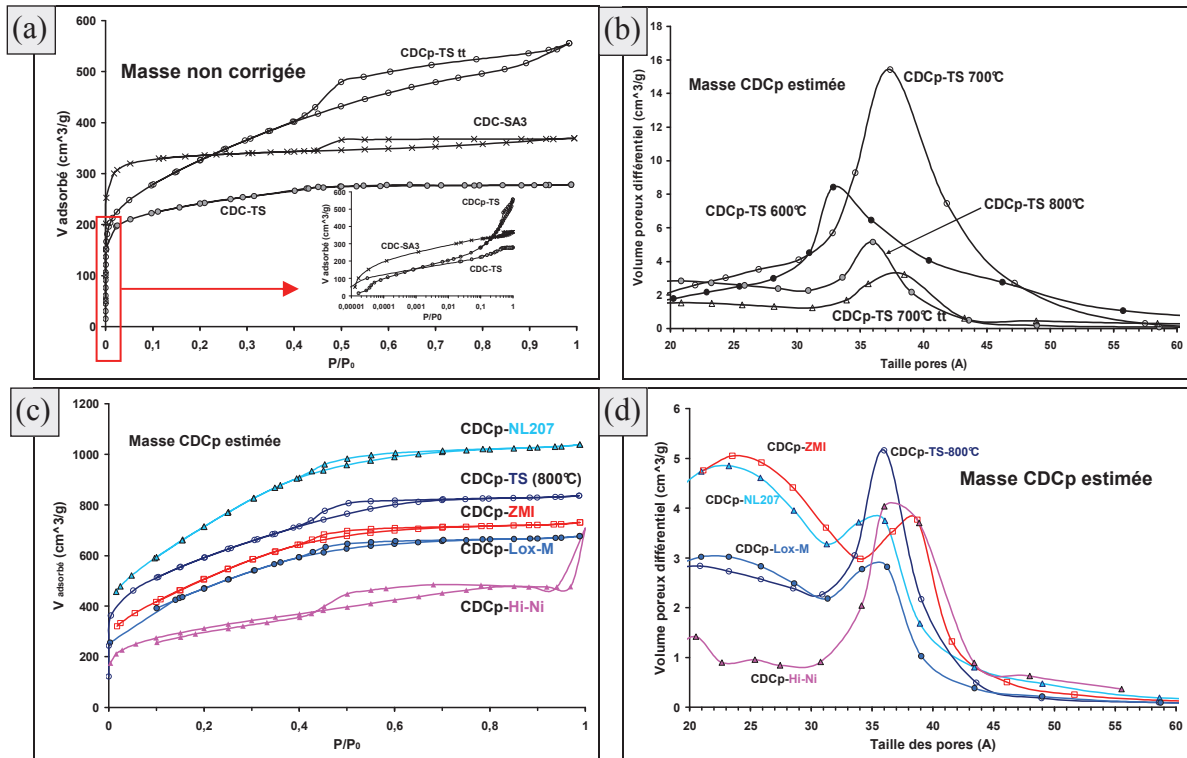


Figure II-59 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77K (a et c) et distribution des tailles des mésopores (BJH) (b et d) de différents CDCp issus du traitement de phosphatation de fibres SiC.

Fibre	T traitement (°C)	As eq. (m ² .g ⁻¹) BET	Vol mporeux (cm ³ .g ⁻¹) HK	Taille pores HK (Å)	Paramètre C	E ₁ (kJ.mol ⁻¹)
CDCp-NL207	700	100	-	-	230	9,0
CDCp-Hi-Ni	700	10	-	-	230	9,0
CDCp-TS tt	700	1120	0,50	7,8	280	9,1
CDCp-TS	600	95	0,04	8,9	160	8,8
CDCp-TS	700	380	0,17	8,1	180	8,8
CDCp-TS	800	263	0,12	7,6	320	9,2
CDCp-Lox-M	750	130	-	-	330	9,2
CDCp-ZMI	750	100	-	-	180	8,8

Tableau II-12 : Propriétés du CDCp obtenues par adsorption d'azote à 77K sans correction de masse.

La première étude concerne l'impact de la température de phosphatation sur la porosité du CDCp. Elle a été menée sur des fibres TS traitées à 600, 700 ou 800°C. Une MCV est obtenue à 600°C et une CPO⁺ à 700 et 800°C (Figure II-58.b-c). En raison de sa nature séquencée, le CDCp-TS 600°C présente une légère macroporosité (non présentée). L'élévation de la température entraîne une augmentation de la taille des mésopores : 33 Å à 600°C et 36-37 Å à 700-800°C [Lac10] (Figure II-59.b). La taille des micropores diminue quant à elle progressivement lorsque la température augmente, comportement retrouvé avec le CDC (Tableau II-12). Ce résultat suggère une aire spécifique équivalente plus faible à haute température, ce qui ne peut être vérifié par méconnaissance de la masse de carbone. Enfin, le paramètre C augmente avec la température de traitement.

La dernière étude du CDCp concerne l'impact du substrat. Ces comparaisons sont réalisées sur les fibres NL207, TS, Lox-M et ZMI-CPO⁺ ainsi que sur la Hi-Ni phosphatée (Figure II-58.d). Les isothermes d'adsorption ne montrent pas de grande différence suivant les fibres [Lac10] (Figure II-59.c). En revanche, deux populations de mésopores semblent ressortir à 24 et 37 Å (Figure II-59.d). Les CDCp-NL207 et ZMI ont une population de pores plus importante à 24 Å, tandis que les CDCp-TS et Hi-Ni ont une population plus grande à 37 Å. Le CDCp-Lox-M est quant à lui intermédiaire. Les valeurs du paramètre C des CDCp étudiés sont légèrement supérieures à celles des CDC de la famille 1 (Tableau II-12). La méthode H-K ne peut être utilisée à partir de ces données par manque de valeurs aux faibles pressions relatives.

Le CDCp formé par phosphatation d'une fibre Hi-Ni ne montre aucune microporosité. L'isotherme est de type II et IV, caractéristique d'un carbone méso et macroporeux d'après la classification IUPAC (Figure II-59.c). La transformation de cette fibre se fait par formation de grains de SiP₂O₇ séparés par une phase carbonée (Figure II-22.b) ce qui explique cette macroporosité. Les mésopores ont une taille de 37 Å tout comme le CDCp-TS (Figure II-59.d). Cette similarité entre les fibres Hi-Ni et TS, pourtant physicochimiquement et microstructuralement très différentes, était également observée sur le CDC.

Cette étude montre que le carbone issu du traitement de phosphatation ressemble fortement au CDC avec toutefois des mésopores supplémentaires, qui pourraient provenir de la formation de nodules de verre silicophosphaté et l'expulsion du carbone en périphérie, comme décrit dans le mécanisme réactionnel. Ces nodules seraient de 1 à 2 fois plus gros que les grains de SiC des fibres de première génération. Les mésopores de 24 Å observés sur les isothermes d'adsorption des CDCp-NL207 et ZMI pourraient provenir de la conversion de grains de SiC- β SiC (respectivement 19 et 22 Å) individuels en SiP₂O₇ cubique avec accroissement de volume de 32% [Cha87]. Dans le cas de la TS l'association de deux grains de SiC (12 Å) pourrait expliquer la présence des mésopores de 37 Å. Cette logique n'est pas suivie avec la Hi-Ni.

iii. Oxydation

Les CDC sont des matériaux reconnus pour s'oxyder aux très basses températures ($T < 250^{\circ}\text{C}$) [Maz08] [Del10a]. Cette oxydation est responsable de la faible durée de vie des composites renforcés par les fibres chlorées, malgré un bon comportement mécanique [Del08]. Cette partie s'intéresse au comportement en oxydation des CDC et CDCp suivant le type de fibre transformé, pour éventuellement mettre en évidence l'impact de leur microstructure sur leur propriété chimique, comme cela est réalisé d'un point de vue mécanique à l'Annexe A-6. Ceci est réalisé par ATG sous oxygène pur avec une rampe de chauffe de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Dans le cas du CDC, les résultats montrent que la taille des pores a un effet sur la cinétique d'oxydation (Figure II-60) :

- la présence de mésopores (Hi-Ni-S et SA3) accélère la cinétique d'oxydation
- des tailles de pores resserrées (Hi-Ni par exemple) ralentissent l'oxydation
- une large distribution des tailles des pores (NL207) entraîne un comportement intermédiaire.

Ce classement est cohérent avec la facilité d'accès de l'oxygène jusqu'aux pores. Le CDC-TS n'obéit pas à cette règle, en s'oxydant très rapidement malgré une population de micropores très resserrée [Lac10] (Figure II-60). D'après son taux d'oxygène, ce carbone devrait être micro et mésoporeux s'il ne s'était pas effondré et semblable au CDC-NL101. Bien que ces différences soient notables, les CDC s'oxydent tous dès 500°C ce qui les rend inaptes à l'application aéronautique.

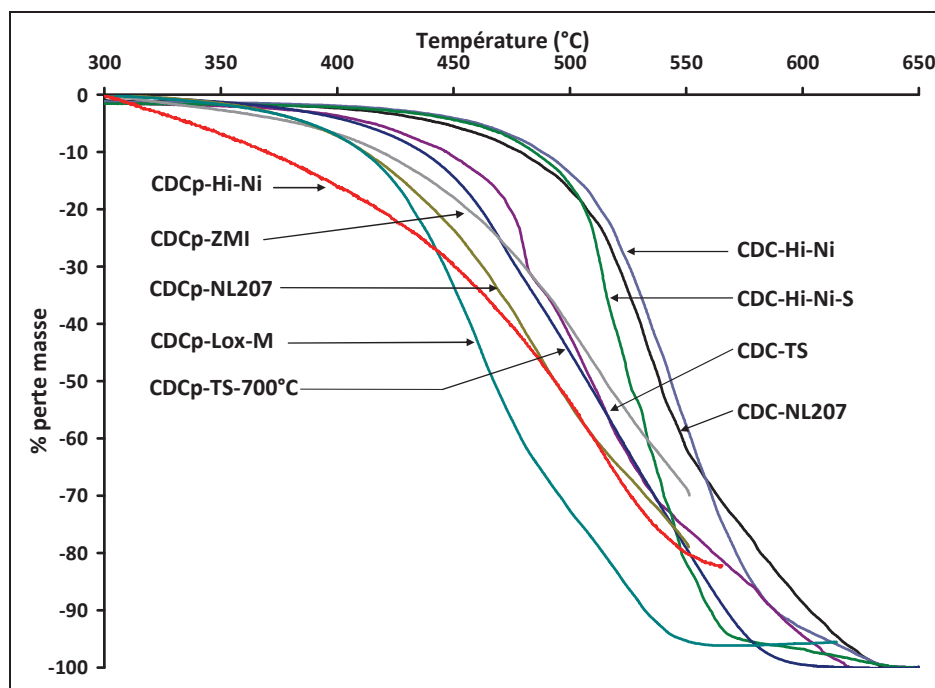


Figure II-60 : Thermogramme d'oxydation du CDC obtenu par chloration ou phosphatation des fibres.

L'oxydation du CDCp se produit à plus basse température que le CDC (Figure II-60). Trois raisons peuvent expliquer ce phénomène :

- la présence de mésopores donnant un plus grand accès à l'oxygène
- une pollution au sodium venant du lavage à la soude
- la perturbation de la mesure par l'élimination parallèle d'espèces piégées (H₂O...).

Ici aussi, la cinétique d'oxydation augmente avec la taille des pores. Le CDCp ayant des gros mésopores (37 Å, Hi-Ni) s'oxydent plus rapidement que les CDCp ayant des petits mésopores (24 Å, NL207 et ZMI). Le CDCp-Lox-M a un comportement intermédiaire comme prévu, tandis que le CDCp-TS, semblable au CDCp-Hi-Ni concernant les tailles des mésopores, s'oxyde faiblement.

A l'aide de ces thermogrammes, il est possible de calculer les énergies d'activation de l'oxydation de chacun des carbones. Ces données sont regroupées au tableau II-13 et montrent deux groupes. Les carbones obtenus par transformation de fibres contenant un taux d'oxygène supérieure à 10 %at. (et formés à basse température dans le cas du CDC) ont des énergies d'activation en oxydation plus faibles ($\leq 110 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les carbones issus des fibres avec un taux d'oxygène faible présentent quant à eux des énergies d'activation en oxydation supérieures à 110 kJ.mol^{-1} . L'énergie d'activation de l'oxydation du CDC-SiC devrait, d'après ces résultats, être comprise entre 150 et 180 kJ.mol^{-1} , ce qui est cohérent avec les énergies des charbons actifs [Smi78]. Cette grandeur n'a, à notre connaissance, pas été calculée dans la littérature. Les énergies d'activation des CDCp sont quant à elles comprises entre 40 et 110 kJ.mol^{-1} mais difficilement exploitables, en raison des possibles pollutions.

Fibre	Ea (kJ.mol ⁻¹)	k ₀ (s ⁻¹)
CDC-NL101	100	240
CDC-NL207	100	220
CDC-Hi-Ni	120	4300
CDC-Hi-Ni-S	180	6,52.10 ⁷
CDC-TS	98	16
CDC-Lox-M	96	210
CDC-ZMI	110	660
CDC-ZM	160	5,2.10 ⁶
CDC-ZE	150	2,6.10 ⁵
CDC-AM	100	420
CDC-SA3	140	6,0.10 ⁵
CDCp-NL207	49	0,023
CDCp-Hi-Ni	40	3,3.10 ⁻⁴
CDCp-TS-600	66	3,0
CDCp-TS-700	83	130
CDCp-TS-800	87	260
CDCp-Lox-M	110	970
CDCp-ZMI	54	0,040

Tableau II-13 : Energies d'activation de l'oxydation du carbone issu de la transformation des fibres SiC.

Conclusions

Cette partie a présenté deux méthodes de transformation des fibres SiC en carbone poreux par élimination du silicium. La première méthode, bien connue, se base sur son halogénéation et son élimination en voie gazeuse. La seconde méthode n'a en revanche jamais été rapportée, il s'agit d'utiliser le silicium pour former des silicophosphates, puis de les éliminer par dissolution dans un bain alcalin en température.

Les cinétiques de transformation des fibres par traitement de chloration sont linéaires avec le temps et suivent une loi d'Arrhenius. L'étude cinétique montre qu'il existe une forte disparité de réactivité entre les fibres. Le zirconium semble stabiliser les fibres, tandis que le titane semble les déstabiliser. Ces considérations seront reprises à la fin de ce chapitre.

La porosité des deux types de carbone a été caractérisée par adsorption d'azote à 77 K. La chloration transforme les fibres en carbone microporeux avec des tailles de pores plus élevées pour les fibres de première génération ($\text{\AA} > 7$), s'expliquant par une oxydation des parois des pores par l'oxygène des fibres. La phosphatation suivie du lavage à la soude transforme les fibres en carbone (CDCp) à la fois micro et mésoporeux, ce qui pourrait s'expliquer par la formation de nodules de verre lors du traitement et leur élimination durant les étapes de lavage à la soude. Les mésopores sont de l'ordre de 24 ou 37 \AA et sont observés sur tous les CDCp.

L'oxydation du carbone semble en accord avec sa texture : les gros pores facilitent l'accès des espèces oxydantes jusqu'aux sites actifs et accélèrent la cinétique. Dans le cas des CDCp, une certaine réserve doit être prise car du phosphore résiduel pourrait occuper des sites actifs et ralentir l'oxydation, alors que l'emploi de soude pour le lavage devrait la catalyser. Ces deux types de carbone s'oxydent aux très basses températures, ce qui empêche leur utilisation dans des environnements oxydants au-delà de 500°C.

4. Couplage des traitements réactifs

Les trois parties précédentes ont chacune présenté une voie de transformation de la surface des fibres base SiC : par oxydation, par phosphatation ou par chloration. Cette partie porte sur la succession de ces traitements pour obtenir de nouvelles morphologies. 7 couplages ont ainsi été envisagés. Seuls deux d'entre eux ont fait l'objet d'une étude, deux autres seront développés au chapitre suivant, les arguments de ce choix sont donnés au tableau II-14.

Etape 1	Etape 2	Commentaires
Oxydation	Phosphatation	Phosphatation d'une couche de silice
	Chloration	Pas de réaction car silice protectrice vis-à-vis du Cl ₂ [Vak11]
Phosphatation	Oxydation	Etudié dans le chapitre III avec oxydation des fibres phosphatées
	Chloration	Cdv protectrice vis-à-vis du Cl ₂ et réaction possible entre P ₄ et Cl ₂
Chloration	Oxydation	Oxydation du CDC puis oxydation des fibres, tous deux déjà étudiés
	Phosphatation	Possibilité de diffusion du phosphore à travers le CDC
	Phosphatation	Oxydation Etudié dans le chapitre III

Tableau II-14 : couplage des traitements réactifs envisageables.

a) Chloration + phosphatation

Le couplage chloration suivi d'une phosphatation revient à étudier l'effet du CDC microporeux sur la phosphatation des fibres SiC. La démarche adoptée est empreinte du traitement de phosphatation : étude morphologique, étude cinétique et proposition d'un mécanisme réactionnel. Le potentiel d'une telle morphologie en temps qu'interphase est enfin revu.

i. Démarche et procédure expérimentale

Les traitements de chloration et de phosphatation ont été décrits aux deux parties précédentes. La chloration a été réalisée à l'échelle de strates, ce qui permet de traiter en une fois plusieurs dizaines de fils. Cinq épaisseurs de CDC ont été utilisées : 130, 285, 460, 780 et 1142 nm. Des fils, extraits des strates, ont ensuite été phosphatés dans différentes conditions en même temps pour garantir la reproductibilité des expériences. Une autre épaisseur de CDC a été utilisée de manière plus systématique pour effectuer une étude paramétrique complète.

Par cette succession de traitements, quelles que soient les conditions de phosphatation ou l'épaisseur de CDC, la surface des fibres est transformée en type CMCV pour Carbone Microporeux + Carbone + Verre. Il s'agit à nouveau d'une succession de couches de verre silicophosphaté et de carbone dans l'ordre suivant depuis la surface (Figure II-61) : dps (formes géométriques facettés), CDC (subsiste après la phosphatation), cc1 (souvent confondu avec le CDC), cdv, cc2 (sombre), cc3 (claire).

L'apparition de phases distinctes sous le CDC montre à nouveau qu'il s'agit bien d'une transformation des fibres elles-mêmes, et non d'un dépôt en phase vapeur. La formation du dps pourrait provenir d'un dépôt de phosphate ou de la diffusion d'éléments depuis la fibre jusqu'à la surface à travers le CDC. Ce point sera repris ultérieurement. En comparant le résultat de la phosphatation des fibres préalablement chlorées ou non, il s'avère que le CDC homogénéise la transformation. Cette caractéristique justifie l'étude plus poussée des fibres CMCV en vue de leur utilisation comme renfort des CMC. L'aspect granuleux de la cdv, attribué précédemment à sa dévitrification en SiP_2O_7 , est ici retrouvé (Figure II-60.b, d).

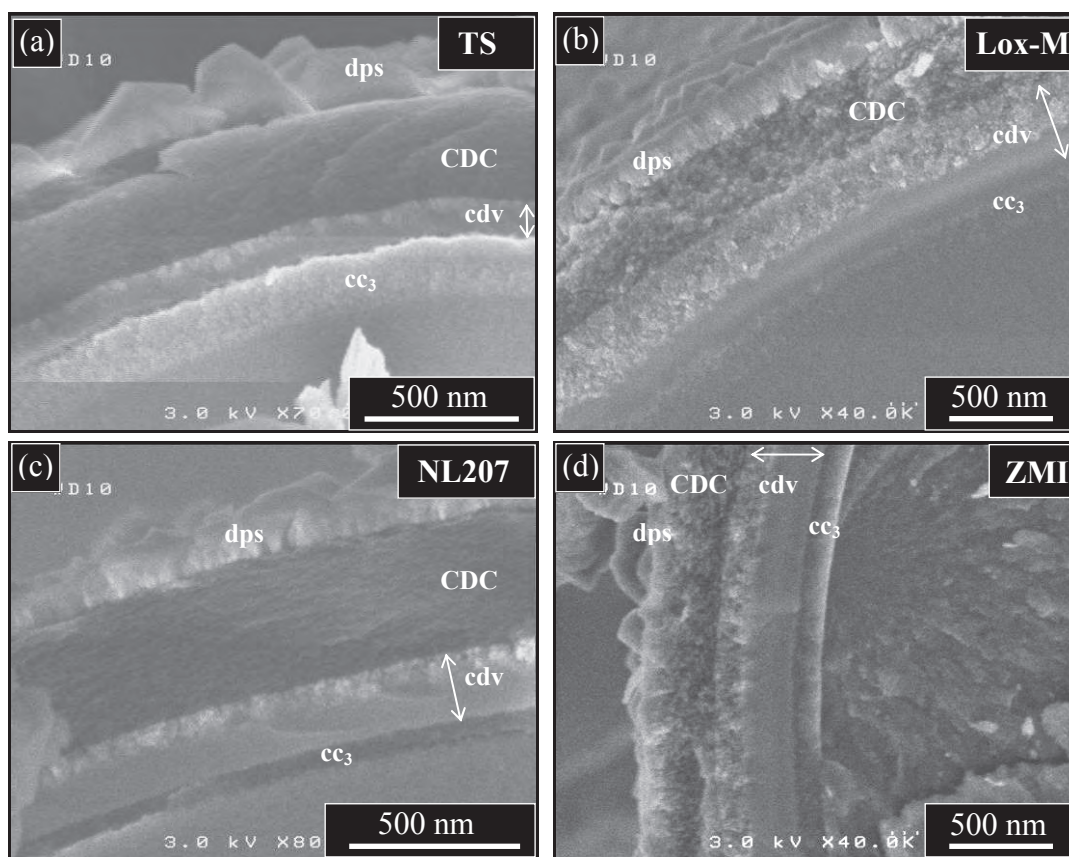


Figure II-61 : Etat de surface des fibres TS (a), Lox-M (b), NL207 (c) et ZMI (d)-CMCV obtenue par chloration suivi d'une phosphatation.

ii. Etude paramétrique

L'étude paramétrique du traitement de phosphatation de fibres préalablement chlorées a été menée sur la TS et se décompose en deux étapes :

- étude de la transformation des fibres
- étude de la consommation du CDC durant la phosphatation.

Cinétique de transformation des fibres

Les traitements de phosphatation décrits dans la seconde partie de ce mémoire ont été réalisés simultanément sur fibres brutes et chlorées afin de réaliser une étude comparative de la transformation des fibres avec ou sans le CDC. La cinétique de transformation des fibres chlorées est, tout comme sur les fibres brutes, linéaire avec le temps (débits d'acide ou d'azote et concentration constants : $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ L.s}^{-1}$, $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ L.s}^{-1}$ et $14,6 \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement) (Figure II-62.a), et apparaît une nouvelle fois plus élevée à 650 qu'à 750°C. Ceci a été expliqué, dans le cas des fibres brutes, par la transition entre transformation CPO^- ou MCV à CPO^+ . Une telle transition n'est cependant pas observée en présence de CDC. Ce dernier pourrait, dans une certaine mesure, perturber la transformation, cela sera décrit ultérieurement.

Le calcul des constantes cinétiques entre 600 et 700°C permettent de calculer une énergie d'activation de 84 kJ.mol^{-1} pour les fibres TS recouvertes d'un CDC de 530 nm d'épaisseur (Equation II-8). Aux conditions de traitement utilisées pour calculer cette énergie d'activation, la cdv n'est que partiellement dévitrifiée, point commenté par la suite. Une énergie de 110 kJ.mol^{-1} était obtenue sur les fibres TS brutes, le CDC impacte donc les mécanismes de phosphatation ou de transport des espèces jusqu'aux fibres.

$$e_{\text{cdv partiellement dévitrifiée}} : e_{\text{transformation}} = 3500e^{\frac{-84000}{RT}} \quad \text{eq. II-8}$$

L'épaisseur de transformation des fibres semble en revanche suivre une évolution parabolique selon l'épaisseur du CDC (Figures II-62.b et II-63). L'attaque des fibres diminue fortement pour $e_{\text{CDC}} < 300 \text{ nm}$ et augmente lorsque $e_{\text{CDC}} > 300 \text{ nm}$. Ce phénomène s'explique par la consommation d'une partie de la vapeur d'eau durant son transport à travers le CDC et l'appauvrissement en oxygène dans la zone réactionnelle qui s'ensuit. Ce point sera repris plus en détail ultérieurement.

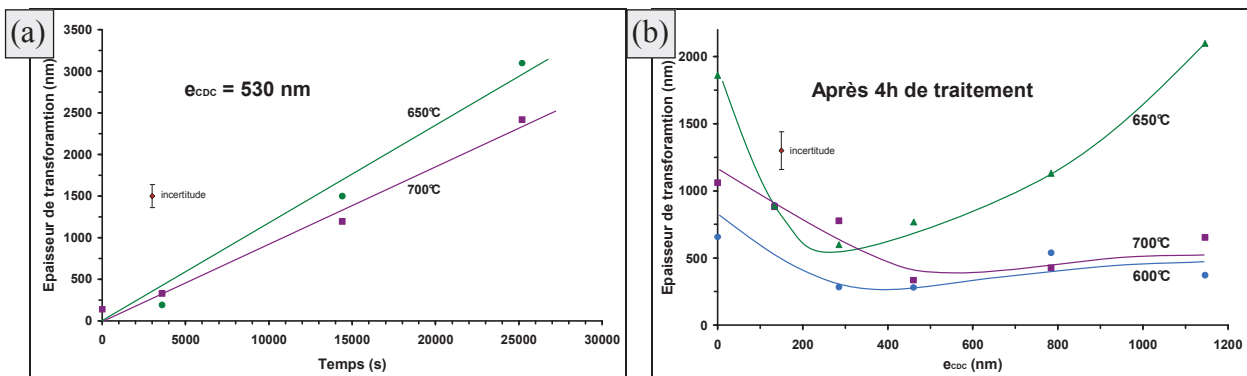


Figure II-62 : Cinétiques de transformation des fibres TS préalablement chlorées.

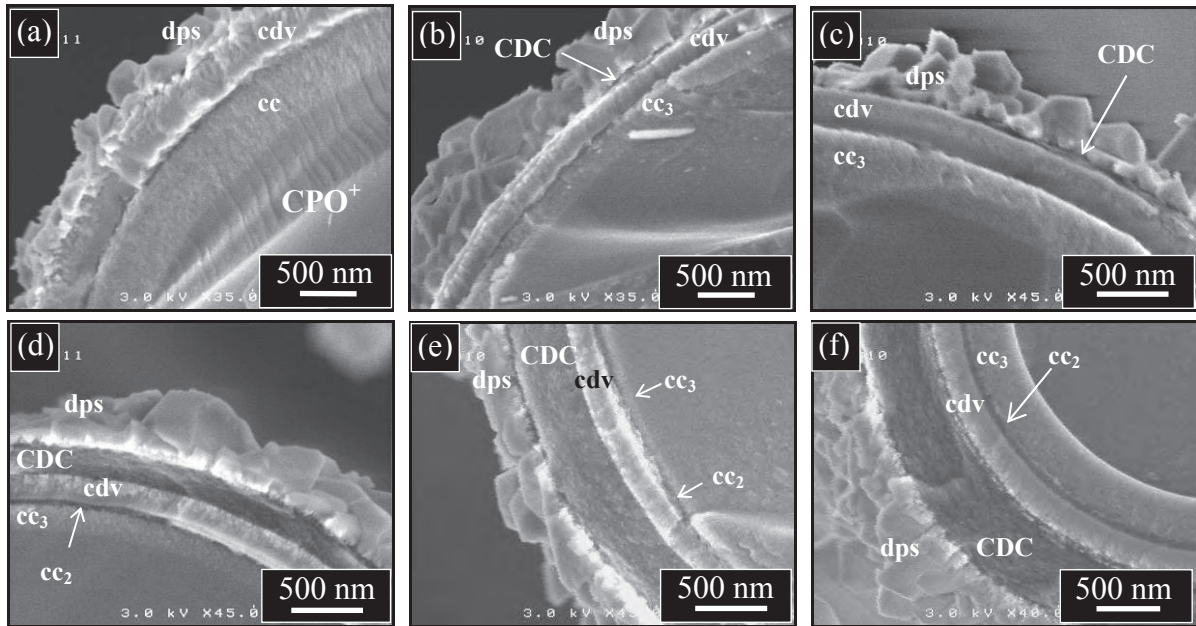


Figure II-63 : Evolution de la transformation CMCV de fibres TS (phosphatation : 700°C 4h) suivant l'épaisseur du CDC : 0 nm (a), 130 nm (b), 285 nm (c), 460 nm (d), 780 nm (e) et 1100 nm (f).

Les épaisseurs d'attaque des fibres chlorées dépendent linéairement du débit ou de la concentration de l'acide alors qu'une évolution hyperbolique est trouvée avec le débit d'azote. Ces évolutions ont également été observées sur les fibres brutes. La réaction de phosphatation des fibres recouvertes d'un CDC est donc pilotée par la réaction chimique et est une fonction de la pression partielle de P_2O_5 au premier ordre. Le mécanisme réactionnel devrait être semblable à celui proposé sur les fibres brutes, à l'étape supplémentaire de diffusion à travers le CDC près, entraînant visiblement certaines perturbations.

Le dernier paramètre étudié est la dévitrification de la couche de verre, attribuée précédemment à la germination de SiP_2O_7 lors de l'enrichissement du verre en P_2O_5 . En transformation CMCV, l'aspect granuleux des cristaux est retrouvé quelle que soit la température du traitement après une longue durée (Figure II-64). Un paramètre « taux de dévitrification » défini comme le rapport de l'épaisseur de la couche cdv granuleuse sur son épaisseur totale, permet de quantifier ce phénomène.

Ce taux augmente avec l'accroissement de la concentration en acide (100% à $14,6 \text{ mol.L}^{-1}$ et 30% à $1,46 \text{ mol.L}^{-1}$) (Figure II-65) et la réduction de l'épaisseur de CDC (Figures II-63 et II-66), car plus de phosphore et d'oxygène parviennent jusqu'aux fibres dans ces conditions. Il paraît également dépendre de l'élément métallique de dopage, puisque les fibres Lox-M et TS dopées au titane présentent un taux de dévitrification plus élevé (Figure II-61). En effet, le titane est reconnu comme un agent nucléant [Kim96a]. Ceci est en accord avec les observations effectuées en microscopie à transmission sur les fibres TS et NL202 (Figure II-69).

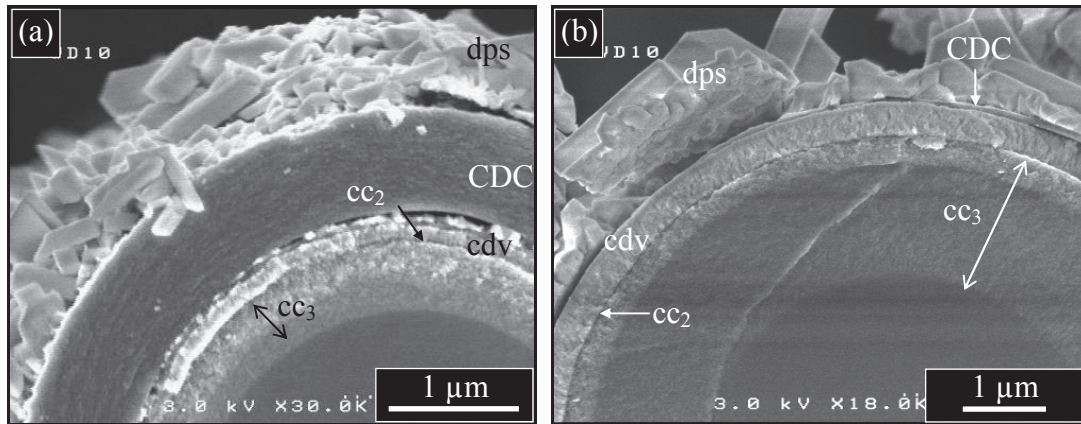


Figure II-64 : Transformation CMCV de fibres TS après 7h de traitement à 600°C (a) et 700°C (b) : cdv dévitrifiée.

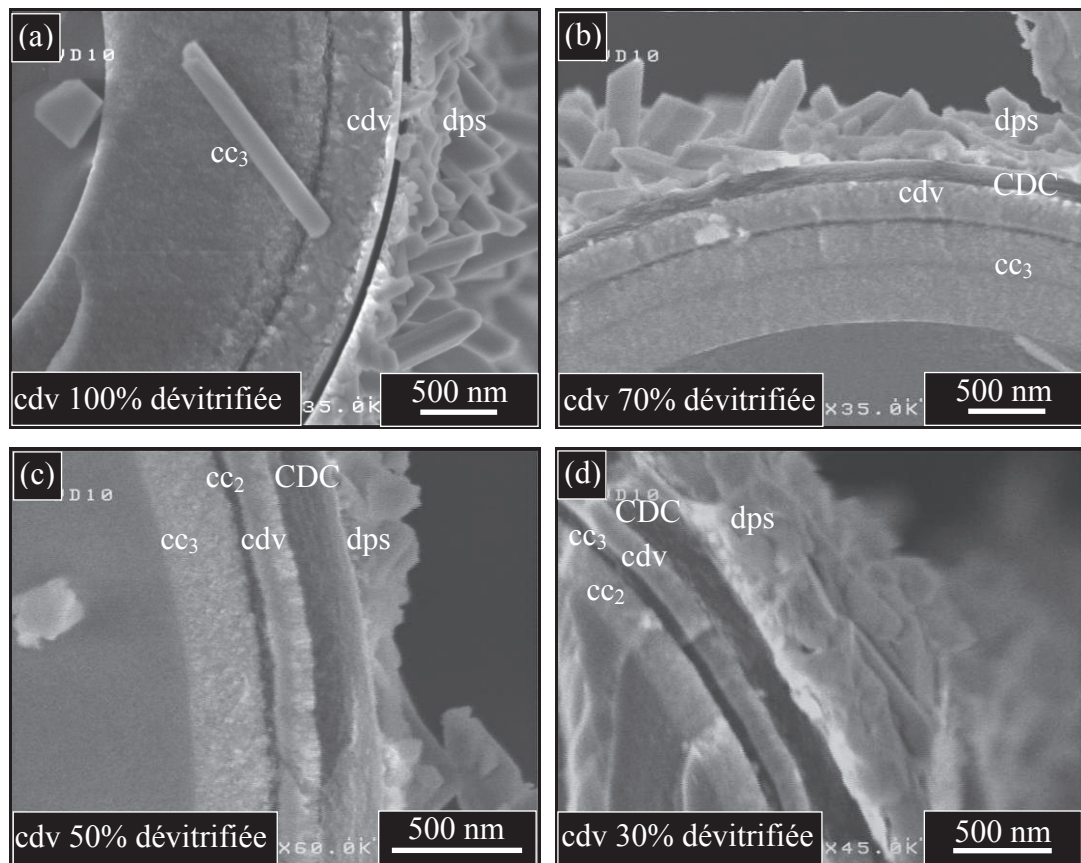


Figure II-65 : Evolution de la transformation CMCV d'une fibre TS (CDC de 530 nm) après 4h à 650°C à différentes concentration en acide : 14,6 mol.L⁻¹ (a), 7,3 mol.L⁻¹ (b) 4,9 mol.L⁻¹ (c) 1,46 mol.L⁻¹ (d).

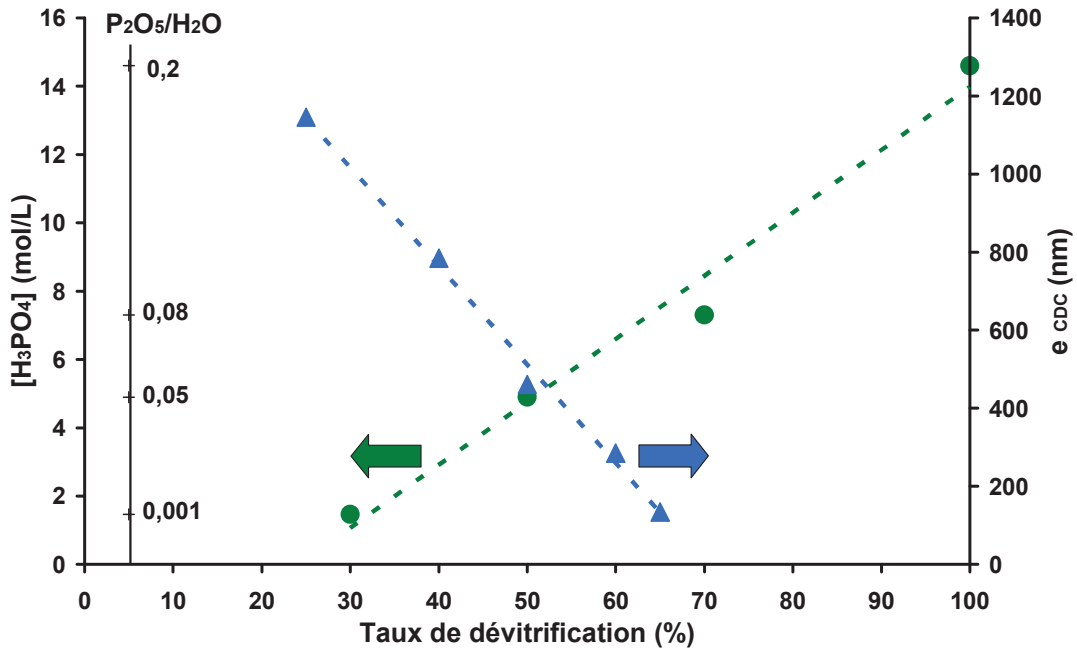


Figure II-66 : Evolution du taux de dévitrification de la couche de verre en fonction de l'épaisseur du CDC ou de la concentration en acide (débit d'acide, débit d'azote, temps ou température égaux par ailleurs).

La dévitrification de la couche de verre pourrait avoir un impact sur les mécanismes de transport des espèces réactives. C'est pourquoi une nouvelle énergie d'activation de 74 kJ.mol⁻¹ est calculée dans les conditions de dévitrification totale du cdv (Equation II-9). Elle était de 84 kJ.mol⁻¹ lorsque la cdv n'était que partiellement dévitrifiée. La microstructure de la cdv n'a pas d'influence sur le mécanisme de transformation des fibres. Il pourrait cependant jouer sur le comportement à l'oxydation des fibres CMCV (cf. III-3.c).

$$\text{Cdv totalement dévitrifiée : } e_{\text{transformation}} = 1100e^{\frac{-74000}{RT}} \quad \text{eq. II-9}$$

Cinétique de consommation du CDC (Carbone Dérivé d'un Carbure)

Le CDC voit son épaisseur diminuer au cours du traitement de phosphatation. Il disparaît même totalement à partir de 750°C. Lors de la conception du dispositif expérimental, une réaction d'oxydation du carbone par les vapeurs d'eau a été identifiée thermodynamiquement (formation de gaz à l'eau), produisant du CH₄ (< 400°C), ou du CO₂ (400-1200°C), CO (> 1200°C) avec du dihydrogène. Cette réaction est observée à partir de 750°C sur le graphite, et est envisagée dans le cas du CDC à plus basse température en raison de sa grande sensibilité aux espèces oxydantes (grande surface spécifique équivalente et désordre structural élevé) (Figure II-67). Une partie de la vapeur d'eau serait donc consommée durant son transport jusqu'aux fibres entraînant un défaut d'oxygène et un excès de phosphore atomique dans la zone réactionnelle.

La consommation du CDC, lors, du traitement de phosphatation, est linéaire avec le temps (Figure II-67.a). Pour un temps de traitement nul, une certaine épaisseur de CDC est tout de même consommée par la vapeur d'eau provenant de la première charge d'acide. La consommation du CDC dépend linéairement de son épaisseur initiale, ce qui s'interprète comme une oxydation dans le volume même du CDC et son effondrement progressif (Figure II-67.b).

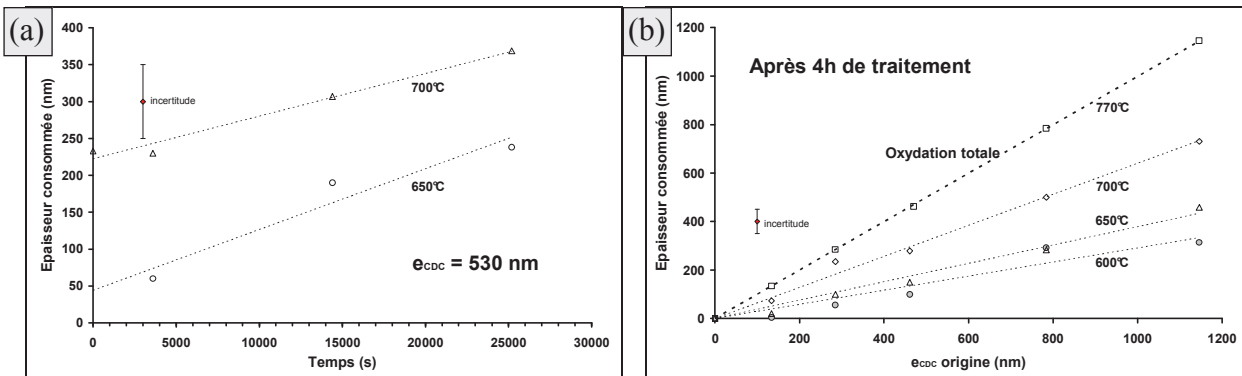


Figure II-67 : Cinétique d'oxydation du CDC lors de la phosphatation.

Dans la littérature, l'énergie d'activation de l'oxydation du graphite sous dioxygène est rapportée à 180 kJ.mol⁻¹ [Smi78] [Eto81] contre 200 kJ.mol⁻¹ sous vapeur d'eau [Eto81]. Ces mêmes énergies d'activation valent respectivement 100 et 75 kJ.mol⁻¹ (Tableau II-13 et Equation II-10) dans le cas du TS-CDC. Elle s'avère plus faible qu'attendu sous vapeur d'eau. Cela s'explique par la surface oxydée : dans le volume sous vapeur d'eau et en périphérie sous air. L'accès aux sites actifs les plus énergétiques est de cette manière facilité sous vapeur d'eau. Le rôle inhibiteur de l'oxydation joué par le phosphore ne peut être mis en évidence sur ces résultats.

$$e_{CDC.consommé} = 270e^{\frac{-75000}{RT}} \quad \text{eq. II-10}$$

Optimisation des paramètres

Il est possible, à partir des éléments précédents, de définir les paramètres de transformation CMCV idéaux pour les caractérisations, suivant les critères : épaisseurs du CDC, du dps, de la cdv et son taux de dévitrification. Afin d'avoir un bon contrôle des épaisseurs d'attaque et une dévitrification minimale, un excès d'oxygène dans le système est recherché pour limiter la quantité de phosphore atomique. Ceci est possible en se plaçant entre 650 et 750°C (700°C pour cette étude) : début de la réactivité de l'eau sans consommation excessive du CDC. Une autre possibilité aurait été de diminuer la concentration en acide. Des débits d'azote et d'acide ($14,6 \text{ mol.L}^{-1}$) de $4,2 \cdot 10^{-3}$ et $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ L.s}^{-1}$ respectivement sont choisis pour se placer dans des conditions connues et maîtrisées. Le temps de traitement dépend quant à lui du type de fibre : 3 heures dans le cas d'une TS par exemple.

Concernant l'épaisseur du CDC, un premier choix se base sur les travaux d'A. Delcamp qui révèle qu'une épaisseur de l'ordre de 300-400 nm permet d'obtenir un comportement mécanique optimal. A partir des données cinétiques de la figure II-67, l'épaisseur initiale du CDC doit être de l'ordre de 700 nm (Figure II-68.b). Des essais sont également envisagés avec des CDC de 300 nm donnant moins de 100 nm après transformation (Figure II-68.a) pour éviter la disparition du report de charge fibre/matrice après oxydation des phases carbonées. Cette oxydation fera l'objet d'un paragraphe au chapitre III.

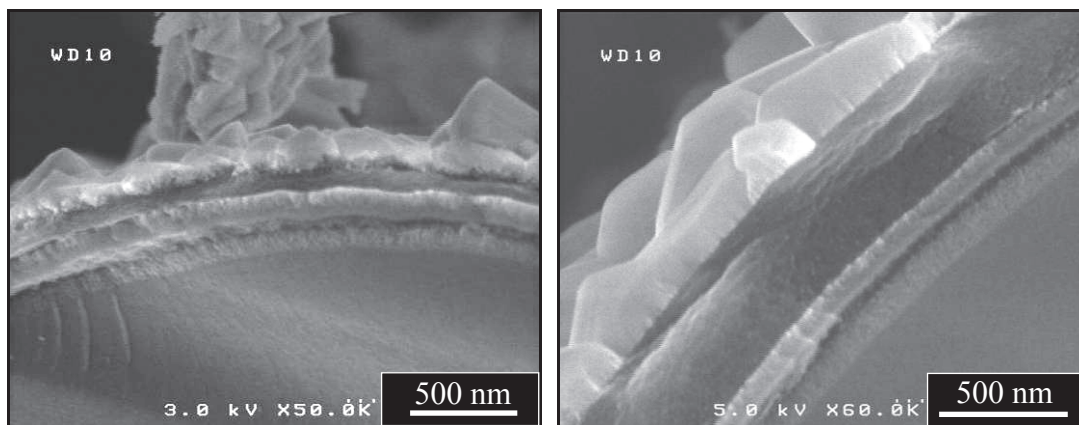


Figure II-68 : Exemple de fibre CMCV recherché pour les essais de fatigue statique.

Il est à noter que ce travail aurait pu être mené à partir de fibres revêtues d'un CDCp, et non d'un CDC. Des essais préliminaires montrent que des CMCV sont obtenues de la même manière. Le sodium, responsable de la cinétique d'oxydation très rapide du CDCp pourrait être piégé dans des phosphates de sodium lors de la seconde phosphatation [Dup89]. L'utilisation d'un CDCp multicouche, obtenue par lavage d'une MCV, permettrait même d'augmenter le nombre de couches de la CMCV, et donc d'améliorer le rôle d'interphase.

iii. Caractérisation microstructurale et physicochimique

Les commentaires précédents se sont basés sur l'hypothèse suivante : les phases formées par phosphatation de fibres brutes ou chlorées sont les mêmes (verre, cristaux, carbone). Ceci demande à être confirmé par MET, diffraction des rayons X ou EDX.

Caractérisation microstructurale

La diffraction des rayons X et des électrons ou l'imagerie MET haute résolution montrent à nouveau des distances interréticulaires identiques à celles du SiP_2O_7 cubique ou monoclinique. Ces cristaux sont localisés à la surface du CDC ou dans les couches cdv dévitrifiées (Figure II-69.a). Ici encore, la couche dps contient de petits cristaux à la base de cristaux plus gros. La cdv, lorsqu'elle n'est pas dévitrifiée, est amorphe en haute résolution. Dans les couches cc, des USB sont observées. Concernant le CDC, la diffraction électronique met en évidence une légère anisotropie, plus marquée sur la NL202 (Figure II-69.b). Elle est parfois visible au MEB (Figures II-61.c, II-63.d, f ou II-64.a) et est absente avant phosphatation. Cela signifie que le CDC se réorganise, probablement lors de son oxydation ménagée par la vapeur d'eau. Le caractère déviateur des fissures pourrait s'en voir nettement amélioré.

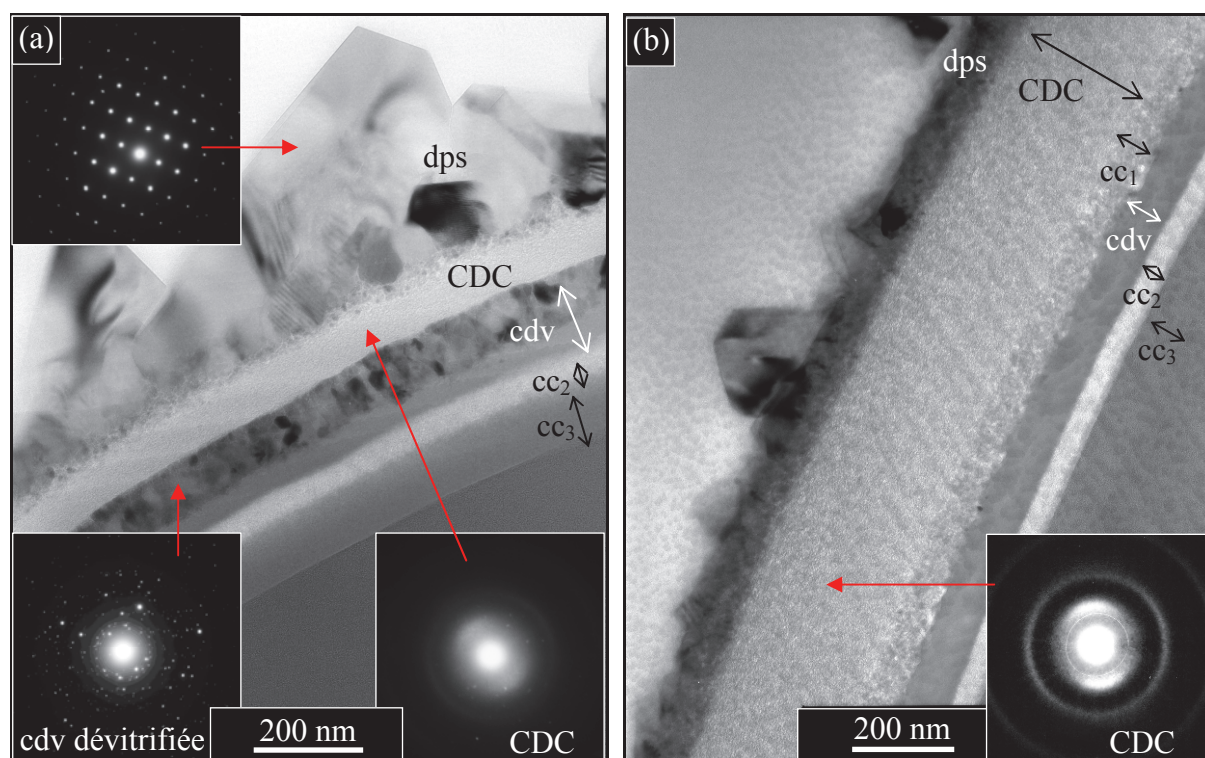


Figure II-69 : Cliché MET en fond clair d'une fibre TS (a) et NL202 (b) en CMCV.

Caractérisation chimique élémentaire

La caractérisation élémentaire est réalisée sur des lames TEM amincies par EDX. Seuls le phosphore, le silicium et l'oxygène sont détectés dans les cristaux de surface, ce qui montre qu'il s'agit ici encore du diphosphate de silicium (SiP_2O_7) de composition définie. Les coefficients de correction des taux élémentaires sont déterminés sur le cœur des fibres et les macrocristaux de surface. Un excès d'oxygène et de phosphore est trouvé sous le CDC (Figure II-70) ce qui montre que ces éléments ont été transportés à travers le CDC jusqu'à la fibre. Avec cette méthode, le taux d'oxygène des cristaux s'avère sous-estimé (Tableau II-15).

Le profil de concentration élémentaire permet de distinguer chacune des phases de la TS-CMCV (Figure II-70) : les couches cc sont riches en carbone tandis que la cdv est composée de silicium, d'oxygène et de phosphore. La dévitrification de la cdv s'identifie aisément par l'augmentation du taux de phosphore. D'après ce profil, la concentration molaire en P_2O_5 du verre est de 18 % (Tableau II-15) ce qui est supérieur aux 10% calculés précédemment en absence de CDC. Cette mesure est soumise à une forte incertitude sur des épaisseurs inférieures à 100 nm. En ce qui concerne les couches cc, la cc₃ contient une forte proportion de silicium et d'oxygène qui la rapproche du verre. Le CDC contient quant à lui les éléments phosphore, oxygène et silicium avec des compositions suggérant la présence de SiO_2 et de P_2O_5 .

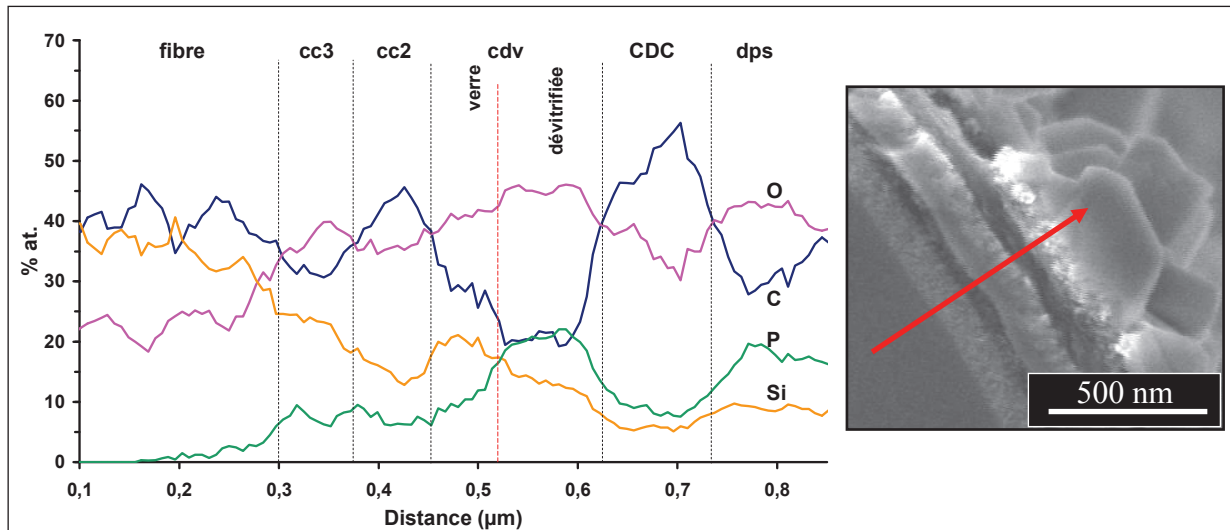


Figure II-70 : Profil de concentration élémentaire de la transformation CMCV d'une fibre TS.

couche	% at. Si	% at. P	% at. O	$\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$
cc3	23	6,8	39	-
cc2	13	6,2	35	-
cdv (v)	21	9,1	40	4,6
cdv (c)	12	22	46	1,1
CDC	5,7	7,7	32	-
dps	8,8	19	42	0,9

Tableau II-15 : Composition chimique élémentaire des couches d'une TSCMCV.

Caractérisation physique de la porosité

Durant l'étape de phosphatation le CDC est oxydé, ce qui nous a conduit à le caractériser plus finement afin de comprendre les phénomènes mis en jeu. Dans ce but, des fibres TS traitées au chlore à 525°C pendant 60 min (épaisseur de l'ordre de 1050 nm) et phosphatés à 600 (CMCV1) et 700°C (CMCV2) durant 4 h, ont été lavées dans un bain de soude puis caractérisées par adsorption d'azote à 77 K.

Les isothermes d'adsorptions obtenues montrent la présence des deux carbones poreux étudiés précédemment CDC et CDCp, avec une micro et une mésoporosité [Lac10] (Figure II-69.a). L'allure de l'isotherme suggère une grande dispersion des tailles de micropores, allant jusqu'aux mésopores, comportement retrouvé avec le CDC-NL207 par exemple.

Le diamètre moyen des mésopores de ces échantillons est d'environ 36 Å à 600 ou 700°C (Figure II-71-b), alors qu'il est de 33 et 37 Å pour les CDCp-TS correspondants (Figure II-59.b). Les tailles des micropores sont intermédiaires entre le CDC et le CDCp (Tableau II-16) et grossissent lorsque la température augmente (de 7,0 à 7,5 Å à 600 et 700°C respectivement). Un comportement opposé est observé sur le CDCp et rapporté sur le CDC dans littérature : les micropores décroissent lorsque la température de traitement augmente (CDCp : de 8,9 Å à 600°C contre 8,1 Å à 700°C).

L'oxydation ménagée des parois des pores, mise en évidence selon le taux d'oxygène des fibres précédemment, pourrait être responsable de la croissance des tailles des pores du CDC. En outre, ce CDC-TS n'a pas été désorbé, du chlore ou du sodium (venant du lavage à la soude) pourrait, par gêne stérique, augmenter la taille des pores. L'apparition de mésopores supplémentaires entre 20 et 30 Å (Figure II-71.b), absent du CDCp (Figure II-59.b) pourrait s'expliquer de la même manière. Enfin, Les paramètres C et l'énergie d'interaction du carbone en CMCV sont intermédiaires entre ceux du CDC-TS et du CDCp-TS (Tableau II-16).

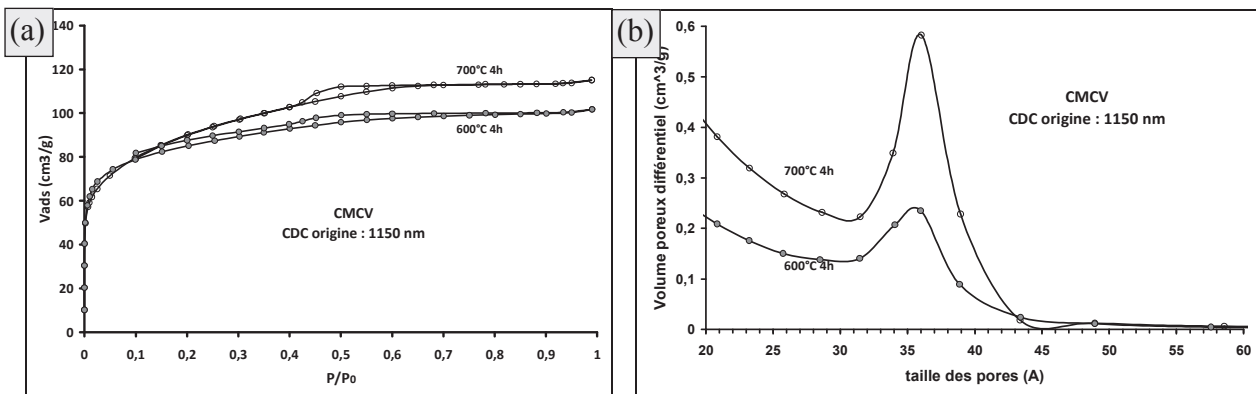


Figure II-71 : Isotherme d'adsorption d'azote à 77K (a) et distribution des tailles de pores par méthode BJH (b) de fibres TS-CMCV.

Fibre	T phosphatation (°C)	As eq. (m ² .g ⁻¹) BET	Vol μporeux (cm ³ .g ⁻¹) HK	Taille pores HK (Å)	Paramètre C	E ₁ (kJ.mol ⁻¹)
CMCV1	600	310	0,13	7,0	530	9,5
CMCV2	700	320	0,14	7,5	300	9,1
CDC-TS	-	885	0,37	6,4	820	9,8
CDCp-TS	600	95	0,04	8,9	160	8,8
CDCp-TS	700	380	0,17	8,1	180	8,8

Tableau II-16 : Synthèse de la caractérisation par adsorption d'azote à 77 K de fibres TS-CMCV lavée à la soude comparées au TS-CDC et au TS-CDCp.

Le CDCp, tout comme le CDC, sont des matériaux poreux qui pourraient être utilisés comme couche d'ancrage d'hétéroéléments en voie liquide d'après le procédé de L. Chen [Che03b]. Ces éléments seraient choisis pour former des phosphates plus stables thermiquement durant la phosphatation. L'avantage du CDCp par rapport au CDC est qu'il contient des méso ou macropores, plus facilement imprégnables par des solutions liquides. Cette technique a été testée sans succès sur un CDC-TS imprégné de solutions de sels ou d'alkoxydes de bore, d'aluminium, de titane, de zirconium, de lanthane ou de cérium [Lac10].

iv. Mécanisme réactionnel

D'après les éléments précédents, il est possible de proposer un mécanisme réactionnel pour expliquer l'obtention de la CMCV. Un certain nombre d'hypothèses sont ici reprises et commentées.

Diffusion des éléments

La CMCV met en évidence la diffusion des éléments à travers le CDC : la croissance du SiP₂O₇ en surface montre que le silicium diffuse depuis la fibre jusqu'à la surface, la présence d'une couche de verre montre quant à elle que P₂O₅ et H₂O diffusent de la surface jusqu'à la fibre. La diffusion du silicium pourrait s'effectuer à la surface des pores [Lee06] sous forme d'atomes, d'hydroxydes ou de sous-chlorures. La taille d'une molécule de P₄O₁₀ ne lui permet pas de diffuser à travers les pores du CDC, c'est pourquoi un mécanisme semblable à celui du silicium est supposé (la taille des cations Si⁴⁺ et P⁵⁺ est proche ce qui leur confère un comportement similaire). P₂O₅ et H₂O se réduisent au contact de la fibre, oxydant le silicium et une partie du phosphore, pour donner, après démixtion, les couches cdv et cc comme décrit précédemment (Figure II-72).

Les cinétiques de transformation des fibres, linéaires avec le temps, montrent une nouvelle fois que le mécanisme limitant dans les gammes d'épaisseur étudiées n'est pas diffusif. En revanche, le transport des espèces à travers le CDC, qui ne suit pas forcément une cinétique parabolique selon le temps, peut limiter la quantité de phosphore, d'oxygène et perturber le rapport P:O parvenant jusqu'à la fibre. En effet, les épaisseurs de transformation sont plus faibles en présence de CDC. Ce rôle de « membrane » joué par le CDC expliquerait la plus grande régularité des couches cdv et cc en comparaison des CPO⁻ ou CPO⁺ par exemple.

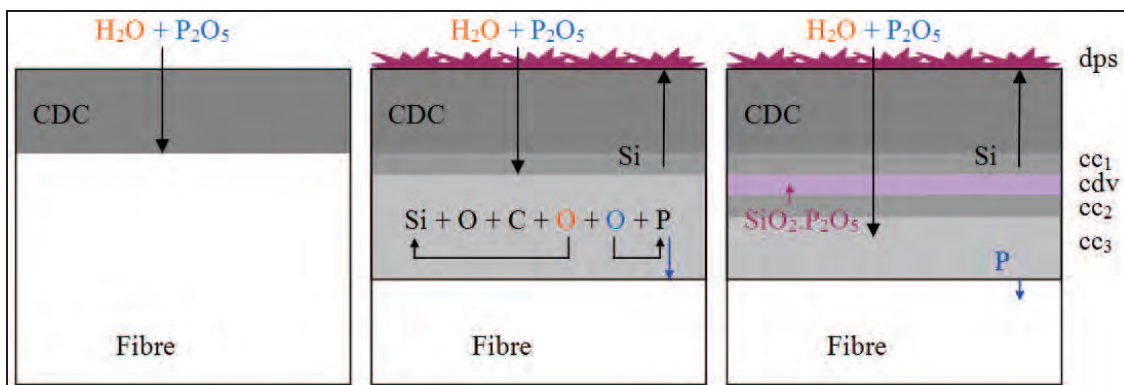


Figure II-72 : Schéma de la réaction de phosphatation d'une fibre préalablement chlorée.

Le mécanisme réactionnel de la phosphatation des fibres SiC précédemment proposé se base sur la diffusion des éléments par déstructuration de la phase oxycarbure de silicium par le phosphore. Les éléments peuvent ensuite diffuser à travers les couches cdv ou cc. Les observations MEB indiquent que la diffusion est plus rapide à travers les couches carbonées. En effet, en CMCV, la cdv est continue, ce qui signifie que les éléments doivent diffuser en son sein pour parvenir jusqu'au front d'avancée de la réaction. De fait, cette cdv n'est dévitrifiée que sur sa face externe (côté d'arrivée de P et O). En MCV en revanche, alors que les cdv ne sont pas continues mais séparées par des cc (Figure II-20.h), les deux faces des couches de verre se dévitrifient simultanément. Cela signifie qu'en MCV, le P_2O_5 peut contourner aisément le verre pour l'enrichir de part et d'autre en diffusant à travers les couches cc, tandis qu'en CMCV, seule une face est exposée à cet enrichissement.

Apparition d'une monocouche de verre

Dans les gammes d'épaisseurs et de paramètres expérimentaux étudiés, une seule couche de verre a été observée ce qui montre que le mécanisme de démixtion est perturbé. La première hypothèse serait que l'on se place en défaut d'oxygène comme dans le cas de la CPO. Sa consommation par le CDC ou un ralentissement provoqué par sa diffusion forcé à travers la cdv pourrait alors en être à l'origine. Cependant, le profil EDX montre une forte teneur en oxygène au niveau de la cc3 (Figure II-70). En outre, en imagerie MET fond claire, la cc3 et la cdv sont semblables (Figure II-69.a) et des cristaux y apparaissent même lorsque la cdv est totalement dévitrifiée (Figure II-64).

Les conditions sont donc regroupées pour qu'une seconde cdv se forme au niveau de la cc3, mais la démixtion ne se produit pas. Ceci vient probablement d'une concentration en P_2O_5 dans la silice impropre à la démixtion, fortement influencée par la viscosité du verre et donc par sa composition. Le profil EDX semble montrer un défaut de phosphore par rapport à la composition du verre. Le phosphore, ici obligé de diffuser dans la cdv, pourrait être consommé par la dévitrification de cette dernière. Ce phénomène est moins marqué en MCV car le phosphore diffuse préférentiellement dans les cc qui sont alors percolées.

Influence du CDC

Le CDC, en s'oxydant durant la phosphatation, consomme une partie de la vapeur d'eau et devrait placer la zone réactionnelle en défaut d'oxygène. Cet effet, même s'il est limité puisqu'une couche de verre se forme, se retrouve sur les cinétiques de transformation en fonction de l'épaisseur du CDC (Figure II-62.b) :

- Pour une épaisseur du CDC faible (< 300 nm), la consommation de l'oxygène est modérée, une partie du phosphore est oxydée et intégrée au verre ce qui ralentit la cinétique.
- Pour une épaisseur du CDC grande (> 500 nm), la consommation de l'oxygène augmente (Figure II-67.b) ainsi que la quantité de phosphore à l'état atomique : la cinétique de transformation croît.

En parallèle, la cinétique de transformation devrait diminuer lorsque l'épaisseur du CDC augmente par limitation du transport des espèces. Ce phénomène, pourtant présent, n'est pas dominant. L'augmentation de la cinétique d'attaque aux fortes épaisseurs de CDC semble plus prononcée à 650°C qu'à 600 ou 700°C (Figure II-62.b). A 700°C, la réactivité de l'eau pourrait être suffisamment élevée pour compenser la consommation de l'oxygène tandis qu'à 600°C, la réaction entre la vapeur d'eau et le CDC serait trop faible pour entraîner un défaut d'oxygène. A 650°C en revanche, le procédé serait intermédiaire : la température serait trop faible pour apporter un excès d'oxygène (CPO⁻ ou MCV) mais suffisamment élevée pour que la vapeur d'eau réagisse durant son transport à travers le CDC. Dans ces conditions, le système réactionnel serait en défaut d'oxygène, d'où une cinétique de transformation plus élevée.

L'impact d'une forte épaisseur de CDC se retrouve également sur l'énergie d'activation de la transformation puisqu'elle passe, d'une TS à une TS chlorée sur 530 nm, de 110 à 84 kJ.mol⁻¹. Cela dénote une perturbation dans le mécanisme réactionnel, probablement explicable par la plus grande quantité de phosphore atomique résultant de la consommation de la vapeur d'eau.

b) Oxydation + phosphatation

Le traitement d'oxydation suivi d'une phosphatation, qui revient à étudier le comportement de la silice en atmosphère phosphatante, est à présent revu. D'après les données bibliographiques, un phénomène de masquage temporaire devrait se produire : le pentoxyde de phosphore formerait directement du SiP_2O_7 et ne serait plus réduit tant que de la silice subsisterait. Ce traitement a fait l'objet d'un travail moins complet que la chloration suivie d'une phosphatation car il n'a pas été envisagé en tant qu'interphase. Dans le cas où le phosphore au sein d'une silice augmenterait son organisation (ralentirait la diffusion de l'oxygène) aux températures intermédiaires, point revu dans le chapitre suivant, un tel revêtement présenterait un bon potentiel : le phosphore étant intégralement piégé dans la silice, il ne diffuserait pas au sein des fibres risquant de dégrader leurs propriétés mécaniques. Il s'agirait dans ce cas d'une simple barrière environnementale, et non d'une interphase.

Des fils TS ont, pour cette étude, été oxydés à 600°C (régime cinétique d'oxydation linéaire avec le temps) sur différentes épaisseurs. Cette étude n'a pas été reproduite sur une silice formée en régime parabolique, l'objectif n'étant pas de la caractériser. Les traitements de phosphatation se sont déroulés à des débits d'azote et en acide de $1,4 \cdot 10^{-3}$ et $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ à $14,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivement.

5 épaisseurs d'oxyde (e_{SiO_2}) ont été étudiées : 60, 150, 330, 675 et 900 nm. Les observations microscopiques révèlent que l'épaisseur de silice transformée (e_{transf}) est constante quelle que soit son épaisseur initiale. Trois cas peuvent être rencontrés :

- le masquage est bien efficace ($e_{\text{SiO}_2} > e_{\text{transf}}$), il n'y a pas de diffusion de phosphore dans la fibre et une couche d'oxyde demeure sous les silicophosphates (Figure II-73.a)
- le masquage est juste efficace ($e_{\text{SiO}_2} = e_{\text{transf}}$), il n'y a pas de transformation de la fibre et l'oxyde a totalement été transformé (Figure II-73.b).
- le masquage n'est plus efficace ($e_{\text{SiO}_2} < e_{\text{transf}}$), la silice est totalement transformée et le phosphore est parvenu à diffuser dans la fibre (Figure II-73.c)

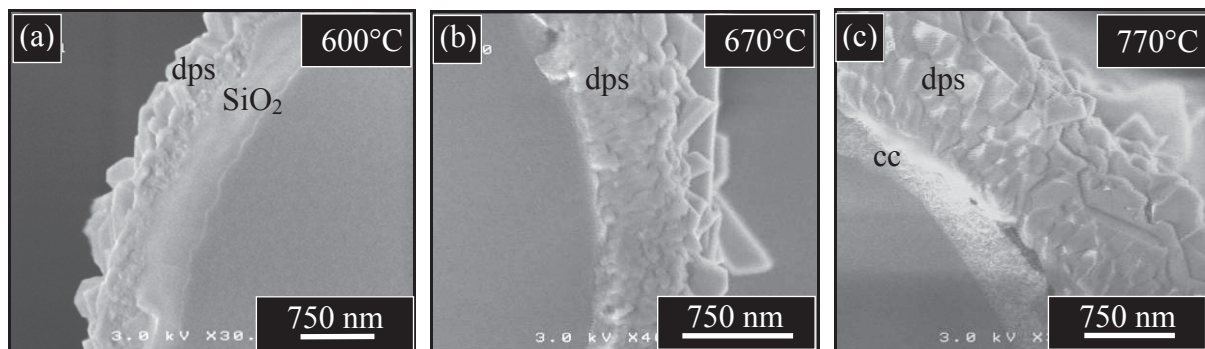


Figure II-73 : Morphologies en section de fibres TS oxydées sur 675 nm et phosphatées 4h à différentes températures (a) masquage efficace, (b) épaisseur limite de masquage, (c) masquage insuffisant.

Les études de phosphatation réalisées sur les fibres TS oxydées dans le cadre de notre étude ont conduit à une transformation de la silice en diphosphate de silicium de manière parabolique en fonction du temps. Ce résultat était attendu car, d'après la littérature, la diffusion du P_2O_5 à travers la silice est le mécanisme limitant du masquage. Ces travaux ont été reproduits à 5 températures différentes, l'épaisseur de transformation de la silice suit une loi exponentielle avec une énergie d'activation de $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure II-74.a). Ce résultat est en accord avec les 140 ou $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ calculés dans la littérature [Sah59] [Gho75a]. A partir des données cinétiques de phosphatation des fibres et de la silice, il est possible d'estimer l'épaisseur de l'oxyde suffisante pour que le masquage soit efficace, selon le temps ou la température de phosphatation (Figure II-73.b).

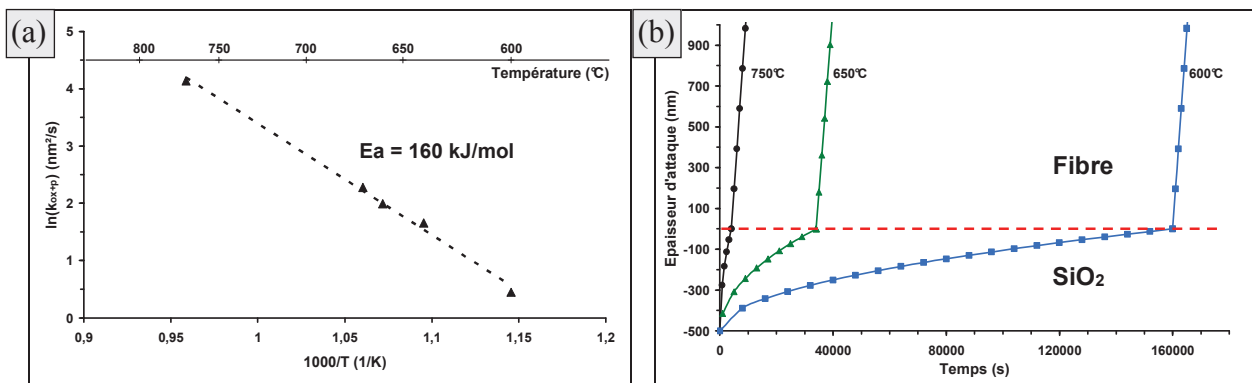


Figure II-74 : Diagramme d'Arrhenius de la phosphatation de la silice formée à 600°C (a) et évolution théorique de l'épaisseur de transformation de fibres TS oxydées sur 500 nm (b).

Conclusions

Cette partie a présenté deux couplages de traitement des fibres SiC : chloration + phosphatation et oxydation + phosphatation. La phosphatation des fibres, qu'elles soient recouverte d'un CDC (CMCV) ou non, présente trois phases : carbone ex-fibre (cc), verre silicophosphaté (cdv) et cristaux de SiP_2O_7 (dps). Ceci signifie que le CDC n'empêche pas le transport des espèces durant la phosphatation. Les études cinétiques montrent qu'il ralentit tout de même le transport (rôle de membrane), sans modifier le régime linéaire avec le temps, et qu'il consomme une partie de l'oxygène en réagissant avec la vapeur d'eau (apparition d'une anisotropie du CDC). Une transformation homogène des fibres est obtenue en présence du CDC et pourrait donner de meilleurs résultats d'un point de vue mécanique ou chimique.

La phosphatation des fibres oxydées revient, quant à elle, à l'étude du masquage par la silice. Cette silice est progressivement transformée en diphosphate de silicium jusqu'à sa transformation totale, selon un régime cinétique parabolique représentant la diffusion du P_2O_5 à travers une couche de SiO_2 . Les données cinétiques permettent de prédire l'épaisseur nécessaire à la protection des fibres de SiC. Ce revêtement pourrait être envisagé comme barrière environnementale, s'il s'avérait que les silicophosphates ralentissent la diffusion de l'oxygène aux températures intermédiaires

5. Comparaison des traitements et des fibres

Les trois premières parties de ce chapitre ont chacune présenté un traitement de transformation de la surface des fibres : par oxydation, phosphatation ou chloration. Les données cinétiques calculées pour chacun de ces traitements n'ont volontairement pas encore été exploitées afin de réaliser cette démarche en guise de synthèse du chapitre.

a) Comparaison des traitements

Les trois traitements de transformation obéissent à un régime cinétique linéaire avec le temps dans les conditions expérimentales choisies (temps, température). Ils sont ainsi pilotés par les réactions chimiques avec le substrat (régime réactif) et dépendent directement de sa stabilité.

Ce travail de synthèse se base sur les énergies d'activation des différents traitements données aux tableaux II-2, II-5 et II-10 et résumées au tableau II-17. Ces énergies indiquent l'évolution des constantes cinétiques avec la température, et non la sensibilité d'une fibre vis-à-vis d'un environnement à une température donnée. Elles dépendent directement de la nature et des propriétés physicochimiques ou microstructurales du matériau testé, ce qui motive leurs études.

	Oxydation	Phosphatation	Chloration
NL101	66	130	130
NL102	55	120	110
NL207	140	130	130
Hi-Ni	130	250	280
Hi-Ni-S	120	n.c.	320
TS	110	110	110
TS11	120	n.c.	110
Lox-M	150	140	150
Lox-E	110	120	260
ZMI	220	220	210
ZM	110	240	240
ZE	120	340	340
AM	96	170	160

Tableau II-17 : Energies d'activation des traitements de transformation des fibres.

Les énergies d'activation calculées en chloration et en phosphatation sont proches voire identiques. Cette observation se vérifie sur chacune des fibres étudiées et sur une vaste gamme d'énergies, allant de 100 à 350 kJ.mol⁻¹. La Hi-Ni-S, la TS11 (qui n'a pas été étudiée en phosphatation mais devrait se rapprocher de la TS) et la Lox-E sont des exceptions. Les fibres de seconde génération ont une énergie d'activation de chloration ou de phosphatation (hormis Lox-E) supérieure à 250 kJ.mol⁻¹, tandis que celles des fibres de première génération sont comprises entre 100 et 250 kJ.mol⁻¹. Ces dernières ont un fort taux d'oxygène ce qui pourrait expliquer ces faibles énergies.

Concernant l'oxydation des fibres (en régime linéaire) les résultats sont plus contrastés. Seul 5 des 12 fibres présentent des énergies d'activation semblables quel que soit le traitement. Elles sont ainsi séparées en deux familles :

- famille OCPI pour Oxydation Chloration Phosphatation Identiques (NL207, TS, TS11, Lox-M, ZMI)
- famille OCPD pour Oxydation Chloration Phosphatation Différentes (NL101, NL102, Hi-Ni, ZM, ZE, AM).

Dans le cas de la Hi-Ni-S, les attaques chimiques sont localisées aux joints de grains, il est ainsi difficile de mesurer précisément une cinétique d'attaque et donc une énergie d'activation. La Lox-E ne peut, à ce stade, être classée dans l'une ou l'autre de ces familles car les énergies d'activation de chloration et de phosphatation sont différentes. La famille ocpd se caractérise par des énergies d'oxydation deux fois plus faibles que celles de la chloration ou de la phosphatation. La distinction entre ces familles ne semble ni reliée à la composition ni à la microstructure.

Les similitudes de ces énergies tendent à montrer qu'elles sont intrinsèques au type de fibre, que ce soit vis-à-vis de la chloration, de la phosphatation ou de l'oxydation dans certain cas (famille OCPI). Un paramètre « réactivité chimique » des fibres, indépendant du traitement utilisé, peut de cette manière être défini. Ces résultats s'avèrent d'une grande importance, puisqu'il serait possible, à partir des données cinétiques en régime linéaire d'une fibre (en chloration par exemple), de prédire l'énergie d'activation d'un autre traitement. Partant de cette valeur, une seule constante cinétique, à une température donnée, donnerait accès à toutes les autres.

b) Comparaison des fibres

Les corrélations pouvant exister entre le paramètre réactivité, défini par l'énergie d'activation intrinsèque d'une fibre, et sa microstructure ou sa composition chimique sont à présent revues. La démarche employée est de représenter l'énergie d'activation de chacun des traitements en fonction du taux d'oxygène (Figure II-75), lui-même corrélé linéairement à la taille des grains de SiC ou au module de Young (Figure I-13 page 21).

Sur les figures II-75.a et II-75.b, une relation de linéarité semble relier les énergies d'activation de la chloration ou de la phosphatation des fibres ZMI, ZM, ZE et AM au taux d'oxygène. La Hi-Ni n'appartient pas à cette droite, car dépourvue d'éléments de dopage. Dans le cas de la chloration, la Lox-E est également alignée sur cette droite, alors que cette fibre est dopée au titane. Elle devrait, selon toute logique, appartenir à la courbe en puissance corrélant bien les fibres sans hétéroéléments ou dopées au titane.

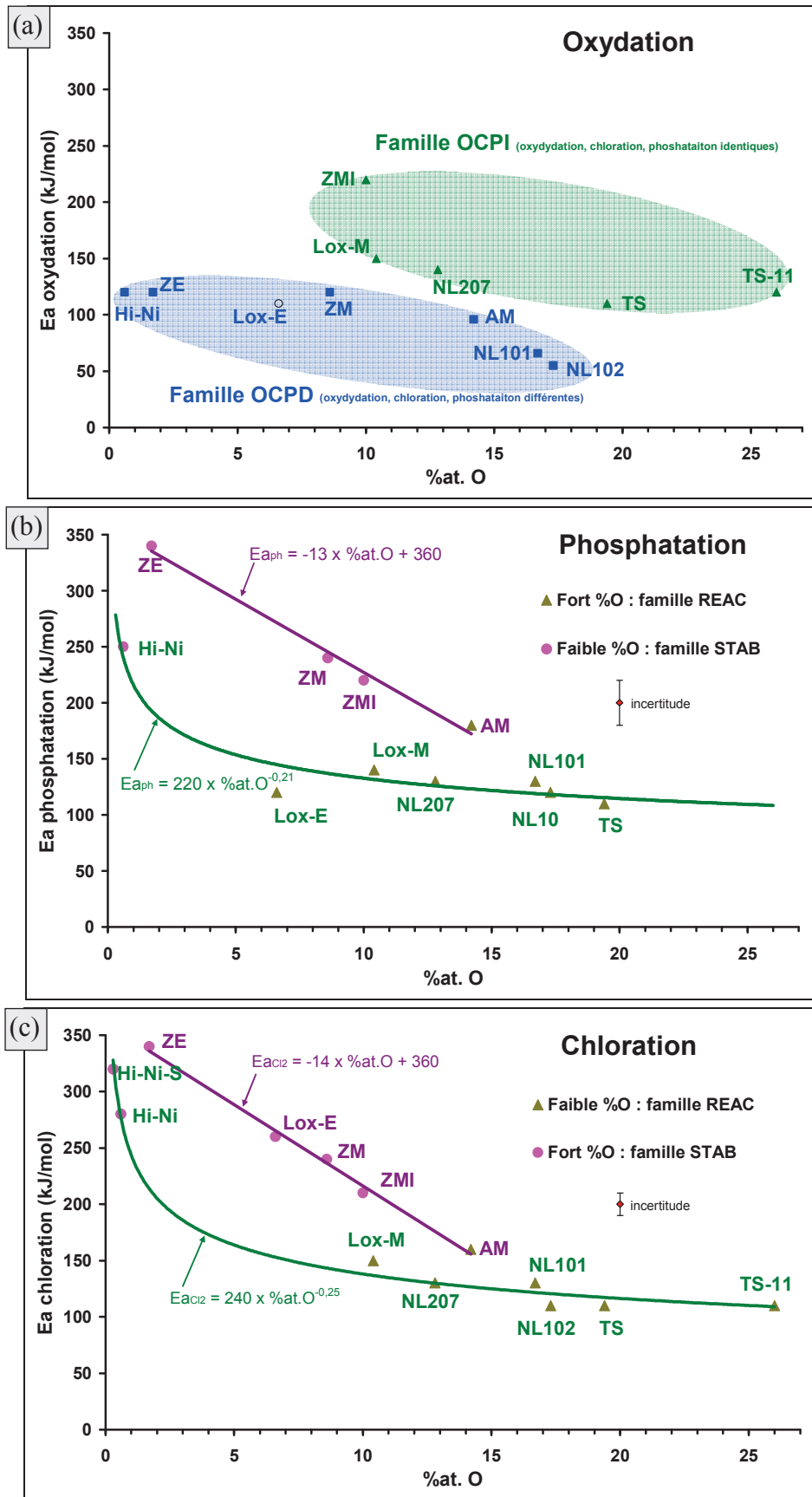


Figure II-75 : Évolution de la réactivité des fibres (énergie d'activation), caractérisée par oxydation (a) phosphatation (b) ou chloration (c), en fonction du taux d'oxygène.

En ce qui concerne l'oxydation et les familles OCPD et OCPI, il ne semble pas y avoir de corrélation entre le taux d'oxygène et l'énergie d'activation. En revanche, les points de chaque famille sont regroupés ce qui montre une certaine cohérence dans les valeurs qu'elles rassemblent (Figure II-75.a). Dans le cas des traitements de chloration et de phosphatation, les fibres peuvent être séparées en deux familles suivant le critère du taux d'oxygène ou de la nature des éléments métalliques (Figure II-74.b-c) :

- REAC pour réactive, regroupant les fibres NL101, NL102, NL207, TS, TS11, Lox-M et « AM » avec un fort taux d'oxygène et contenant du titane, de l'aluminium ou aucun hétéroélément
- STAB pour stable, regroupant les fibres Hi-Ni, Hi-Ni-S, « Lox-E », ZMI, ZM et ZE, avec un faible taux d'oxygène ou dopées au zirconium.

Les fibres Lox-E et AM, pourraient, d'après la figure II-75.b être classées différemment, c'est pourquoi leur appartenance à une famille ne constitue qu'une hypothèse. Les énergies d'activation des fibres REAC sont comprises entre 110 et 170 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ou 110 et 150 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en y ôtant la AM) et semblent peu dépendre du taux d'oxygène. En considérant une phase d'oxycarbure de silicium de composition chimique constante (composé défini [Puy12]) sans action du titane ou de « l'aluminium », cela impliquerait que la réactivité chimique serait directement pilotée par la phase Si-C-O. L'énergie d'activation calculée serait alors celle nécessaire à la rupture des liaisons chimiques de cette phase.

Les fibres de la famille STAB ont en revanche des énergies d'activation fortement dépendantes du taux d'oxygène et comprises entre 210 et 340 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette famille regroupe les fibres dopées au zirconium, ce qui montre que cet élément a un effet stabilisateur bien qu'en quantité très faible (<1% at.). La famille STAB correspond donc aux fibres dans lesquelles la phase Si-C-O est absente (Hi-Ni, Hi-Ni-S, ZE), présente en faible quantité (Lox-E) ou encore stabilisée (ZM, ZMI) par le zirconium (voire l'aluminium AM). Le Si-C-O ne pilote pas, dans ce cas, la réactivité chimique des fibres. Sachant que ces énergies d'activation dépendent fortement du taux d'oxygène, et par voie de conséquence de la taille des grains de SiC, il serait possible que la réactivité du carbure de silicium soit ici mesurée, avec une contribution des hétéroéléments.

Il est important de noter, à ce niveau, que les fibres dopées au titane, bien qu'ayant des énergies d'activation proches des fibres sans éléments de dopage, ont des constantes cinétiques de chloration ou d'oxydation plus élevées. Ceci semble montrer un effet catalyseur du titane invisible à partir des énergies d'activation. Dans le cas de la phosphatation, l'effet inverse est observé : les constantes cinétiques sont plus faibles en présence de titane qu'en absence d'hétéroélément.

Le cas de la fibre Lox-E (présentant des énergies d'activation de phosphatation et de chloration différentes) peut à présent être commenté. La figure II-75.c montre que la Lox-E appartient plutôt à la famille OCPD, tout comme les ZM, ZE ou AM par exemple. Sachant que les fibres de cette famille ont des énergies d'oxydation 2 fois plus faibles que le paramètre réactivité, ce dernier devrait être de l'ordre de 220 kJ.mol^{-1} , ce qui est proche du résultat observé lors de la chloration : 260 kJ.mol^{-1} . La phosphatation de cette fibre serait ainsi perturbée. En effet, les analyses morphologiques de la Lox-E phosphatée révèlent que la couche dps croît anormalement et de manière colonnaire (Figure II-76). Ce comportement n'est retrouvé sur aucune autre fibre.

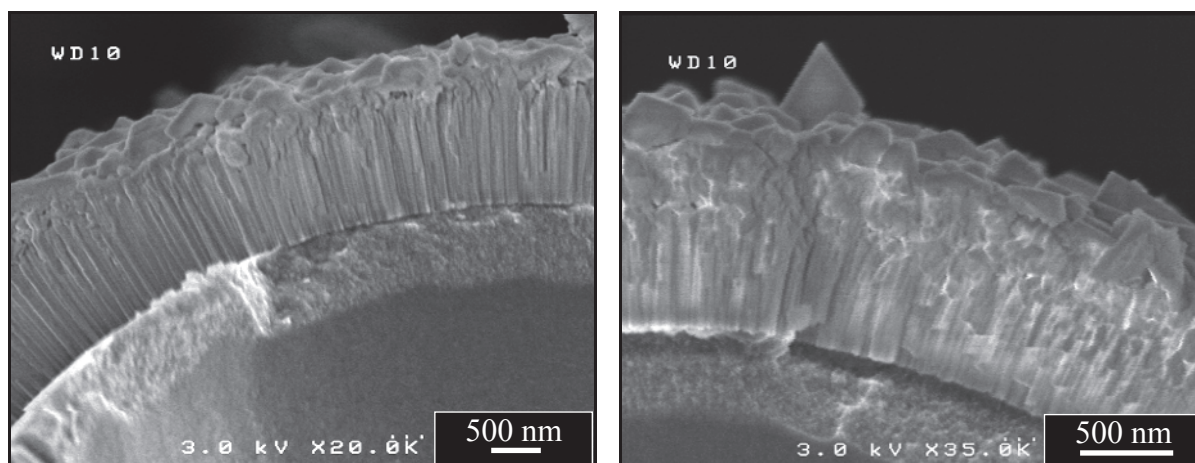


Figure II-76 : Surface d'une fibre Lox-E-CPO.

En résumé, les énergies d'activation de la chloration correspondent toutes au paramètre réactivité, tandis qu'il existe des exceptions en phosphatation (Lox-E) ou en oxydation (famille OCPD). Le traitement d'halogénéation apparaît donc comme le plus fiable pour caractériser la réactivité d'une fibre. Les valeurs du paramètre réactivité sont regroupées au tableau II-18. Il est possible de l'estimer à 320 kJ.mol^{-1} sur la fibre Hi-Ni-S à partir de sa chloration.

fibre	NL101	NL102	NL207	Hi-Ni	TS	TS11	Lox-M	Lox-E	ZMI	ZM	ZE	AM
Paramètre réactivité (kJ.mol^{-1})	130	110	130	270	110	110	150	260	210	240	340	170

Tableau II-18 : Valeurs du paramètre réactivité des fibres déterminé à partir des cinétiques de transformation.

Conclusions

Ces résultats montrent que les énergies d'activation de transformation sont des paramètres intrinsèques aux fibres (hormis oxydation des OCPD et phosphatation de la Lox-E). Elles définissent le paramètre réactivité qui permet d'explicitier l'influence qu'ont les éléments métalliques sur les fibres, ce qui n'était jusqu'alors peu ou pas pris en compte. Par exemple, le zirconium stabilise de manière notable les fibres tandis que le titane n'a pas d'influence.

Deux familles sont définies en comparant les énergies d'activation au taux d'oxygène : i) REAC regroupant les fibres à fort taux d'oxygène dont la réactivité est pilotée par la phase Si-C-O, ii) STAB regroupant les fibres à faible taux d'oxygène ou dopées au zirconium dont la réactivité est pilotée par les grains de SiC. L'effet déstabilisateur induit par un fort taux d'oxygène peut être facilement compensé par l'utilisation de zirconium, ce qui ouvre de nouvelles perspectives.

Ces données si elles étaient étendues à tous les types d'éléments de dopage ou à leur taux (non pris en compte jusqu'alors), permettraient de prédire la stabilité chimique de n'importe quelle fibre, connaissant sa composition chimique et la nature de son élément de dopage. Dans la perspective du développement de nouvelles fibres SiC, le choix optimum pourrait se baser sur ce type travaux. L'aluminium ou le zinc, stabilisateurs de la silice au même titre que le zirconium, pourraient être étudiés prioritairement. Le couplage zirconium-titane serait également envisageable d'après les données bibliographiques issues des verres de silice [Tau05].

Conclusions du chapitre

Cette étude a permis d'étudier trois voies de transformation de la surface des fibres SiC. Il s'agit bien ici de transformer les fibres, et non de déposer une couche à leur surface. Cette transformation dépend fortement de leurs propriétés chimiques, microstructurales ou même mécaniques. Ces traitements sont l'oxydation, la phosphatation ou la chloration. Pour chacun d'entre eux, une étude cinétique complète a été menée, suivie d'une caractérisation physicochimique des phases formées en réponse à une interrogation sur un phénomène précis ou sur son utilisation en tant qu'interphase.

L'oxydation des fibres a été étudiée entre 450 et 1050°C. Deux régimes cinétiques distincts ont été mis en évidence : i) à haute température l'oxydation suit une loi paralinéaire, le transport de l'oxygène est l'étape limitante et ii) à basse température l'oxydation suit un régime linéaire avec le temps, la passivation de la silice n'est plus limitante. La température de transition linéaire-parabolique varie d'une fibre à une autre et pourrait s'expliquer par la présence d'hydrogène (sous forme de groupes hydroxyles) déstabilisateur à basse température.

La phosphatation des fibres correspond à une action conjuguée de la vapeur d'eau et du pentoxyde de phosphore aux températures supérieures à 580°C. Le montage expérimental, permettant ce traitement, a été imaginé et conçu durant ces travaux. Il s'agit d'injecter de l'acide phosphorique dans un four vertical contenant les échantillons, ce qui a fait l'objet d'une étude paramétrique complète sur 5 niveaux. 3 types de transformation ont été répertoriés suivant les paramètres expérimentaux (CPO⁻, CPO⁺ et MCV). Ils mettent tous en évidence la transformation de la surface des fibres en couches riches en carbone (cc) et en silicophosphates (vitrifiés (cdv) ou cristallisés en SiP₂O₇ (dps)). La MCV est la plus atypique puisqu'elle consiste en une succession de couches de verre silicophosphaté et de carbone. Les deux autres transformations présentent simplement une couche de carbone (CPO⁻ et CPO⁺) surmontée de verre ou de cristaux. Les silicophosphates cristallisés sont en revanche instables aux températures supérieures à 800°C.

Deux voies de transformation des fibres en carbone poreux ont ensuite été étudiées : la chloration, ou la phosphatation suivie d'un bain d'hydroxyde de sodium. Ce premier carbone (CDC) est microporeux (pores entre 6 et 8 Å) et sensible à l'oxydation. Le second (CDCp) est micro (7-9 Å) et mésoporeux (24 et 37 Å) et s'avère encore moins stable vis-à-vis de l'oxydation que le CDC. Il peut prendre la forme de couches concentriques de carbone poreux suivant l'état de la surface après phosphatation. La cinétique de chloration des fibres suit un régime cinétique linéaire avec le temps, tout comme l'oxydation basse température et la phosphatation.

La dernière démarche expérimentale a été de réaliser deux traitements réactifs successifs, parmi les trois étudiés : chloration + phosphatation et oxydation + phosphatation. Pour le premier couplage, aux phases de verre silicophosphaté (cdv), diphosphate de silicium (dps) ou carbone (cc), s'ajoute le carbone microporeux issu de la chloration. L'homogénéité des différentes couches est ici améliorée par le rôle de membrane joué par le CDC. Une étude paramétrique a ici aussi été réalisée en vue d'optimiser les paramètres expérimentaux et l'épaisseur du CDC d'origine. Le traitement de phosphatation des fibres préalablement oxydées revient quant à lui à étudier le masquage à la diffusion du phosphore dans les fibres. Une étude cinétique a été menée sur ce phénomène. Un tel revêtement pourrait constituer une barrière environnementale intéressante mais n'a pas ici été approfondi.

Fort de toutes ces données cinétiques sur un grand nombre de fibres différentes (12-15), la réactivité chimique a pu être étudiée. La comparaison des énergies d'activation des trois traitements (en régime linéaire avec le temps), montre de grandes similarités et pourraient représenter une propriété intrinsèque des fibres : paramètre réactivité chimique. Ce paramètre est corrélé aux autres propriétés chimiques ou microstructurales des fibres, ainsi qu'à la nature des éléments de dopage. Il s'avère que le zirconium, et l'aluminium dans une moindre mesure, permettent de stabiliser les fibres. Le titane n'a en revanche pas d'effet significatif et s'apparente aux fibres sans hétéroéléments. D'un point de vue cinétique, le zirconium et le titane ont des effets antagonistes, le premier ralentit les cinétiques tandis que le second les accélère en chloration et en oxydation. Pour un même élément de dopage, la stabilité des fibres se distingue par le taux d'oxygène où les propriétés qui lui sont corrélées telles que la taille des grains de SiC ou le module de Young.

En résumé, la réactivité chimique de toutes les fibres SiC disponibles, soit plus d'une dizaine, à été étudiée vis-à-vis de différentes atmosphères agressives. Les études cinétiques de ces réactions chimiques permettent de remonter à une propriété intrinsèque : l'énergie d'activation. Ce paramètre global prend en compte leur microstructure et leur composition mais aussi la nature des éléments de dopage. Cet outil de caractérisation devrait s'avérer utile pour interpréter tous les mécanismes chimiques des fibres SiC tels que l'endommagement en fatigue statique, étudiée dans le prochain chapitre, par exemple.

Chapitre III.

Comportement en fatigue statique

1.	Etude de la durée de vie aux températures intermédiaires	178
a)	Procédures expérimentales d'essais mécaniques et de fatigue statique	178
b)	Caractérisation mécanique des fils à température ambiante	182
c)	Procédures d'essais	184
d)	Tenue des fils en conditions de fatigue statique.....	189
e)	Dispersion des essais de fatigue statique.....	198
2.	Mécanisme d'endommagement lent.....	208
a)	Mécanisme d'endommagement sur monofilament	208
b)	Mécanisme d'endommagement des fils	222
c)	Corrélation fatigue statique-oxydation-propriétés des fibres	229
d)	Prévision de la durée de vie d'autres fibres.....	236
3.	Amélioration de la durée de vie	241
a)	Démarche utilisée pour étudier l'amélioration	241
b)	Propriétés mécaniques des fibres et des fils traités	243
c)	Oxydation des fibres traitées	245
d)	Durée de vie des fils traités	252
e)	Echelle Composite.....	257
	Conclusions du chapitre	261

Introduction

Le premier objectif de ce dernier chapitre est d'étudier le comportement des fils en conditions de fatigue statique sous air aux températures intermédiaires. Les fils NL207, TS, TS11, Lox-M et ZMI sont ici étudiés selon deux procédures, l'une basée sur le balayage des conditions, l'autre sur la caractérisation de la dispersion. Ces données permettent de prédire la durée de vie de fils quelles que soient les conditions et d'identifier les fibres utilisables en aéronautique. A ces résultats sont intégrés ceux de W. Gauthier sur les fibres Hi-Ni et Hi-Ni-S [Gau06] afin d'identifier les mécanismes d'endommagement soit en caractérisant mécaniquement des monofilaments oxydés, soit en établissant des corrélations entre endommagement et propriétés des fibres, sur base des résultats du précédent chapitre.

Afin de ne pas être restreint dans le choix du renfort pour les composites, le second objectif de ce chapitre est d'augmenter la durée de vie des fils les plus sensibles, afin que leur durée de vie dépasse l'objectif fixé : 100 000 h à 450°C et 400 MPa. Le traitement de phosphatation, présenté au chapitre II, est ici envisagé. L'impact du substrat, du type de transformation ou de la température d'essais sont autant d'études à réaliser, tant d'un point de vue mécanique qu'en tenue à l'oxydation ou en fatigue statique.

Il est important, en introduction, de commenter l'objectif aéronautique. Il s'agit de rapporter la durée de vie désirée du matériau composite à celle des fils le constituant. L'endommagement d'un fil est soumis i) au mécanisme d'endommagement intrinsèque caractérisé à l'échelle de la fibre et ii) à l'effet structure (extrinsèque) qui prend en compte l'arrangement des fibres au sein d'un fil ou des fils au sein d'un composite, leurs interactions, la distribution des contraintes etc.... Le changement d'échelle du fil au composite revient à modéliser cet effet structure, ce qui n'est pas trivial. Cet aspect est donc négligé pour ces travaux : la durée de vie d'un CMC, selon le renfort utilisé, sera un résultat qualitatif et non quantitatif dans ces travaux. L'effet protecteur de la matrice devrait conduire à une sous estimation des durées de vie.

1. Etude de la durée de vie aux températures intermédiaires

Cette première partie présente les procédures mises en place pour mesurer la durée de vie des fils de manière statistique et les résultats qui en sont tirés. Ces procédures se basent sur une caractérisation complète et systématique des fibres et des fils utilisés à température ambiante, ainsi que sur un grand nombre d'essais de fatigue statique à température intermédiaire sous air.

a) Procédures expérimentales d'essais mécaniques et de fatigue statique

La procédure de traction des fibres et l'exploitation des résultats sont décrites à l'Annexe A-3. Cette partie s'intéresse plus particulièrement aux fils contenant 500, 800 ou 1600 fibres. Chaque fil caractérisé (composé d'un type de fibre) est issu du même lot. Ils sont disponibles sous forme de strates tissées (tissage toile : ZMI, Satin 5 : TS, TS11, Lox-M ou Guipex 3D : 2 lots de NL207) ou de bobines (brut d'élaboration pour les 10 autres fibres). L'extraction des fils à partir des strates ajoute une étape de manipulation en plus de celle du tissage ce qui peut les endommager. Ils peuvent être testés à l'état ensimé ou désensimé, l'ensimage étant une fine couche de polymère (polyvinyle alcool : Nicalon, polyvinyle acétate : Tyranno) déposée avant le bobinage pour protéger les fibres durant le transport. Il est éliminé par une pyrolyse de 10 minutes sous air à 650°C suivie d'un bain dans de l'acide fluorhydrique (HF) à 10% vol. pendant 4 minutes [Del08]. Les fils ensimés sont plus rigides, ce qui facilite leur manipulation ; cela est mis en évidence sur la ZMI dans ce chapitre.

i. Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de traction et de fatigue statique sur fils sont préparées de la même manière dans un souci de cohérence. Une configuration mors chaud est utilisée et comprend au total 10 étapes, dont 7 impliquant une manipulation directe des 25 mm de jauge. La succession des étapes se résume ainsi (procédure MD06-0712) :

- extraction de fils de 30 cm de longueur d'une strate ou d'une bobine
- pesée des fils (calcul de la section) à l'aide d'une balance de précision
- disposition des fils dans les talons alumine sur le gabarit de collage (Figure III-1.b)
- choix de la zone utile à tester (déplacement du fil)
- application d'une tension aux fils et maintien par du ruban adhésif
- application d'un point de Loctite® sur les extrémités du fil (le ruban adhésif étant retiré)
- dépôt de résine fugitive (PMMA dissout dans de l'acétone) sur la zone utile (25 mm)
- dépôt de colle structurale (alumino-phosphate, Ceramabond, Polytec PI) dans les talons alumine (\varnothing intérieur 3 mm) (Figure III-1.b)
- durcissement de la colle sous air par paliers successifs de 2h à 90, 260 et 370°C
- disposition des fils dans l'appareil (commenté par la suite).

L'application de la résine fugitive évite la migration de la colle structurale dans la zone utile par capillarité, entraînant une fragilisation du fil. L'étape consistant à remplir le talon de colle est accommodée au type de fibre en raison des effets de mouillabilité ou de structure des fils. Lorsque des fils désensimés sont préparés, ils sont « humidifiés » à l'éthanol après la pesée pour faciliter leur manipulation. L'ensemble des éprouvettes de ces travaux (plus de 2000) a été préparé par une seule personne (l'auteur du mémoire), afin de s'affranchir du biais manipulateur.

Une fois la colle structurale durcie, les éprouvettes sont prêtes à être testées (Figure III-1.c). La manipulation des fils demande une grande minutie puisqu'ils ont un comportement fragile [Lis94] [Gau06] [Laf09]. Une tension d'une dizaine de Newton est constamment appliquée aux talons d'alumine afin de maintenir leur alignement et de limiter tout foisonnement ou frottement.

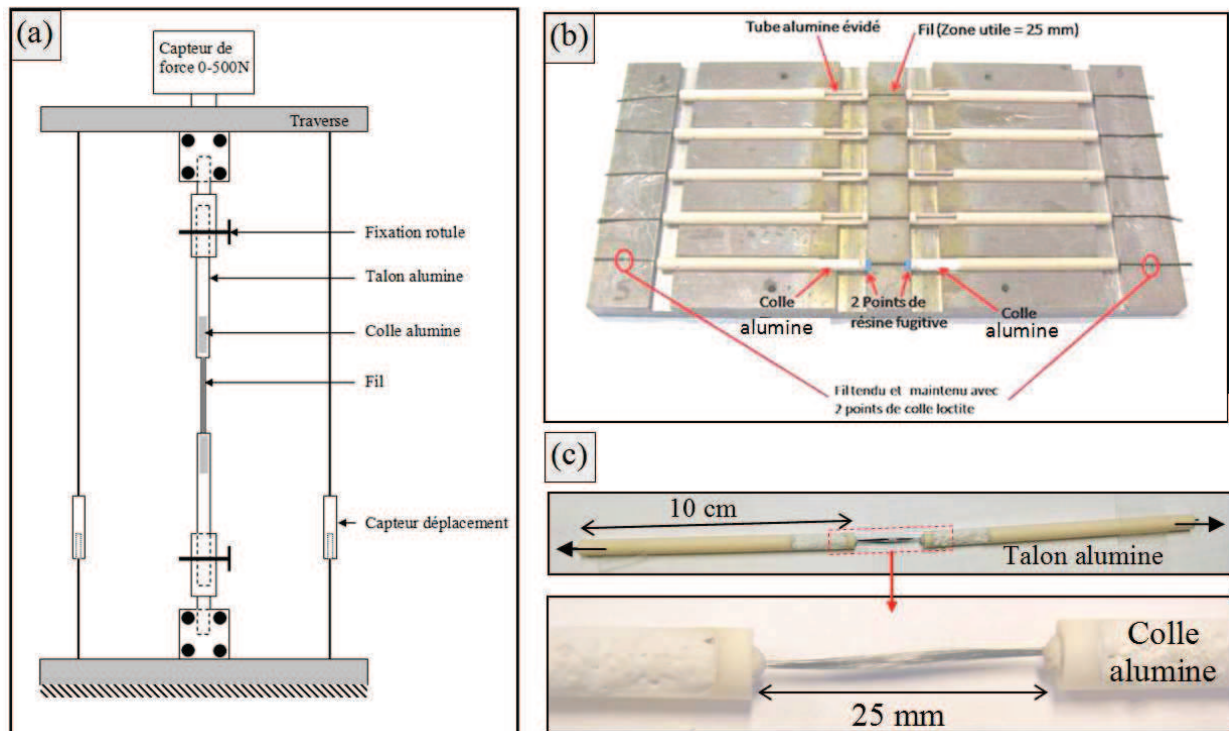


Figure III-1 : Machine de traction (traverse supérieure mobile) (a), gabarit de collage de fils (b) et éprouvette collée (c).

ii. Essais de traction monotone sur fils à température ambiante

Pour les essais de traction monotone, les éprouvettes sont disposées dans une machine de traction (MTS Synergie 200) (Figure III-1.a). Les talons sont fixés à une pièce en aluminium par un clou traversant (système « rotule »). La pièce d'aluminium est quant à elle fixée à la traverse par un système de serrage en forme de demi coquille (Figure III-1.a). Les mesures sont déterminées à l'aide d'un capteur de force d'une capacité de 500 N ($\pm 0,5$ N) et deux autres de déplacement moyennés (LVDT, mesure de la variation du flux magnétique d'un plongeur dans un solénoïde) et enregistrées informatiquement. La vitesse de déplacement de la traverse est de $50 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$.

Afin de s'affranchir de la déformation de la machine, des talons et de la colle, la complaisance machine est calculée pour chaque type de fibre. La méthode de calcul est identique à celle décrite sur les fibres à l'annexe A-2 et se base sur 3 séries d'essais avec des longueurs de jauge de 25, 60 et 100 mm. La complaisance est utilisée dans l'exploitation des résultats comme décrit à l'annexe A-3, cette démarche suit la norme européenne [ENV1007-5]. La complaisance est plus faible pour des fils partiellement (NL207(1)) ou totalement désensimés (ZMI^d) (Tableau III-1) ce qui peut être expliqué par une reprise de charge dans la colle alumine. De nouveaux essais sont ensuite réalisés à la longueur de jauge d'intérêt (25 mm) pour l'étude statistique. La configuration de l'appareil est maintenue tout au long d'une série d'essais afin de garantir la reproductibilité de la complaisance machine. Au total, 10 gabarits de collage (chacun pouvant contenir 5 éprouvettes) peuvent être utilisés. Ils sont préparés par lot de 5, soit 25 éprouvettes.

iii. Essais de fatigue statique sur fils à température intermédiaire

Les essais de fatigue statique consistent à appliquer une charge constante aux fils dans leur sens longitudinal, à une température intermédiaire constante. La force est inférieure à celle de ruine du fil, d'où la dénomination « sous-critique » utilisée. Durant les essais, les fils ne se déforment pas [Laf09] ce qui justifie le terme « fatigue statique » au lieu de « fluage ». L'unique donnée de sortie de ces essais est le temps à rupture du fil, ou durée de vie.

Le moyen expérimental comprend deux séries de 10 fours résistifs (température maximale d'utilisation : 850°C) ayant des zones chaudes d'au moins 25 mm régulièrement étalonnées et traversés par des tubes en silice. Les éprouvettes sont disposées dans ces fours et fixées par un système de rotule à des filaments métalliques alternés avec de la ficelle à rôti (rigidité plus faible permettant une mise sous charge plus délicate) (Figure III-2). Deux systèmes de chargement sont utilisés : i) descendre délicatement la charge à l'aide d'un support élévateur, le talon supérieur étant, lui, fixé au bâti (Figure III-2.a) ou ii) remonter le fil et la charge par un système de vissage (Figure III-2.b).

Lorsque la charge est libérée (fil chargé), un chronomètre se déclenche et ne s'arrêtera, par contact électrique, que lorsque le poids retombera sur le support. La charge appliquée peut atteindre 15 kg et est constituée d'un empilement de cylindres d'acier ou d'aluminium protégés des courants d'air par des tubes PVC. Dans ces travaux, des masses comprises entre 2 et 11 kg ont été utilisées avec une précision de 10 g.

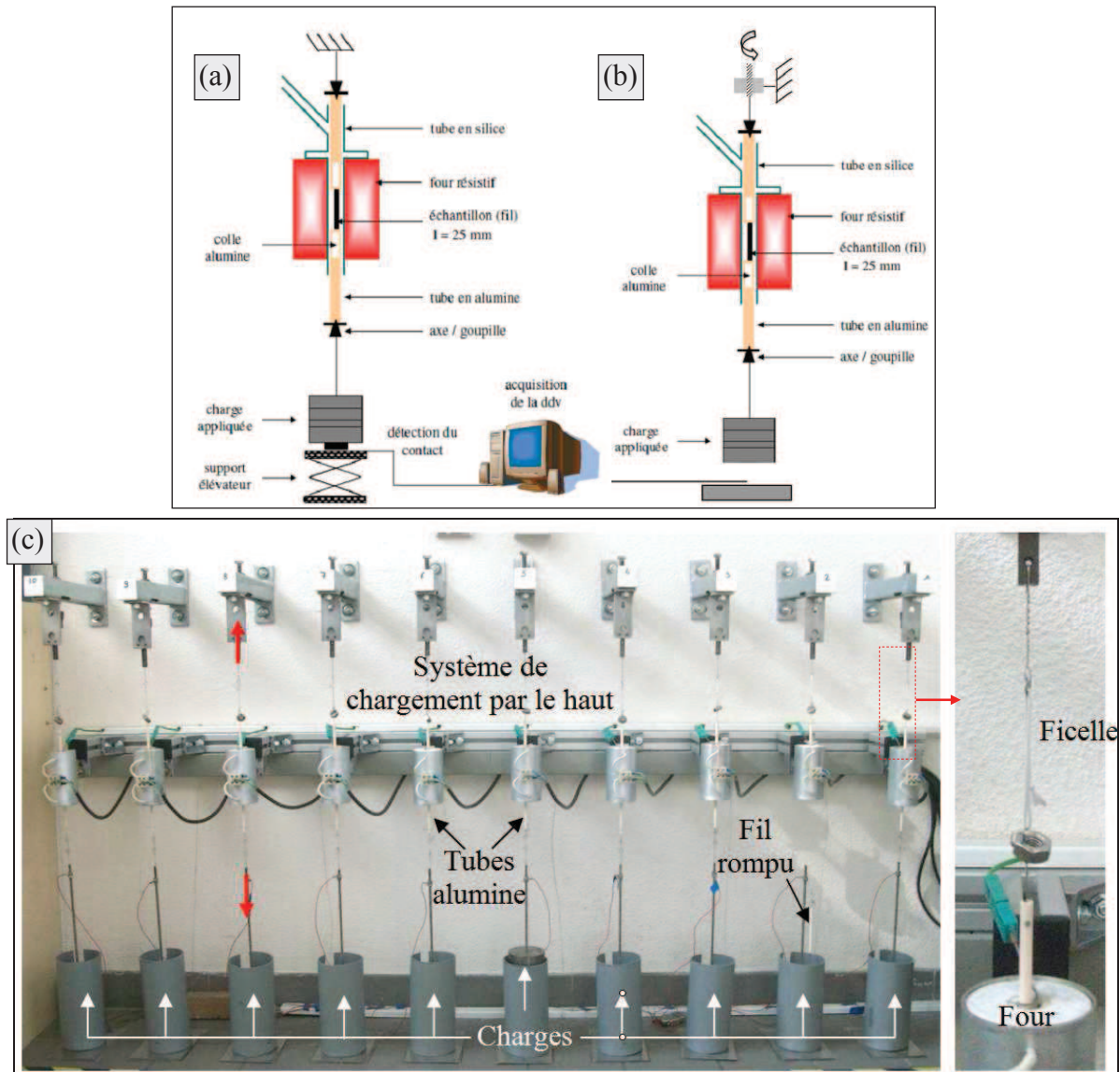


Figure III-2 : Bancs d'essais de fatigue statique sur fils, (a) chargement par le bas ou (b, c) par le haut.

Contrairement au protocole des thèses précédentes, la température n'est augmentée qu'une fois le fil sous charge, le temps de montée (environ 10 minutes) est décompté à la durée de vie. Ceci permet de se dispenser du temps de refroidissement si le fil rompt au chargement (moins de 10 % des essais) et facilite la manipulation à proximité des fours chauds. La chronologie du lancement est la suivante :

- introduction de l'éprouvette au sein du four
- fixation des talons au bâti et à la charge
- mise sous tension du fil par libération de la charge
- montée de la température du four.

Une fois le fil rompu, le four est arrêté et l'éprouvette récupérée pour observation éventuelle. Les talons d'alumine sont ensuite nettoyés dans une solution de soude concentrée (environ 10 M) portée à 80°C pendant une journée.

b) Caractérisation mécanique des fils à température ambiante

Le comportement à la rupture d'un fil est dit contrôlé quand les fibres rompent successivement [Lis97]. Un essai de traction permet ainsi de caractériser simultanément plusieurs centaines de fibres, ce qui en fait un outil statistique puissant. Plusieurs grandeurs peuvent être extraites de ces essais :

- $\alpha_{(t)}$ et α_c les proportions de fibres rompues à un instant donné et à la ruine du fil (rang de la fibre critique)
- γ la proportion initiale de fibres non chargées
- E_{fil} le module de Young du fil
- σ_r la contrainte à rupture du fil
- ε_r la déformation à rupture du fil.

Le calcul de ces grandeurs est repris en détail à l'annexe A-3 et se base sur l'hypothèse suivante : un fil est un assemblage de fibres uniformément chargées, parallèles et indépendantes (lubrifiées). Deux contraintes à rupture du fil peuvent être calculées :

- la première intègre la proportion moyenne de fibres non chargées $\bar{\gamma}$ (Equation III-1)
- la seconde intègre en plus la proportion de fibres rompues à la ruine $\bar{\alpha}_c$ (Equation III-2).

$$\sigma_{\bar{\gamma}} = \frac{F}{S_0(1-\bar{\gamma})} \quad \text{eq. III-1}$$

$$\sigma_{\bar{\alpha}_c} = \frac{F}{S_0(1-\bar{\alpha}_c)(1-\bar{\gamma})} \quad \text{eq. III-2}$$

avec F (N) la force à rupture d'un fil de section S_0 (mm²) (Equation III-3) de longueur L_0 (mm), de masse m_0 (g) et de masse volumique ρ (g.mm⁻³).

$$S_0 = \frac{m_0}{L_0\rho} \quad \text{eq. III-3}$$

La contrainte à rupture d'un fil n'est qu'une donnée indicative et n'est pas utilisée dans les essais de fatigue statique. En revanche, $\bar{\alpha}_c$ est utilisé dans le modèle développé de prévision de la durée de vie (Equation I-10) [Gau06] et $\bar{\gamma}$ permet de corriger la contrainte appliquée aux fils.

Afin de déterminer de manière fiable ces deux dernières grandeurs, les essais de traction sur fils suivent une procédure stricte et systématique basée sur le calcul de l'incertitude suivant l'échantillonnage (Annexe A-1). Cette méthode se base sur une série de 100 essais de traction de fils TS (fibre la plus étudiée en fatigue statique) et montre que 30 éprouvettes doivent être testées pour obtenir une incertitude inférieure à 20 % sur $\bar{\gamma}$ et $\bar{\alpha}_c$ (Figure III-3). Au-delà de ce nombre, le gain en précision est moindre et ne justifie pas la réalisation de nouveaux essais, qui devraient être réalisés sur chaque type de fibre.

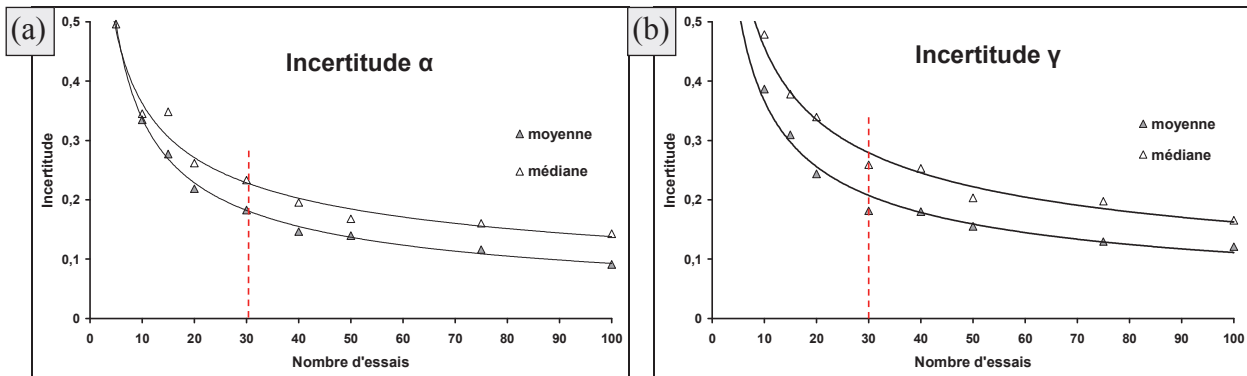


Figure III-3 : Incertitude sur α (a) et γ (b) en fonction du nombre d'essais réalisés.

Compte tenu de ces résultats, la procédure adoptée pour caractériser mécaniquement les fils SiC se base sur des séries de 36 essais de traction monotone (30 à 25 mm + 3 à 60 mm + 3 à 100 mm). Cette procédure a été appliquée 11 fois sur des fils bruts : NL101, deux lots de NL207, Hi-Ni, Hi-Ni-S, TS, TS11, Lox-M, ZMI, ZMI^d (désensimé) et AM. Les essais sur les fils Hi-Ni et Hi-Ni-S (lots utilisés par W. Gauthier) permettent de corriger les données de la littérature [Gau06] et [Laf09] pour les comparer aux fils de première génération ici testés. Les fils AM et NL101 ont été testés en traction à titre indicatif mais n'ont pas été testés en fatigue statique.

	$\sigma_r(\bar{\gamma})$ (MPa)	$\sigma_r(\bar{\gamma}, \bar{\alpha})$ (MPa)	Fr (N)	$\bar{\gamma}$ (%)	$\bar{\alpha}_c$ (%)	ϵ_r (%)	Complaisance ($\mu\text{m/N}$)
NL101	870	970	57	15 ± 13	10	0,84	1,6
NL207 (1)	860	940	60	20 ± 6,0	9,0	0,60	0,60
NL207 (2)	760	800	58	10 ± 10	5,6	1,0	1,4
Hi-Ni	1800	2100	120	14 ± 12	12	0,93	1,6
Hi-Ni-S	1600	1800	82	25 ± 16	10	0,80	1,3
TS	1300	1400	100	16 ± 11,2	7,3	1,1	0,90
TS11	1100	1300	87	10 ± 8,5	10	0,98	1,6
Lox-M	1400	1500	95	25 ± 8,1	4,5	1,0	0,80
ZMI	1400	1400	110	14 ± 8,5	4,3	0,90	1,2
ZMI ^d	1000	1000	57	25 ± 6,5	3,4	0,71	0,68
AM	810	850	60	13 ± 11	4,9	0,71	1,1

Tableau III-1 : Propriétés mécaniques de fils SiC.

Les fils SiC rompent à des forces comprises entre 50 et 120 N, ce qui permet d'ajuster les charges maximales utilisables en fatigue statique (Tableau III-1). Les valeurs de $\bar{\gamma}$ et $\bar{\alpha}_c$ sont cohérentes avec celles de la littérature [Lis94] [Lis97] [Gau06]. Cependant, γ apparaît très dispersé allant de quelques pourcents à plus de 30 %, ce qui implique une grande incertitude sur les contraintes appliquées aux fils et peut ajouter de la dispersion aux résultats de durée de vie.

Les valeurs des propriétés mécaniques des fils NL101, NL207 et AM sont les plus faibles ce qui ne peut être expliqué par les propriétés mécaniques des monofilaments (Tableau I-7). La création de nouveaux défauts au sein du fil ou un mauvais arrangement des fibres est envisageable. Les fils ZMI ensimés et désensimés montrent une grande disparité. En effet, à l'état désensimé, les fils foisonnent fortement ce qui rend leur préparation plus délicate et influe directement sur leurs propriétés. Dans ce cas, la prise en compte du paramètre γ compense en partie ce phénomène mais une chute des contraintes à rupture est tout de même observée.

c) Procédures d'essais

Trois paramètres peuvent être ajustés dans les essais de fatigue statique : la contrainte appliquée, la température et l'atmosphère. Ce dernier ne sera pas modifié dans ces travaux. Il convient à présent de définir et de justifier les procédures d'essai de fatigue statique : le nombre d'essais à réaliser et la précision attendue sur la caractérisation et la prévision de la durée de vie.

i. Procédure d'essai DDV1

La première procédure est inspirée des travaux de W. Gauthier, et sert à construire des diagrammes d'endurance (durée de vie en fonction de la contrainte appliquée) [Gau06]. Il s'agit de réaliser un balayage en contrainte et température dans le domaine de confort, qui correspond à des durées de vie comprises entre 2 heures et 1 mois. Des essais hors confort peuvent bien entendu être réalisés mais sont fortement soumis aux phénomènes parasites chaotiques invalidant les essais.

Afin de prendre en compte les aspects statistiques, un grand nombre d'essais doit être réalisé pour chaque condition. Cette démarche s'inspire des travaux d'A. Laforêt et d'A. Delcamp qui ont réalisé respectivement 30 et 20 essais de fatigue statique dans des conditions choisies [Laf09] [Del08] mais ont occulté l'aspect prévision de la durée de vie (peu ou pas de balayage des contraintes appliquées empêchant la modélisation). Ceci traduit une certaine lacune dans les procédures utilisées jusqu'à présent, basées sur trop peu d'essais ou trop peu de conditions.

Une démarche optimale serait de réaliser un grand nombre d’essais dans différentes conditions, ce qui, appliqué à plusieurs dizaines de conditions sur 5 types de fibres, n’est pas réalisable. La procédure DDV1 est définie empiriquement de la manière suivante : dans le domaine de confort, 11 essais sont réalisés à chaque condition (contrainte/température), dans le domaine hors confort, ce nombre chute à 3 (Figure III-4). Pour chaque condition, la médiane des durées de vie est déterminée. Cette grandeur permet de s’abstraire des valeurs aberrantes et d’arrêter certains essais lorsque leur durée dépasse grandement la médiane (rentabilisation indispensable de l’occupation des bancs). Jusqu’à 8 contraintes et 9 températures ont été testées pour construire les diagrammes d’endurance et d’Arrhenius.

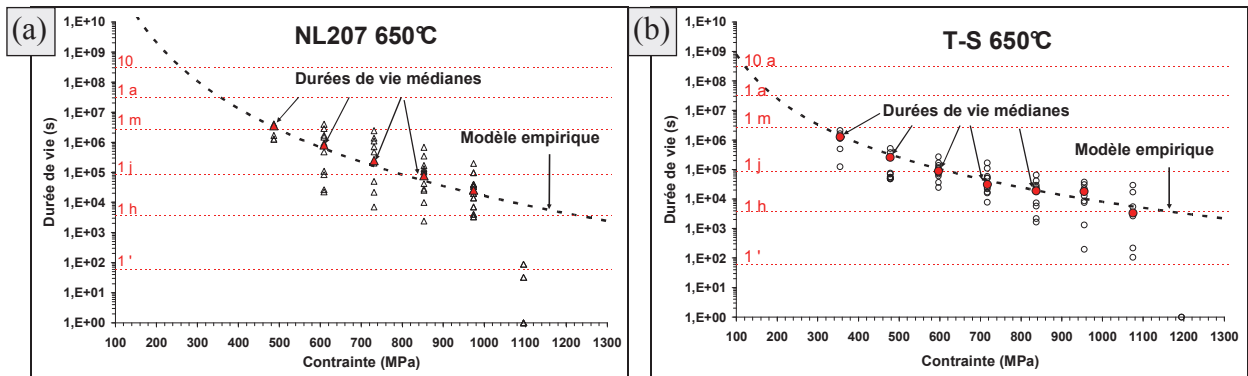


Figure III-4 : Diagramme d’endurance à 650°C des fils NL207 (a) et TS (b) construits à partir de la procédure DDV1.

ii. Incertitude sur l’échantillonnage et procédure DDV2

Afin de juger la pertinence de la procédure DDV1, l’incertitude en fonction de l’échantillonnage (Annexe A-1) est calculée sur la moyenne, la médiane, l’écart type et les paramètres statistiques de Weibull (m et t_0 , Equation III-5) des durées de vie, à partir de 200 fils TS testés à 650°C et 840MPa. Cette incertitude correspond à l’écart maximale d’une grandeur issue d’un tirage aléatoire par rapport à la valeur réelle (démarche décrite à l’Annexe A-1).

$$P_i = 1 - e^{-\left(\frac{t}{t_0}\right)^{m_{ddv}}} \quad \text{eq. III-4}$$

Les résultats montrent que la durée de vie médiane est plus incertaine que la durée de vie moyenne et qu’un nombre minimal de 30 essais (incertitude de 40% sur la durée de vie médiane) doit être réalisé pour connaître la durée de vie des fils à une condition donnée. La caractérisation de la dispersion demande respectivement entre 30 et 40 ou 50 essais si elle se base sur l’écart type ou la statistique de Weibull. D’après ces résultats, la durée de vie médiane de 11 essais est déterminée avec une incertitude de plus de 50 %, ce qui nuance les résultats de la procédure DDV1. Les essais de fatigue statique antérieurs à 2007 étaient quant à eux basés sur 4 essais par condition, ce qui correspond à une incertitude supérieure à 80% (Figure III-5). Il est important de rappeler que la méthode utilisée maximise l’incertitude sur 20 tirages aléatoires.

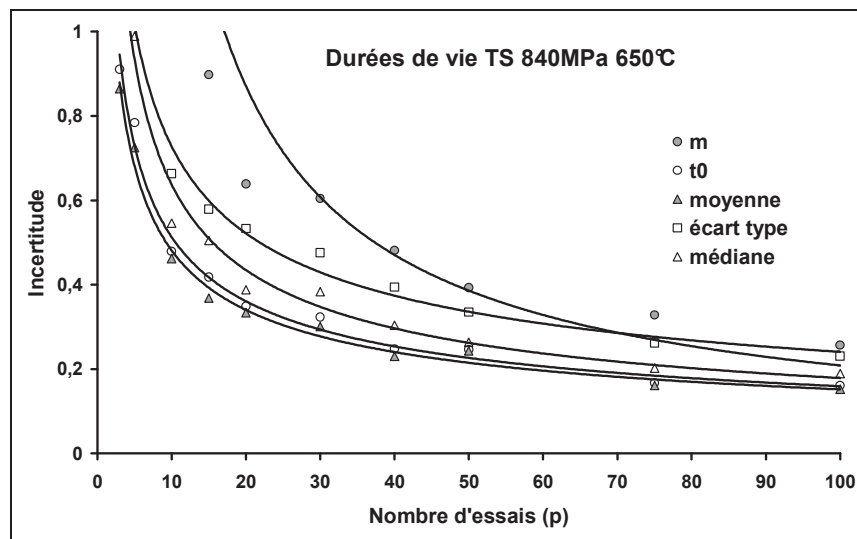


Figure III-5 : Incertitude sur les résultats en fatigue statique en fonction du nombre d'essais.

Pour définir la durée de vie à une condition donnée et caractériser sa dispersion, il est donc nécessaire de réaliser un minimum de 30 essais de fatigue statique. Ce résultat, permet de définir une seconde procédure d'essais (DDV2), dont l'objectif est de palier le manque d'informations statistiques de la procédure DDV1.

Ensuite, il est intéressant de calculer l'incertitude sur les paramètres de prévision ($t=A\sigma^{-n}$), issus des diagrammes d'endurance (procédure DDV1). En effet, à une température donnée, en cumulant les essais aux différentes contraintes, la durée de vie est, in fine, prédite sur plus de 50 essais ce qui pourrait réduire notablement l'incertitude. La méthode utilisée ici ne se base plus sur des données expérimentales, mais sur des séries de 200 durées de vie de fils TS tirées aléatoirement sur une statistique de Weibull (Annexe A-1). Il s'agit d'étudier l'influence du nombre d'essais pour chaque condition (p) et du nombre de contraintes testées, sur l'incertitude des paramètres n et A.

Les résultats montrent trois aspects (Figures III-6 et III-7) :

- le nombre de contraintes testées a peu d'influence sur la valeur de n
- 20 essais par condition constituent un nombre optimal pour calculer n
- l'incertitude sur A excède 2000% avec la procédure DDV1.

A est une valeur fortement dépendante de l'exposant n, son incertitude doit donc être relativisée. D'après ces résultats, prédire la durée de vie à partir de deux contraintes selon la procédure DDV2 serait plus précise qu'en faisant le même travail sur 8 contraintes avec la procédure DDV1. Ceci s'explique par le fait que les erreurs à chaque contrainte ne se compensent que marginalement.

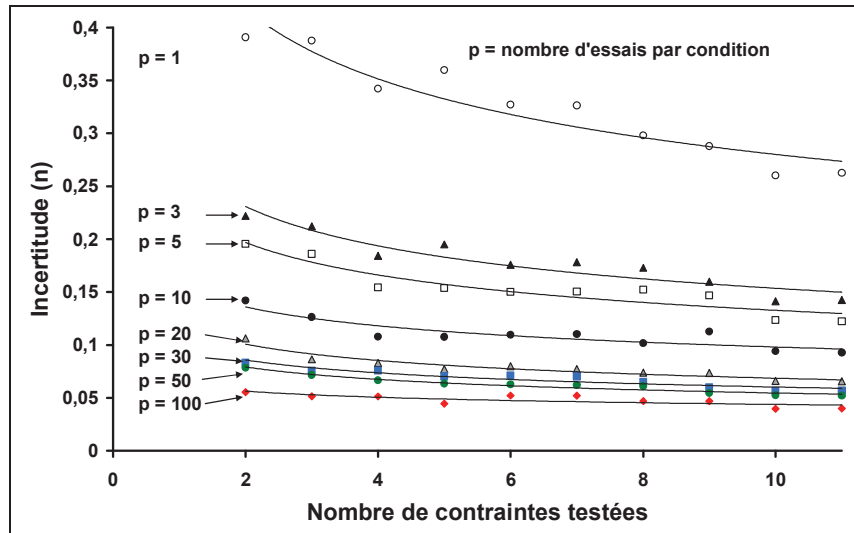


Figure III-6 : Incertitude sur l'exposant n en fonction du nombre de contraintes testées.

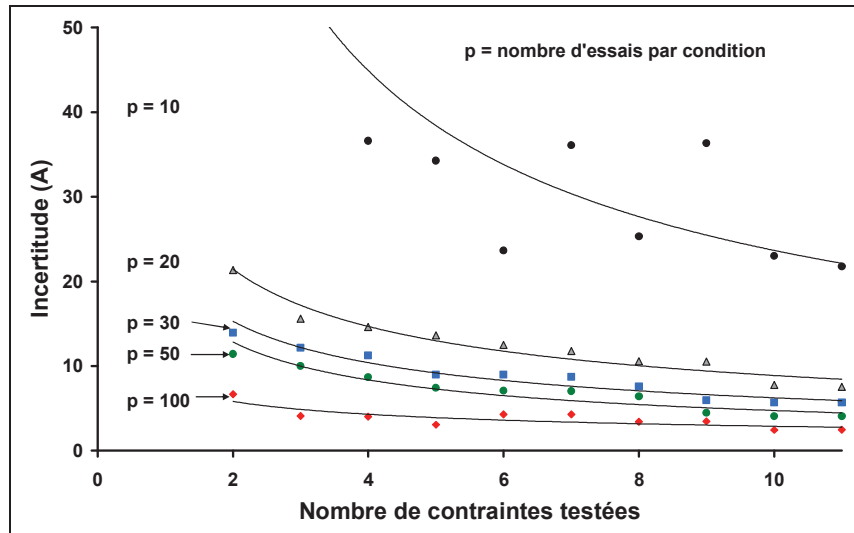


Figure III-7 : Incertitude sur le paramètre A en fonction du nombre de contraintes testées.

Enfin, l'incertitude existant sur l'énergie d'activation de l'endommagement des fibres, issue d'une loi d'Arrhenius sur le paramètre A (Equation I-9), peut être calculée. Des tirages aléatoires issus de 10, 30 ou 100 essais (p) réalisés à 5 contraintes différentes et un nombre donné de températures sont utilisés sur fils TS.

Les résultats montrent une nouvelle fois que multiplier les conditions d'essais ne diminue pas significativement l'incertitude, puisque le gain de précision entre 2 et 5 températures testées est négligeable. Les incertitudes sur l'énergie d'activation attendues respectivement avec les procédures DDV1 et DDV2 excèdent les 70 % et 50 % (Figure III-8). Ici encore, les résultats doivent être relativisés car ils représentent le cas le plus défavorable de dizaines de tirages aléatoires.

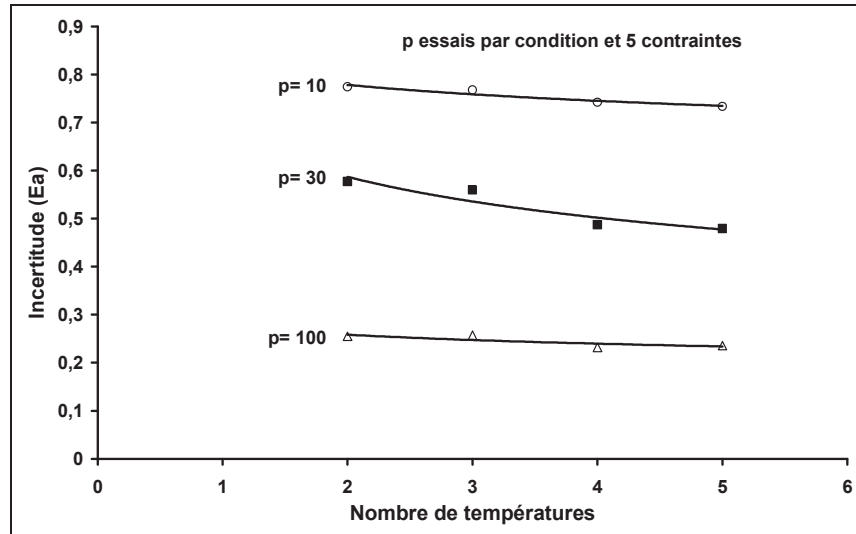


Figure III-8 : Incertitude sur l'énergie d'activation du phénomène d'endommagement des fils en fonction du nombre de températures testées.

Cette technique de mesure de l'incertitude sur les grandeurs issues de la durée de vie invalide la procédure DDV1, pourtant choisie pour ces travaux. Cependant, le calcul se base sur l'hypothèse suivante : les durées de vie des fibres étudiées (NL207, TS, TS11, Lox-M et ZMI) suivent une loi puissance avec la contrainte appliquée, et une loi d'Arrhenius avec la température, ce qui n'a pas encore été démontré sur ces fibres. L'énergie d'activation de l'endommagement des fibres Hi-Ni et Hi-Ni-S par exemple a été calculée à partir de deux points, ce qui est insuffisant et ne rend pas compte d'éventuels changements dans les mécanismes chimiques. Il est donc préférable d'étudier un grand nombre de conditions pour confirmer cette hypothèse, et donc d'appliquer la procédure DDV1. Les travaux ultérieurs menés sur ces fibres pourront utiliser la procédure DDV2, plus précise et demandant moins d'essais. Les conditions d'essais devront alors être choisies dans le domaine très confortable : températures élevées (550-750°C) et fortes contraintes (600-1100 MPa).

iii. La correction de la contrainte par γ permet-t-elle l'harmonisation des résultats de fatigue statique ?

La contrainte appliquée aux fils est calculée à partir de l'équation III-5, issue des équations III-1 et III-3. Le paramètre $\bar{\alpha}_c$ est ici négligé en raison des faibles contraintes appliquées (il est considéré qu'aux charges appliquées en fatigue statique, le domaine de non linéarité correspondant à la rupture de fibres (Annexe A-3) n'est pas atteint).

$$\sigma_{\text{fatigue.statique}} = \frac{\rho L_0 F_{\text{charge.fil}}}{m_0 (1 - \bar{\gamma})} \quad \text{eq. III-5}$$

Cette technique devrait permettre de compenser l'effet structure des fils induit par le manipulateur ou le lot utilisé, et ainsi d'harmoniser les résultats de la littérature. Cela est vérifié sur les fils NL207, issus de deux lots avec des $\bar{\gamma}$ de 20 et 10 %, ou sur les fils ZMI ensimés ($\bar{\gamma} = 14\%$) ou désensimés ($\bar{\gamma} = 25\%$). Les points médians de ces fils s'alignent parfaitement lorsque la contrainte appliquée est corrigée (Figure III-9). La correction de la contrainte par $\bar{\gamma}$ fiabilise les résultats.

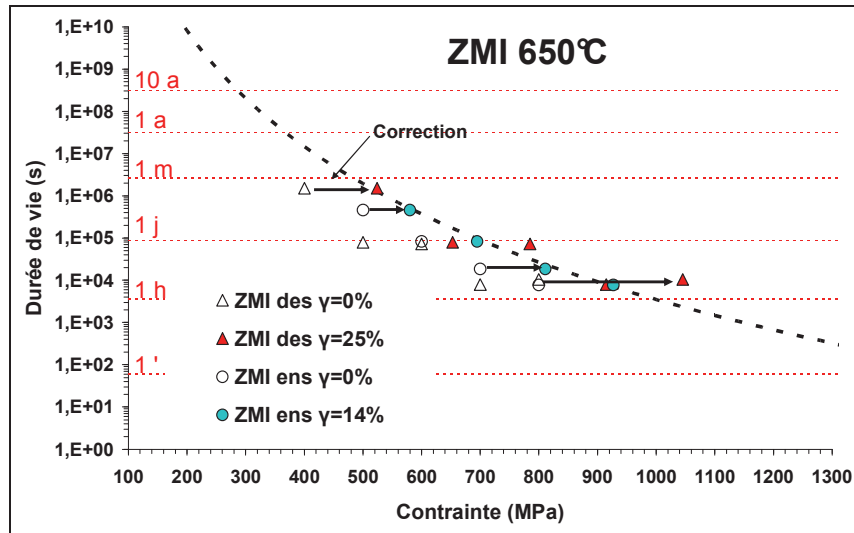


Figure III-9 : Correction de la contrainte appliquée aux fils ZMI ensimés et désensimés.

d) Tenue des fils en conditions de fatigue statique

Un total de 5 fibres a été testé sous air ambiant entre 350 et 850°C avec un pas de 50 ou 100°C entre 300 et 1300 MPa avec un pas ici de 100 MPa : NL207, TS, TS11, Lox-M et ZMI (Tableau III-2). L'endommagement aux très faibles températures n'est pas perturbé par la présence de l'ensimage, ce qui est vérifié thermogravimétriquement (élimination du PVA dès 350°C). Les essais ne sont validés que si les fils rompent du seul fait de leur endommagement. 3 facteurs parasites chaotiques peuvent conduire à leur invalidation (rupture du fil induite par des phénomènes extérieurs) :

- coupure de courant entraînant un choc thermique
- vibrations sur le bâti
- problème montage (rupture de la ficelle ou dysfonctionnement du four).

T (°C)	Nombre de contraintes testées ^{nombre d'essais}						
	NL207(1)	NL207(2)	TS	TS11	Lox-M	ZMI ens	ZMI dés
350	-	-	1 ³	-	-	-	-
400	-	-	2 ⁶	-	1 ²	1 ²	-
450	1 ³	-	7 ⁴⁶	2 ¹⁰	3 ⁹	4 ⁹	-
500	3 ⁵	-	4 ³⁴	4 ²⁴	3 ²³	3 ¹⁷	-
550	5 ⁴⁷	-	5 ⁶⁵	4 ³⁴	6 ⁴⁰	4 ²⁸	1 ³⁰
600	2 ²²	-	5 ⁵¹	4 ⁴⁴	4 ³⁴	5 ³⁸	6 ⁷³
650	6 ⁷⁵	2 ²²	8 ¹¹⁰	6 ⁷⁰	8 ⁹⁰	5 ⁴⁴	-
750	6 ⁶¹	3 ²⁵	5 ⁴⁶	2 ²²	4 ²²	7 ⁴⁶	-
850	4 ²⁹	-	3 ¹⁹	2 ¹⁰	2 ⁹	4 ¹⁷	-

Tableau III-2 : Récapitulatif des conditions d'essais de fatigue statique (^x = nombre d'essais).

i. Modèle empirique de prévision de la durée de vie

Les paramètres du modèle empirique de prévision de la durée de vie sont déterminés à partir des données médianes pour chaque température (Figure III-10). La valeur moyenne des exposants n aux différentes températures est dans un premier temps calculée avant de déterminer le paramètre A (Tableau III-3). Ceci est fait dans un souci d'homogénéisation des valeurs de A , fortement dépendantes de n , en vue de construire les diagrammes d'Arrhenius de l'endommagement des fibres.

Ces résultats montrent tout d'abord que les 5 fibres étudiées sont soumises à un phénomène de rupture différée obéissant à une loi puissance. Leur endommagement correspond à un mécanisme chimique activé mécaniquement : plus la contrainte appliquée ou la température augmente, plus la durée de vie diminue. L'exposant n traduit la compétition des contributions chimiques et mécaniques de l'endommagement et dépend de l'effet structure [R'Mi11] (n tend vers 2 à l'échelle composite [Los10]).

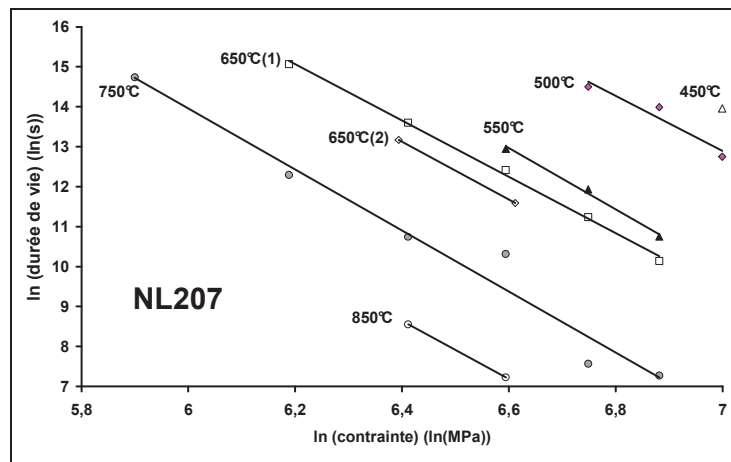


Figure III-10 : Représentation logarithmique du diagramme d'endurance de la NL207 (points médians).

T (°C)	NL207		TS		TS11		Lox-M		ZMI	
	n	$A \times 10^{25}$ (s.MPa ^{7,3})	n	$A \times 10^{19}$ (s.MPa ^{5,0})	n	$A \times 10^{21}$ (s.MPa ^{5,8})	n	$A \times 10^{19}$ (s.MPa ^{4,9})	n	$A \times 10^{31}$ (s.MPa ^{9,1})
350	-	-	-	600	-	-	-	-	-	-
400	-	-	5,59	200	-	-	-	1 200	9,99	10 000
450	-	1 000	5,59	80	6,87	400	-	20	9,99	2 000
500	6,92	400	4,81	38	5,34	80	4,67	80	11,35	300
550	7,66	40	5,26	17	4,68	30	5,49	20	9,24	60
600	-	60	4,84	6,0	5,48	20	5,17	1,8	8,37	6,0
650	7,05	15	4,34	0,80	6,81	4,0	4,25	0,40	8,71	0,70
750	7,63	1,0	5,29	0,50	-	2,0	-	0,10	8,39	0,30
850	7,25	0,30	-	0,20	-	1,0	-	0,10	9,16	0,12
550 (2)	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-
650 (2)	7,23	8,0	-	-	-	-	-	-	7,28	0,70
750 (2)	-	0,80	-	-	-	-	-	-	-	-
\bar{n}	7,3		5,0		5,8		4,9		9,1	

Tableau III-3 : Identification des paramètres du modèle empirique de prévision de la durée de vie.

Les valeurs de n s'avèrent dispersées avec un écart type compris entre 0,5 et 1 ce qui est en bon accord avec l'incertitude calculée précédemment. Cet exposant varie entre 4,9 et 9,1 selon la fibre, et les sépare en 3 groupes selon leur éléments métallique de dopage (Ti, Zr ou aucun) (Tableau III-3) :

- les fils dopés au titane présentent un exposant n proche de 5 (TS, TS11, Lox-M)
- les fils dopés au zirconium présentent un exposant n proche de 9 (ZMI)
- les fils non dopés présentent un exposant n proche de 7,5 (NL207)

La figure III-11 montre les diagrammes d'endurance de chacune des fibres aux différentes températures et constitue le travail de référence dans la détermination de leur durée de vie à l'échelle de fils. Le domaine de confort s'y distingue clairement (peu de points en dessous d'une heure et au-delà d'un mois).

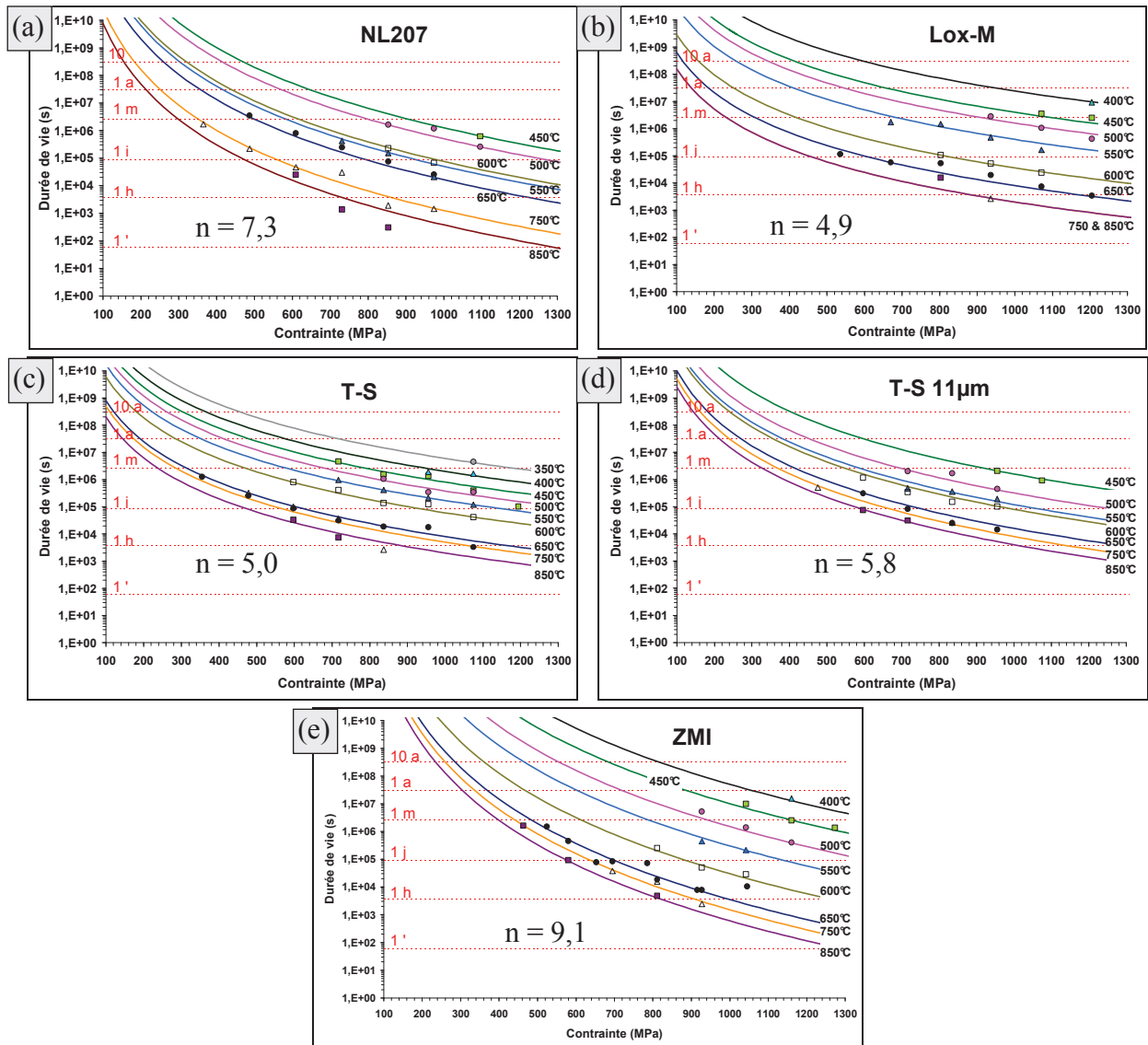


Figure III-11 : Diagrammes d'endurance des fils NL207 (a), Lox-M (b), TS (c), TS11 (d) et ZMI (e), et représentation du modèle empirique de prévision de leur durée de vie ($t=A\sigma^{-n}$).

ii. Modèle développé de prévision de la durée de vie

La prévision de la durée de vie à partir du modèle empirique n'intègre pas les propriétés mécaniques des fils ou des fibres. En effet, lorsque les charges appliquées sont trop importantes, les fils rompent au lancement de l'essai (durée de vie nulle que ne prédit pas le modèle empirique), sans que le phénomène d'endommagement progressif n'ait été initié (mécaniquement) et activé (chimiquement), la rupture est ici dite non différée.

Le modèle développé de prévision de la durée de vie (Equation III-6 reprise à l'Annexe A-4) intègre quant à lui cet effet (Figure III-12). Il se base sur la croissance lente du défaut critique de la fibre jusqu'à sa taille critique (a_c) par fissuration sous-critique. Le changement d'échelle fibre-fil consiste à assimiler la durée de vie du fil à celle de la fibre de rang α_c . L'exposant n et le paramètre A du modèle empirique sont ensuite utilisés pour calculer les valeurs de A_1 (Tableau III-4).

$$t = \frac{2K_{IC}^{2-n}}{(n-2)A_1Y^2\sigma_{app,\alpha_c}^n} \left[\ln\left(\frac{1}{1-\bar{\alpha}_c}\right) \right]^{\frac{n-2}{m}} \left[\sigma_0^{n-2} - \sigma_{app,\alpha_c}^{n-2} \right] \quad \text{eq. III-6}$$

- avec :
- K_{IC} la ténacité (annexe A-2)
 - A_1 et n les constantes de la loi de croissance sous-critique des fissures
 - m et σ_0 les paramètres statistiques de Weibull des fibres ($V=V_0$, annexe A-2)
 - α_c le rang de la fibre critique (Tableau III-1, annexe A-3)
 - $\sigma_{app,\alpha}$ la contrainte appliquée à la fibre de rang α_c (égale à la contrainte appliquée au fil).

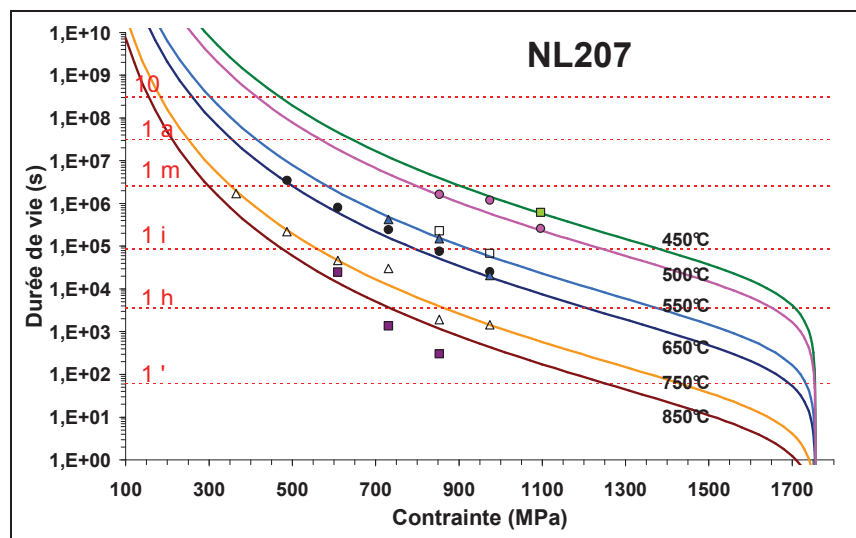


Figure III-12 : Diagramme d'endurance représentant la durée de vie des fils NL207 modélisée à partir du modèle développé.

4 hypothèses sont ici implicites :

- les fibres sont considérées parallèles
- uniformément chargées
- et sans contact,
- n , α , K_{IC} , Y , σ_{app} et σ_f sont constants durant les essais, quelles qu'en soient les conditions.

	NL207	TS	TS11	Lox-M	ZMI
n	7,3	5,0	5,8	4,9	9,1
K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	1,20	1,11	1,12	1,11	1,01
m	5,05	5,90	4,79	4,63	4,93
σ_0 (MPa)	3090	3413	3034	3314	3372
$\bar{\alpha}_c$	0,056	0,073	0,10	0,045	0,043
σ_{α_c} (MPa)	1800	2200	1900	1700	1800
T (°C)	A_1 (m ^{1-n/2} .MPa ⁻ⁿ .s ⁻¹)				
350		6,8.10 ⁻¹³			
400		2,0.10 ⁻¹²		7,8.10 ⁻¹⁴	2,3.10 ⁻¹³
450	1,8.10 ⁻¹²	5,1.10 ⁻¹²	1,9.10 ⁻¹²	4,7.10 ⁻¹³	1,1.10 ⁻¹²
500	4,4.10 ⁻¹²	1,1.10 ⁻¹¹	9,6.10 ⁻¹²	1,2.10 ⁻¹²	7,6.10 ⁻¹²
550	4,4.10 ⁻¹¹	2,4.10 ⁻¹¹	2,6.10 ⁻¹¹	4,7.10 ⁻¹²	3,8.10 ⁻¹¹
600	2,9.10 ⁻¹¹	6,8.10 ⁻¹¹	3,8.10 ⁻¹¹	5,2.10 ⁻¹¹	3,8.10 ⁻¹⁰
650	1,2.10 ⁻¹⁰	5,1.10 ⁻¹⁰	1,9.10 ⁻¹⁰	2,3.10 ⁻¹⁰	3,3.10 ⁻⁹
750	1,8.10 ⁻⁹	8,2.10 ⁻¹⁰	3,8.10 ⁻¹⁰	9,4.10 ⁻¹⁰	7,6.10 ⁻⁹
850	5,9.10 ⁻⁹	2,0.10 ⁻⁹	7,7.10 ⁻¹⁰	9,4.10 ⁻¹⁰	1,9.10 ⁻⁸
550 (2)	4,9.10 ⁻¹¹				
650 (2)	3,7.10 ⁻¹⁰				3,3.10 ⁻⁹
750 (2)	3,7.10 ⁻⁹				

Tableau III-4 : Identification des paramètres de la loi de fissuration sous-critique.

La contrainte à rupture de la fibre de rang α_c apparaît supérieure à celle des fils tractés à température ambiante (Tableau III-1). Cette observation se retrouve sur le diagramme d'endurance : les contraintes maximales applicables aux fils sont nettement inférieures à la valeur théorique (Figure III-12). De même la contrainte à rupture d'un fil diminue lorsque la température de lancement augmente, ce qui n'est pas explicité dans le modèle développé [Laf09]. Dans les deux cas, la perte des propriétés mécaniques peut s'expliquer par la présence de contacts interfibres qui créent des défauts et probablement des surcontraintes locales. En fatigue statique, des ponts d'oxyde peuvent se former [Gau06] [Gau09a] (Figures III-13 et III-14) ce qui explique la dépendance à la température.

A partir des essais de fatigue statique et des résultats d'A. Laforêt (15 minutes sous 0,2 MPa) [Laf09], il semble que cette perte des propriétés mécaniques des fils, dès les premiers instants d'oxydation, dépende linéairement de la température (Figure III-15). Les fils de première génération ont tous un comportement similaire, tandis que la Hi-Ni semble fortement influencée par ce phénomène.

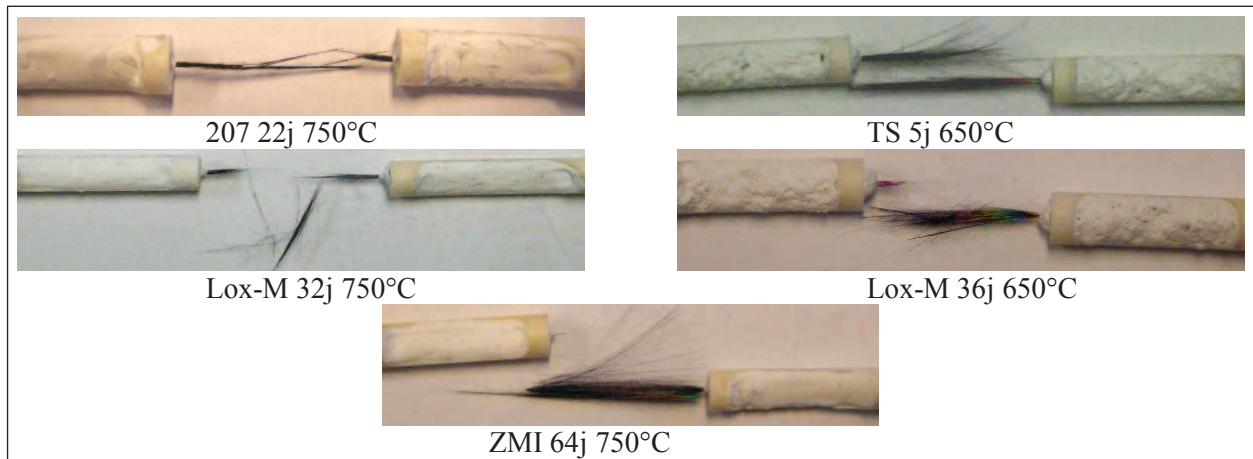


Figure III-13 : Fils après essais de fatigue statique mettant en évidence les pontages interfibres.

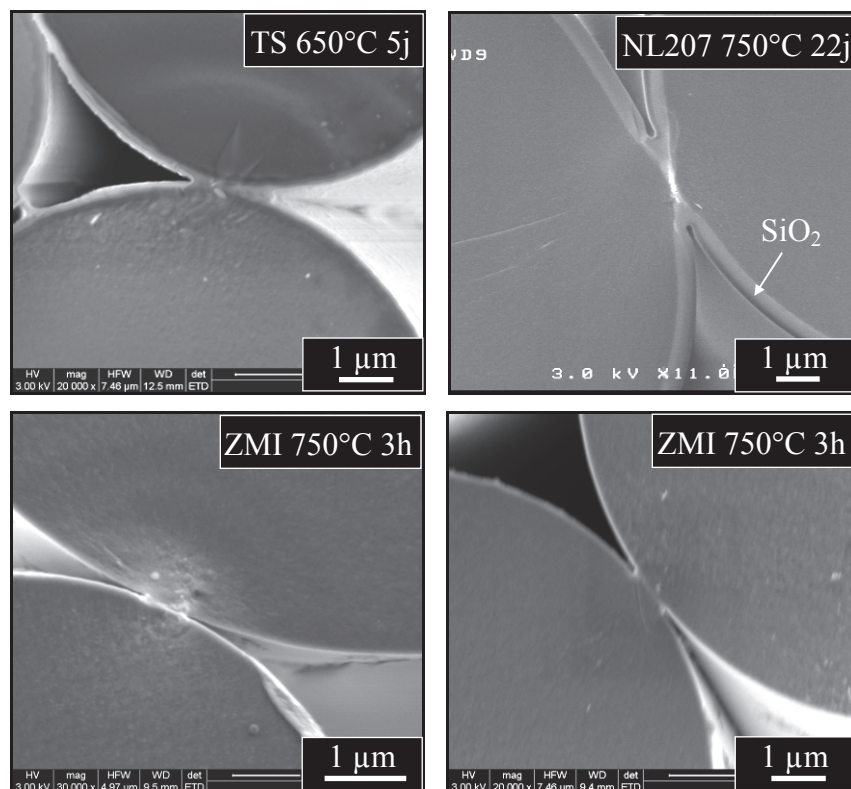


Figure III-14 : Mise en évidence des pontages interfibres en conditions de fatigue statique par MEB.

A. Laforêt propose de remplacer la contrainte à rupture de la fibre de rang α_c par celle du fil à une température donnée (Equation III-7). Ce modèle ne prend alors plus en compte le changement d'échelle entre la fibre et le fil, et rend mieux compte des essais expérimentaux. Cette technique n'a cependant pas été utilisée durant ces travaux car elle demande d'estimer, d'ajuster, empiriquement le paramètre A_1 pour que le modèle suive au mieux les durées de vie expérimentales.

$$t = \frac{2K_{IC}^{2-n}}{(2-n)A_1Y^2\sigma^n} \left[\sigma_{r.fil}^{n-2} - \sigma_{app.fil}^{n-2} \right] \quad \text{eq. III-7}$$

avec $\sigma_{r.fil}$ la contrainte à rupture du fil à une température donnée et $\sigma_{app.fil}$ la contrainte appliquée au fil.

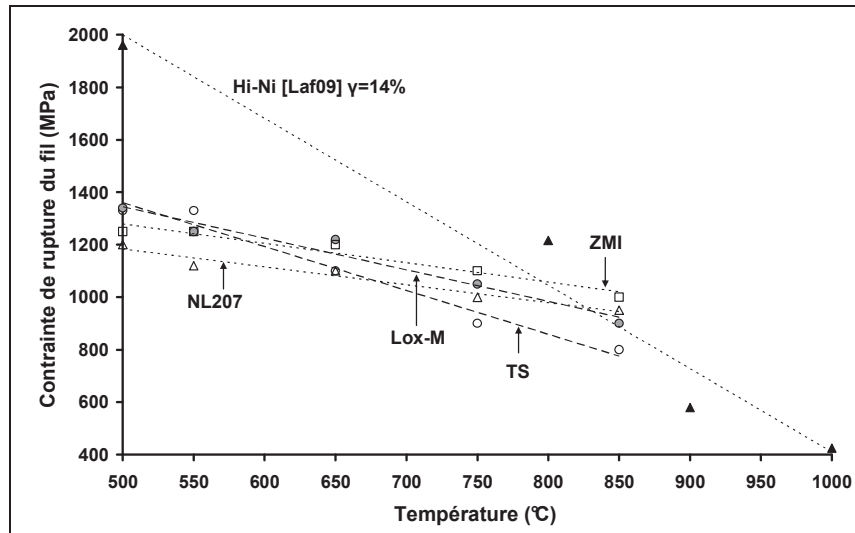


Figure III-15 : Evolution des contraintes à rupture des fils en fonction de la température d'oxydation, temps d'oxydation sous charge de l'ordre de 10-15 minutes.

iii. Fatigue statique des fils Hi-Ni et Hi-Ni-S

Les données de fatigue statique sur les fils Hi-Ni et Hi-Ni-S issues des travaux précédents [Gau06] [Laf09] ont été reprises et exploitées afin de les comparer à celles des premières générations étudiées ici. Les diagrammes d'endurance ont été reconstruits à partir des contraintes appliquées corrigées par $\bar{\gamma}$ (Hi-Ni 14 % et Hi-Ni-S 25 %) (Figure III-16). Seules les valeurs de A sont impactées par cette méthode (Tableau III-5).

Les exposants n des fibres Hi-Ni-S et NL207 sont proches, tandis que celui de la Hi-Ni est intermédiaire avec celui de la ZMI. Les fibres ne contenant pas de phase d'oxycarbure de silicium devraient, selon toute logique, présenter un comportement différent en fatigue statique.

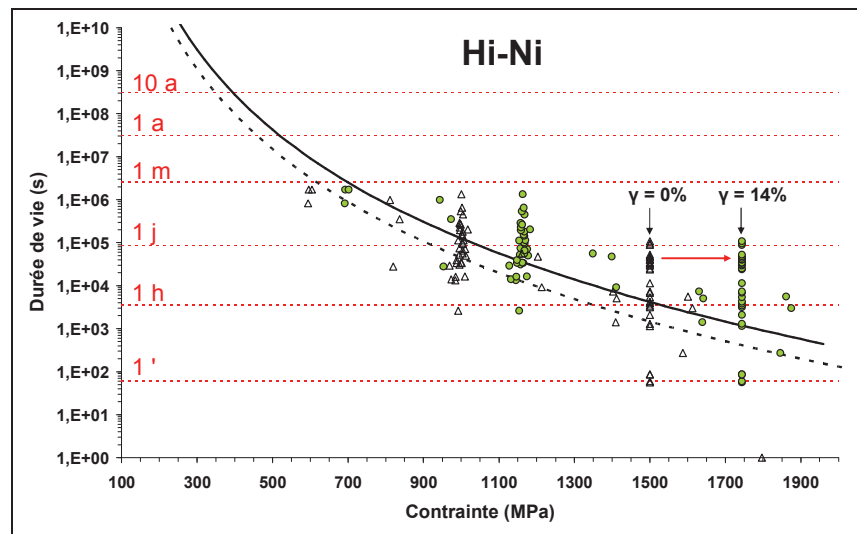


Figure III-16 : Correction de la contrainte appliquée aux fils Hi-Ni à 500°C, données [Gau06] et [Laf09].

	Modèle empirique		Modèle développé	
	Hi-Ni	Hi-Ni-S	Hi-Ni	Hi-Ni-S
n	8,4	7,2	8,4	7,2
K_{IC} (MPa.m ^{1/2})			1,66	1,86
m			9,84	8,42
σ_0 (MPa)			3295	3062
$\bar{\alpha}_c$			0,12	0,10
σ_{α_c} (MPa)			2700	2600
T (°C)	A (s.MPa ⁿ)		A ₁ (m ^{1-n/2} .MPa ⁻ⁿ .s ⁻¹)	
500	2.10 ³⁰	3,0.10 ²⁸	4,1.10 ⁻¹¹	2,5.10 ⁻¹³
600	4,0.10 ²⁸	1,0.10 ²⁷	2,0.10 ⁻⁹	7,4.10 ⁻¹²
700	3,2.10 ²⁷	-	2,6.10 ⁻⁸	-
800	8,0.10 ²⁶	1,3.10 ²⁵	1,0.10 ⁻⁷	5,7.10 ⁻¹⁰
900	1,0.10 ²⁶	-	8,2.10 ⁻⁷	-

Tableau III-5 : Paramètres des modèles empirique et développé de prévision de la durée de vie des fils Hi-Ni et Hi-Ni-S basés sur les résultats des travaux de W. Gautier [Gau06] et d'A. Laforêt [Laf09].

iv. Energies apparentes d'activation de l'endommagement des fils

A partir des valeurs du paramètre A₁ aux différentes températures, il est possible de calculer l'énergie d'activation de l'endommagement des fils (Equation III-8), et ainsi de prédire la durée de vie d'un fil quelle que soit la température, à condition que le mécanisme d'endommagement n'évolue pas.

$$A_1 = A_{10} e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad \text{eq. III-8}$$

Fibre	Ea (kJ.mol ⁻¹)	A ₁₀ (m ^{1-n/2} .MPa ⁻ⁿ .s ⁻¹)
NL207	140 ± 10	9,9.10 ⁻³
Hi-Ni	180 ± 10	97
Hi-Ni-S	180 ± 6	3,9
TS	100 ± 6	7,1.10 ⁻⁵
TS11	100 ± 6	5,4.10 ⁻⁵
Lox-M	150 ± 12	1,6.10 ⁻²
ZMI	170 ± 12	4,5

Tableau III-6 : Energies apparentes d'activation du phénomène d'endommagement des fils.

Sur la base de ces énergies d'activation, il est possible de séparer les fibres en 3 groupes (Tableau III-6) :

- TS et TS11 avec une énergie d'activation de 100 kJ.mol⁻¹
- NL207 et Lox-M avec une énergie d'activation 140-150 kJ.mol⁻¹
- Hi-Ni, Hi-Ni-S et ZMI avec une énergie d'activation de 170-180 kJ.mol⁻¹.

v. Vitesse de propagation des fissures

Les données de fissuration sous-critique peuvent également être utilisées pour calculer la vitesse de propagation des fissures (Annexe A-4). Des vitesses de fissuration allant de 0,1 à plus de 1000 nm/h sont ainsi calculées (Figure III-17), les Lox-M présentant les plus grandes et les ZMI les plus faibles vitesses. Les autres fibres, y compris les Hi-Ni, Hi-Ni-S et TS ont des vitesses de fissuration proches, avec des sensibilités chimiques pourtant très différentes.

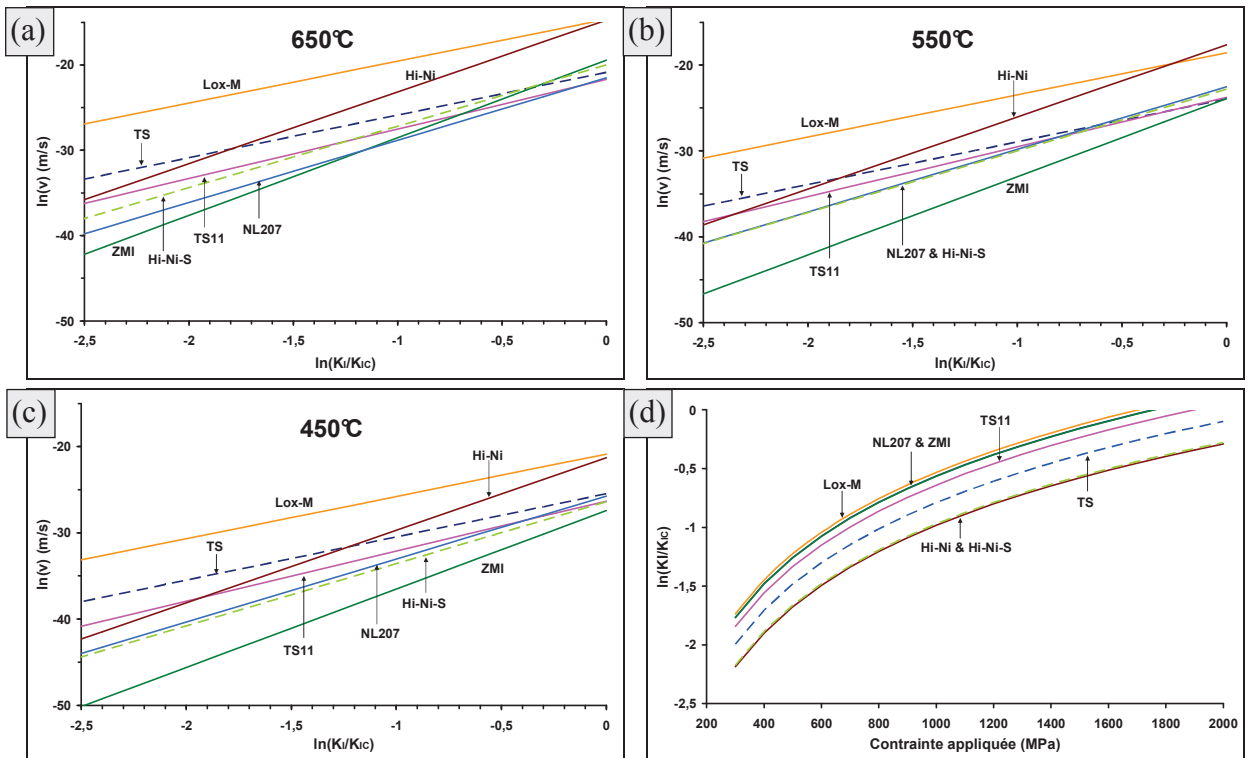


Figure III-17 : Vitesse de fissuration des fibres à 650°C (a), 550°C (b), 450°C (c) et valeur de $\ln(K_I/K_{IC})$ pour la fibre de rang α en fonction de la contrainte appliquée (état initial avant fissuration) (d).

A titre indicatif, le tableau III-7 regroupe les tailles de défauts critiques des fibres pour différentes contraintes appliquées. Concernant les fibres Hi-Ni et Hi-Ni-S, il apparaît qu'un défaut d'une taille supérieure au diamètre des fibres est nécessaire pour entrainer leur rupture à 400MPa. Ce modèle ne prend effectivement pas en compte l'augmentation de la contrainte appliquée provoquée par i) la rupture progressive des fibres du fil ou ii) la fissuration (diminution de la section des fibres).

Contrainte	Taille du défaut critique (nm)						
	NL207	Hi-Ni	Hi-Ni-S	TS	TS11	Lox-M	ZMI
$\sigma_{r \alpha}$	370	300	390	200	270	330	260
$\sigma_{r \max}$	70	140	200	70	70	60	40
$\sigma_{r \min}$	600	400	650	170	430	540	240
400 MPa	7 100	13 000	17 000	6 000	6 200	6 000	5 000
600 MPa	3 100	6 000	7 500	2 700	2 700	2 700	2 200
800 MPa	1 800	3 400	4 200	1 500	1 500	1 500	1 200
1 000 MPa	1 100	2 200	2 700	970	980	970	800
1 200MPa	780	1 500	1 900	670	680	670	560

Tableau III-7 : Tailles de fissures critiques sur les fibres SiC selon la contrainte appliquée.

e) Dispersion des essais de fatigue statique

Les essais de fatigue statique présentent naturellement une grande dispersion qui n'a, pour l'instant, pas été abordée. Pourtant, un facteur 1000 peut séparer les durées de vie minimales de celles maximales [Del08]. Sachant qu'au sein d'un composite les torons (fils densifiés) les plus fragiles pilotent la rupture, il est important d'avoir les outils pour estimer la durée de vie de ces fils les plus faibles.

i. Caractérisation de la dispersion

La dispersion sur une série d'essais peut être caractérisée de différentes manières. Pour ces travaux, 3 méthodes sont abordées mais seule l'une d'entre elles est développée :

- définition du facteur multiplicatif (FM) entre la durée de vie minimale et maximale à une (procédure DDV2) ou plusieurs conditions (procédure DDV1)
- détermination des paramètres statistiques de Weibull (Equation III-10)
- définition d'un coefficient de variation (CV ou CV_{\log}) (Equation III-11).

La première méthode appliquée aux résultats de la procédure DDV1 se résume par un encadrement des durées de vie expérimentales avec le modèle empirique en ajustant le paramètre A. La dispersion est alors caractérisée par le facteur séparant A_{maximal} et A_{minimal} (Figure III-18). FM est proche de 100 quelle que soit la température des essais ou la nature de la fibre.

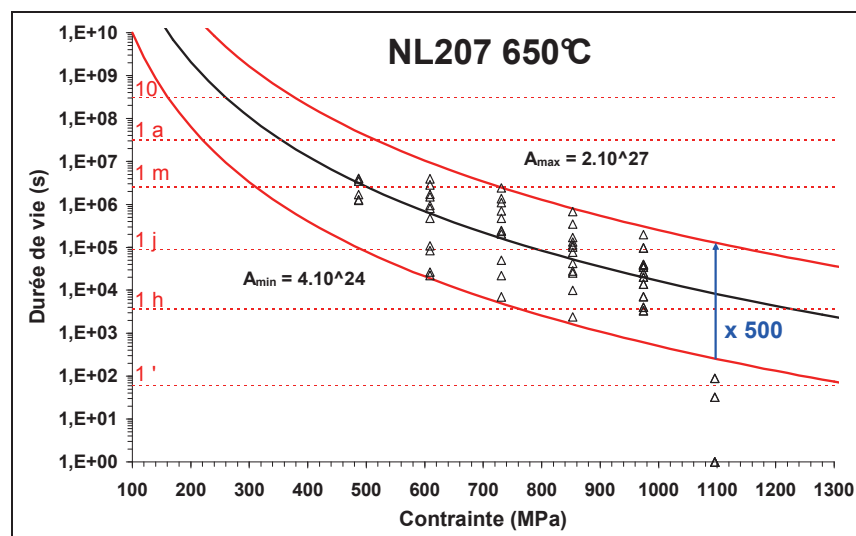


Figure III-18 : Définition du facteur multiplicatif (FM) sur les essais de fatigue statique des fils NL207 à 650°C.

Les autres méthodes se basent sur les données de la littérature [Gau06] [Del08] [Laf09] ou sur celles de ce travail répondant à la procédure DDV2 (répétition des essais pour une condition donnée), soit 16 séries au total (Tableau III-8). Les fils ZMI, NL202 et NL207 sont ici étudiés à l'état désensimé, les autres fils sont testés ensimés.

Fibre	condition	Essais	FM	m_{ddv}	t_0 (s)	CV	CV _{log}	Réf
NL202	400 MPa 600°C	20	94	0,95	$3,23 \cdot 10^4$	1,2	0,13	[Del08]
NL207	850 MPa 650°C	30	670	0,67	$1,02 \cdot 10^5$	1,4	0,17	
Hi-Ni	1200 MPa 500°C	33	520	0,93	$1,62 \cdot 10^5$	1,5	0,12	[Laf09]
Hi-Ni	1700 MPa 500°C	29	400	0,78	$2,96 \cdot 10^4$	1,1	0,16	[Laf09]
Hi-Ni	350 MPa 800°C	10	560	0,59	$7,06 \cdot 10^5$	1,5	0,16	[Gau06]
Hi-Ni-S	1300 MPa 600°C	6	85	0,78	$2,06 \cdot 10^5$	1,5	0,13	[Gau06]
Hi-Ni-S	1700 MPa 600°C	8	160	0,73	$2,96 \cdot 10^4$	1,5	0,16	[Gau06]
Hi-Ni-S	800 MPa 600°C	9	340	0,56	$7,82 \cdot 10^5$	1,5	0,17	[Gau06]
TS	840 MPa 550°C	30	52	1,44	$6,05 \cdot 10^5$	0,86	0,066	
TS	840 MPa 650°C	200	160	1,44	$4,67 \cdot 10^4$	0,67	0,085	
TS	600 MPa 650°C	30	74	1,44	$1,20 \cdot 10^5$	0,87	0,075	
TS11	830 MPa 650°C	30	32	1,83	$3,50 \cdot 10^4$	0,87	0,065	
Lox-M	940 MPa 650°C	30	53	1,30	$2,66 \cdot 10^4$	0,83	0,096	
ZMI	500MPa 600°C	16	50	1,07	$1,59 \cdot 10^5$	1,5	0,085	[Del08]
ZMI	910 MPa 550°C	30	136	0,78	$2,70 \cdot 10^4$	1,4	0,14	
ZMI	910 MPa 650°C	30	170	0,84	$2,65 \cdot 10^5$	1,4	0,12	

Tableau III-8 : Paramètres de dispersion des essais de durée de vie tirés de la procédure DDV2.

La dispersion des essais de durée de vie semble bien représentée par la statistique de Weibull (Figure III-19). Des modules (m_{ddv}) compris entre 0,5 et 1,5 sont ainsi calculés ce qui traduit une très forte dispersion des durées de vie. L'inconvénient de cette méthode est que le module de Weibull n'est pas transposable dans d'autres conditions d'essais car il apparaît inconstant (Tableau III-8).

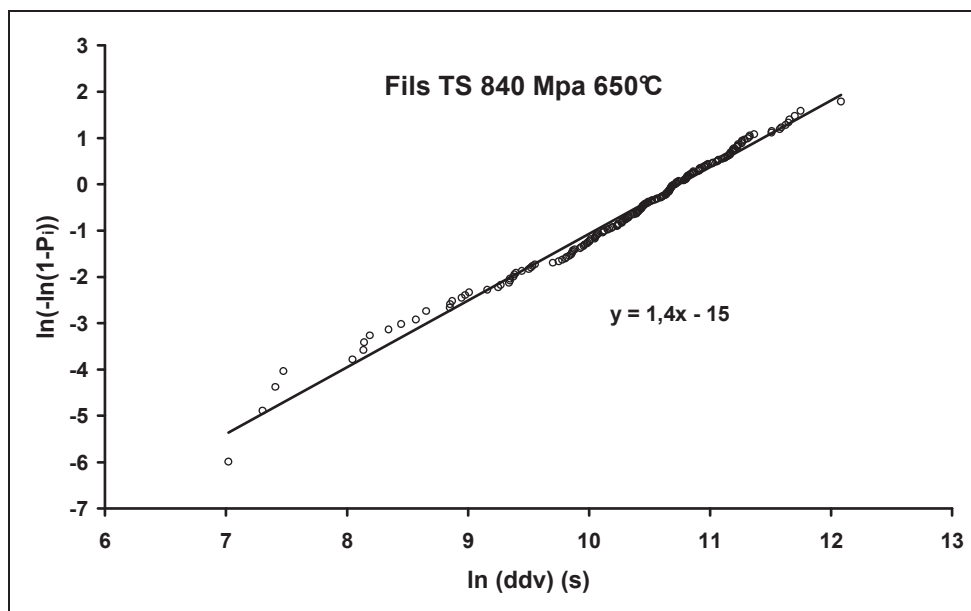


Figure III-19 : Détermination des paramètres de Weibull sur la distribution des durées de vies des fils TS à 650°C sous air et soumis à une contrainte de 840MPa.

La dernière méthode consiste à définir un coefficient de variation (Equation III-12) qui est une constante matériau. Ce coefficient permet d'estimer quelle que soit la condition, à partir de la durée de vie moyenne issue du modèle empirique ou développé, l'écart type et donc la dispersion selon une loi normale. Par ce moyen, les diagrammes SPT (Strength-Probability-Time) basés sur des dispersions réelles peuvent être construits [Dav73].

$$CV = \frac{\text{écart.type}(ddv)}{\text{moyenne}(ddv)} \quad CV_{\log} = \frac{\text{écart.type}[\ln(ddv)]}{\text{moyenne}[\ln(ddv)]} \quad \text{eq. III-9}$$

Deux familles de dispersion apparaissent distinctement (Tableau III-8) :

- fibres Tyranno ensimées, CV et CV_{\log} moyens de 0,82 et 0,078 respectivement
- fibres Nicalon ou Tyranno désensimées (ZMI), CV et CV_{\log} moyens de 1,45 et 0,14.

La première famille est moins dispersée, ce qui peut s'expliquer par un meilleur arrangement des fibres dans le fil et sa plus grande facilité de préparation. D'après ces données, le facteur manipulateur sur la caractérisation de la dispersion est faible (coefficients similaires malgré 4 auteurs et opérateurs différents), ce qui facilite les interprétations.

ii. Diagrammes SPT

Dans un dessein de certification des composites à matrice céramique, l'aspect statistique doit être pris en compte. W. Gauthier l'intègre à travers le rang de la fibre critique, ce qui traduit l'effet du pontage interfibre [Gau06]. Cette méthode rend compte de l'augmentation de la dispersion pour des contraintes appliquées proches de la rupture mais est inadaptée aux faibles contraintes. La méthode basée sur le coefficient de variation (CV ou CV_{\log}) semble quant à elle plus adaptée et permet d'intégrer la notion de taux de survie des fils selon une loi normale (construite avec la moyenne et l'écart type). L'utilisation du CV_{\log} s'avère plus juste et représentative que le CV. Cette méthode est appliquée aux 7 types de fibres étudiés à 450°C (Figure III-20). Le point correspondant à l'objectif de durée de vie pour l'aéronautique (100 000 h, 400 MPa) est ajouté à ces diagrammes SPT, afin de visualiser les fibres l'atteignant.

A 450°C et pour un taux de survie de 50 % (la moitié des fils n'atteignent pas cette durée de vie), seule la fibre TS est en deçà de l'objectif, tandis que les fibres TS11 et Lox-M l'atteignent tout juste. La ZMI s'avère très stable en conditions de fatigue statique, ce qui est cohérent avec sa faible réactivité chimique, définie au chapitre précédent, attribuée au dopage par le zirconium. Le comportement en durée de vie à 450°C de la fibre NL207 semble très proche de celui de la Hi-Ni, tendance non confirmée à l'échelle composite en raison probablement de l'effet structure.

Pour un taux de survie de 80 %, seules les fils ZMI et Hi-Ni-S excèdent l'objectif, et pour un taux de survie de 95%, plus aucune ne l'atteint. Dans le cas de la ZMI, le coefficient de variation correspond à celui des fils désensimés (0,14). En utilisant le CV_{\log} des Tyranno ensimées (0,078), l'évolution avec le taux de survie serait plus modérée et les fils demeureraient au dessus de l'objectif même pour un taux de survie de 99 %.

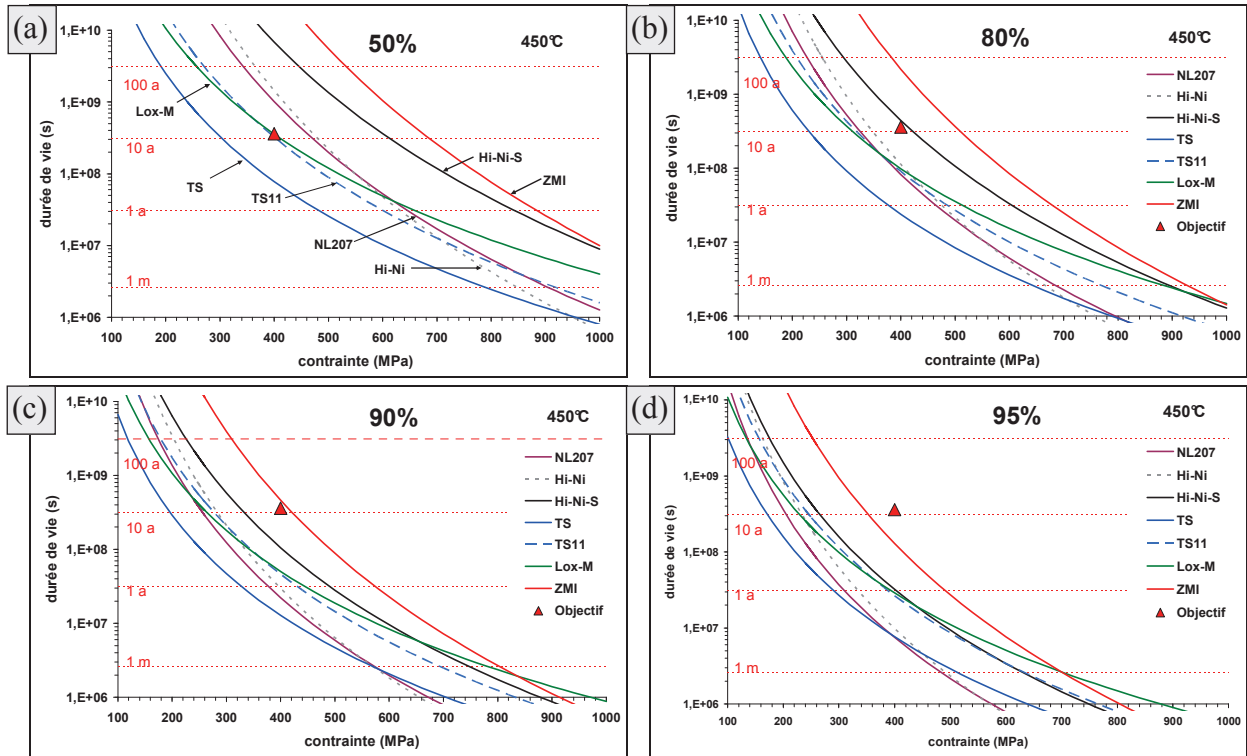


Figure III-20 : Diagrammes SPT à 50 (a), 80 (b), 90 (c) et 95% (d) de chances de survie à 450°C.

A partir de ces données, le gain en durée de vie à atteindre pour l'objectif peut être calculé sur chacun des fils à 450°C et 400MPa (ou toutes autres conditions). Ceci permet de sélectionner les fils potentiels pour l'application et ceux nécessitant une amélioration (cf. III-3). Pour ces travaux, le taux de survie de 50 % est utilisé. Un gain d'un facteur 4,6 doit être atteint sur les fils TS (Tableau III-9). Dans le cas des fils TS11 et Lox-M, une marge par rapport à l'objectif demanderait aussi l'amélioration de la durée de vie. Les fibres NL207, Hi-Ni, Hi-Ni-S et ZMI n'ont quant à elles pas besoin d'être protégées de l'environnement.

Taux survie (%)	NL207	Hi-Ni	Hi-Ni-S	TS	TS11	Lox-M	ZMI
50	0,36	0,25	0,053	4,6	1,1	1,0	0,0086
60	0,76	0,54	0,12	6,6	1,6	1,5	0,021
70	1,7	1,2	0,29	9,6	2,47	2,2	0,054
80	4,4	3,2	0,82	15	4	3,7	0,17
90	16	12	3,4	28	7,8	7,2	0,78
95	48	37	11	47	13	12	2,8
99	370	290	100	120	38	35	31

Tableau III-9 : Gain à atteindre en durée de vie à 450°C pour atteindre l'objectif (100 000 h 400 MPa) pour différents taux de survie.

A partir de ces diagrammes SPT, il est enfin possible d'estimer le taux de survie des durées de vie minimale et maximales expérimentales. Dans le cas de la TS testée à 450°C, les essais sont encadrés avec des taux de survie de 10 et 99 % par exemple (Figure III-21). Un résultat proche est obtenu sur les autres fibres et les autres conditions.

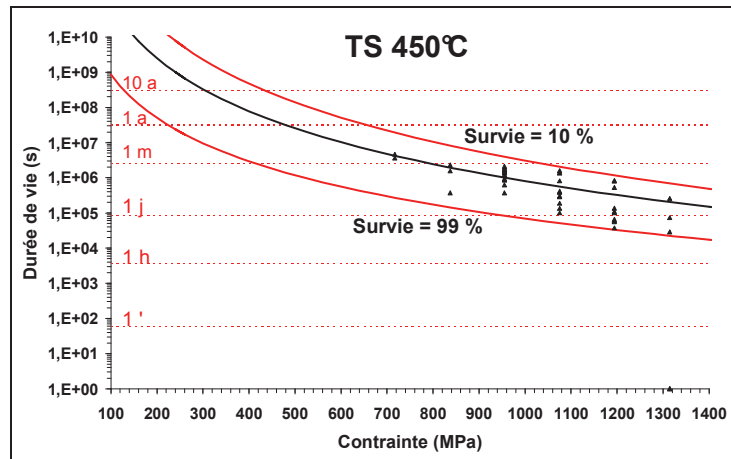


Figure III-21 : Encadrement de la durée de vie des fils TS à 450°C par le taux de survie.

iii. Origine de la dispersion des durées de vie

Comme l'ont montré les études précédentes, les résultats des essais de fatigue statique sont très dispersés. Ainsi, la durée de vie moyenne d'un fil est-elle près de dix fois supérieure à celle du fil le plus fragile. En condition de fatigue statique, chaque défaut surfacique se propage lentement suivant :

- la sévérité du défaut, distribution des contraintes à rupture
- la contrainte appliquée à la fibre, distribution non uniforme au sein du fil (Annexe A-3)
- la présence de contacts interfibrés
- l'arrangement du fil (structure) via la distribution des valeurs de γ .

Les deux premières hypothèses sont déduites du modèle développé : la durée de vie est d'autant plus faible que la contrainte appliquée est grande ou que le défaut l'initiant est gros, et ce élevé à la puissance n ou $n/2$ respectivement. Ceci explique une partie de la dispersion des durées de vie des fils.

Les pontages interfibrés ont été identifiés précédemment et se produisent lorsque deux fibres proches ou en contact s'oxydent en condition de fatigue statique (Figure III-14). Ils entraînent la formation de paquets de fibres plus ou moins gros qui fragilisent les fils (diminution du rang de la fibre critique), car la rupture de l'une des fibres du paquet entraîne la ruine de ce dernier. Une autre source de dispersion vient de la probabilité qu'une fibre fragile appartienne à un gros paquet, entraînant avec elle la rupture de ses voisines faiblement endommagée [Los10]. Ceci pourrait être modélisé informatiquement en identifiant des distances séparant les fibres au sein d'un fil brut contraint, à partir de tomographies X ou d'images MEB transverses par exemple (Figure III-22).

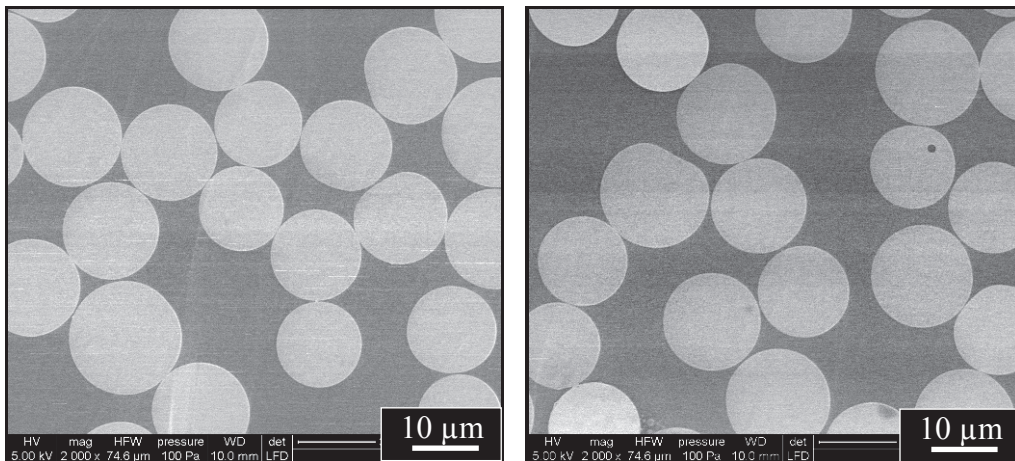


Figure III-22 : Section d'un fil NL207 soumis à une contrainte de 850 MPa à température ambiante, identification des contacts interfibres initiaux qui entraîneront la formation de paquets de fibres jointives en fatigue statique.

Ces pontages se produisent dès les premiers nanomètres d'oxydation et peuvent entraîner des surcontraintes. En effet, en oxydation statique (en l'absence de contrainte) ces ponts d'oxyde ne sont pas présents car les fibres ont la liberté de se repousser. En revanche, en fatigue statique, sous l'effet de la contrainte appliquée (qui fige la position des fibres dans le fil), la couche de silice se déforme plastiquement et fusionne. L'accès de l'oxygène à ces points de contact semble plus faible (épaisseur de silice moindre due à la plus grande distance à parcourir pour l'oxygène, figure III-14). Des surcontraintes locales, dont l'origine est floue, pourraient apparaître à ces points de contact (Figure III-23)

Les faciès de rupture montrant la fissuration sous critique d'une fibre (front d'avancée successif d'une fissure) au sein d'un fil sont associés à un pont oxyde. Cela a été constaté sur l'ensemble des types de fibres et sur plus d'une trentaine de faciès (Figure III-24). Les surcontraintes locales au niveau des contacts pourraient donc être à l'origine de l'endommagement des fibres au sein des fils, ce qui remet en cause le changement d'échelle fibre/fil précédemment proposé par le modèle développé de prévision de la durée de vie. Ce facteur devrait, en toute rigueur, être intégré au modèle. Une autre source de dispersion serait ainsi envisageable : la probabilité qu'un défaut majeur se trouve au niveau d'un pont oxyde.

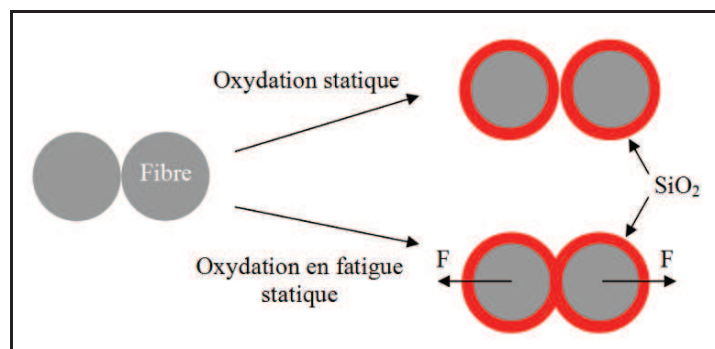


Figure III-23 : Schéma de la formation de pontage en fatigue statique

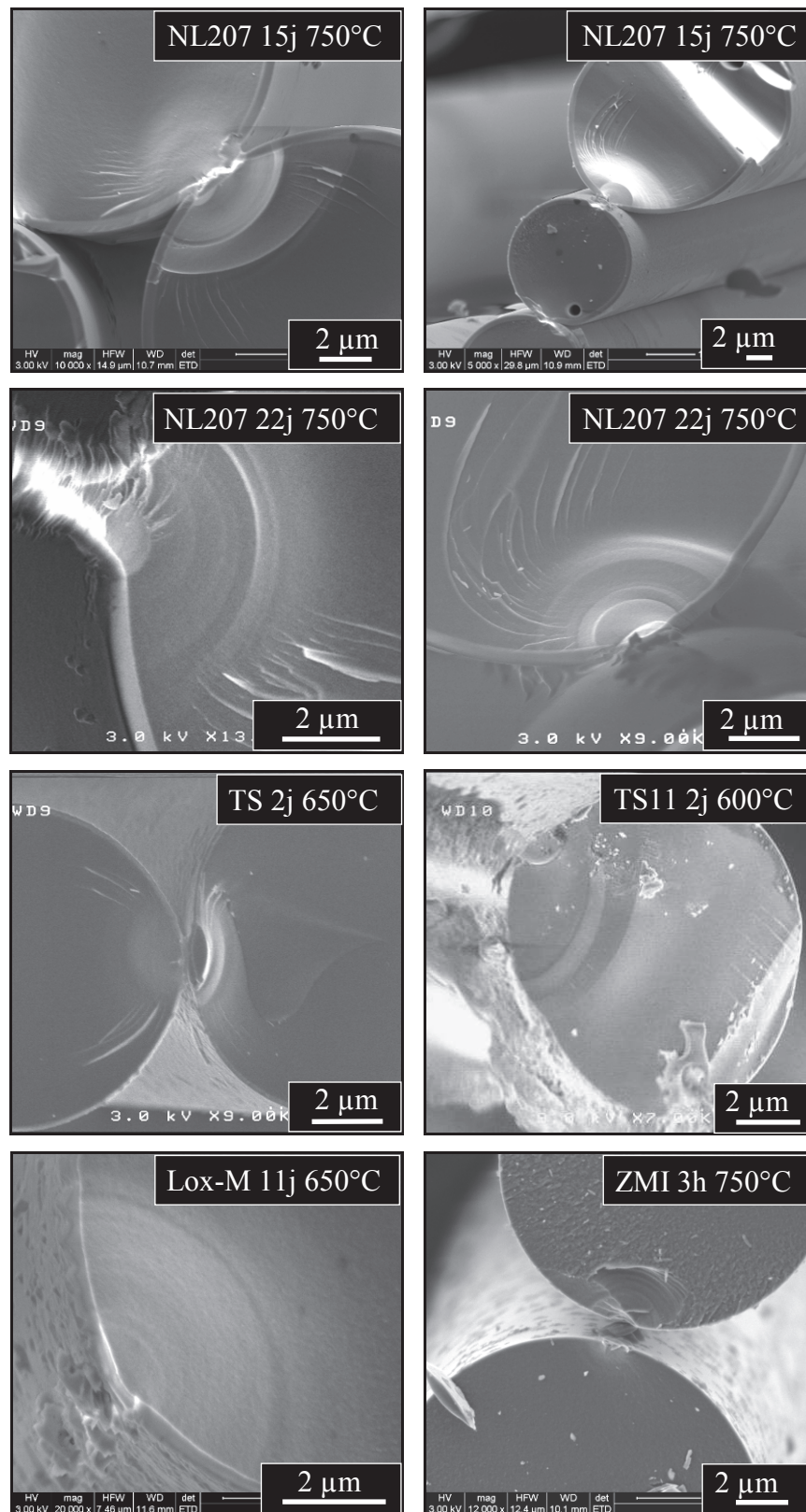


Figure III-24 : Faciès de fissuration sous-critique obtenus sur des fils testés en conditions de fatigue statique.

La dernière origine de dispersion étudiée dans ces travaux porte sur le calcul de la contrainte appliquée au fil et plus précisément sur le paramètre $\bar{\gamma}$ utilisé. En effet, les essais de traction ont montré que γ varie entre 0 et 30 %, ce qui implique une incertitude significative sur la contrainte appliquée à un fil. La méthode ici utilisée a été développée par T. Fett et. al [Fet97]. Elle se résume ainsi : le fil le plus chargé (présentant la valeur de γ la plus grande selon l'équation III-1) aura la durée de vie la plus faible et inversement. A partir des essais de traction et de fatigue statique, les dispersions sur γ (Tableau III-10) et sur la durée de vie (Tableau III-8) ont respectivement été modélisées par une loi de Weibull. La méthode consiste à associer à la durée de vie de probabilité P la contrainte appliquée de probabilité 1-P correspondant à la valeur de γ (Figure III-25).

Cette méthode permet de construire un diagramme d'endurance à une température donnée, sans avoir balayé les contraintes mais juste à partir de leur dispersion. Les paramètres de prévision de la durée de vie (n et A) peuvent en être extraits (Figure III-25). Plus $n_{\text{prédit}}$ est proche de $n_{\text{expérimental}}$, plus la mesure d'étendue des γ traduit la dispersion des durées de vie. Cette démarche a été appliquée aux séries de valeurs de la procédure DDV2 et montre que $n_{\text{prédit}}$ est toujours supérieur à $n_{\text{expérimental}}$, hormis dans le cas de la Hi-Ni-S (Tableau III-10). Moins de 10 essais de fatigue statique ont été réalisés sur cette fibre, ce qui est insuffisant pour caractériser convenablement leur dispersion.

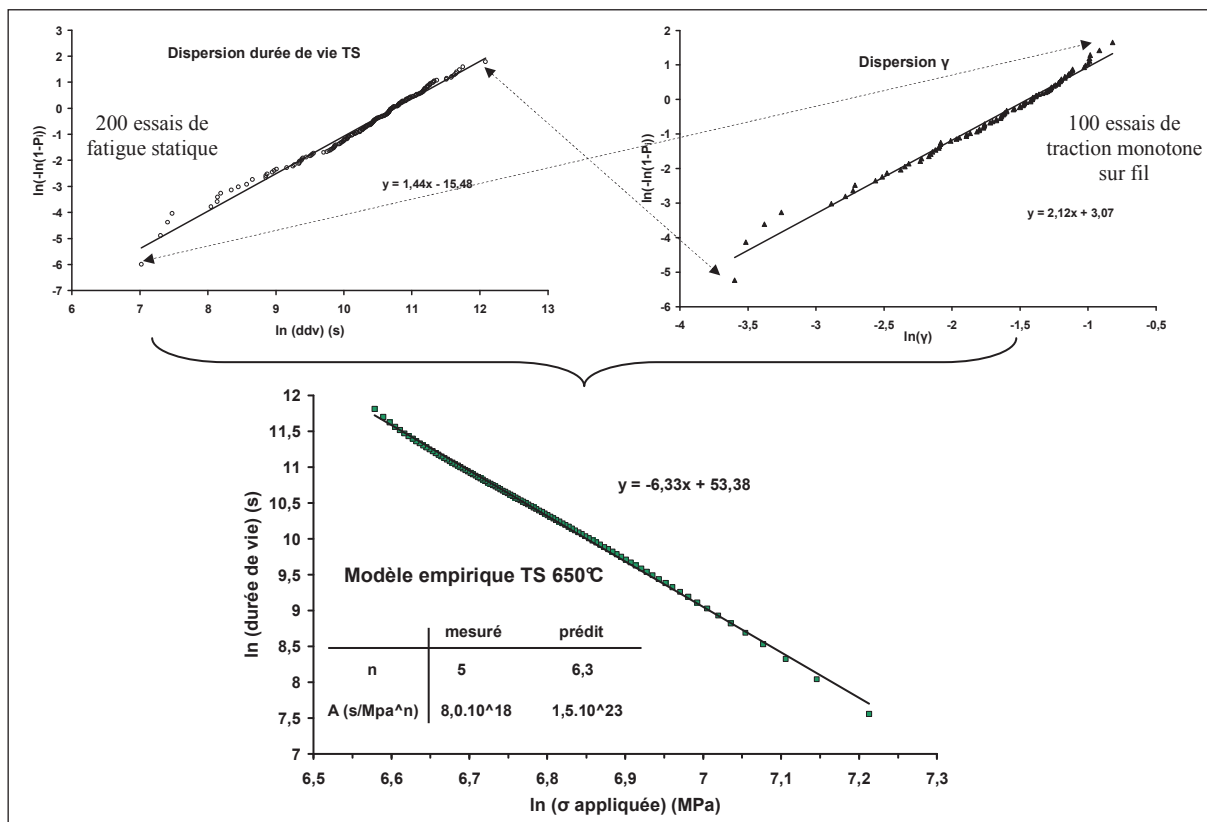


Figure III-25 : Calcul des paramètres de prévision de la durée de vie des fils TS par association des dispersions sur les durées de vies à 840MPa et 650°C et sur les valeurs de γ .

D'après ces résultats, il apparaît donc que la dispersion sur γ ne suffit pas, à elle seule, à interpréter l'étendue des durées de vie mesurée pour une condition donnée, même si ce facteur est important. En intégrant les 3 autres sources de dispersion évoquées précédemment (sévérité du défaut, uniformité de la contrainte au sein du fil et contacts interfibrés), il devrait être possible d'évaluer les bons paramètres, et ainsi de n'avoir besoin que d'essais à une contrainte donnée pour mesurer n , A et construire le diagramme d'endurance à la température choisie.

Fibre	Traction / fils			Fatigue statique						Réf
	m_γ	γ_0	CV_γ	Condition	$n_{\text{prédit}}$	$A_{\text{prédit}}$	CV_{\log}	$CV_{\log} \times CV_\gamma$		
NL207	3,72	0,22	0,32	850 MPa 650°C	25,2	$5,0 \cdot 10^{78}$	0,17	0,054		
Hi-Ni				1200 MPa 500°C	11,9	$8,5 \cdot 10^{39}$	0,12	0,061	[Laf09]	
Hi-Ni	2,13	0,20	0,51	1700 MPa 500°C	14,2	$7,4 \cdot 10^{45}$	0,16	0,082	[Laf09]	
Hi-Ni				350 MPa 800°C	18,8	$3,8 \cdot 10^{60}$	0,16	0,082	[Gau06]	
Hi-Ni-S				1300 MPa 600°C	6,05	$1,2 \cdot 10^{23}$	0,13	0,075	[Gau06]	
Hi-Ni-S	1,67	0,3	0,58	1700 MPa 600°C	6,46	$2,9 \cdot 10^{23}$	0,16	0,093	[Gau06]	
Hi-Ni-S				800 MPa 600°C	8,42	$4,6 \cdot 10^{30}$	0,17	0,099	[Gau06]	
TS				840 MPa 550°C	6,35	$2,2 \cdot 10^{24}$	0,066	0,030		
TS	2,12	0,23	0,46	840 MPa 650°C	6,33	$1,5 \cdot 10^{23}$	0,085	0,039		
TS				600 MPa 650°C	6,35	$4,4 \cdot 10^{23}$	0,075	0,034		
TS11	1,88	0,16	0,53	830 MPa 650°C	7,49	$1,6 \cdot 10^{26}$	0,065	0,034		
Lox-M	3,72	0,28	0,32	940 MPa 650°C	9,17	$3,3 \cdot 10^{31}$	0,096	0,030		
ZMI				500MPa 600°C	13,2	$1,5 \cdot 10^{44}$	0,085	0,021	[Del08]	
ZMI	4,57	0,28	0,25	910 MPa 550°C	18,1	$7,6 \cdot 10^{57}$	0,14	0,035		
ZMI				910 MPa 650°C	16,8	$1,1 \cdot 10^{55}$	0,12	0,030		

Tableau III-10 : Coefficient de prévision de la durée de vie établis par association des dispersions sur les durées de vie et γ .

Un autre moyen de caractériser la dispersion de γ est de calculer, à partir des essais de traction, son coefficient de variation (CV_γ), compris entre 0,25 et 0,58 (Tableau III-10). Le produit de CV_γ et CV_{\log} (issus du tableau III-8) s'avère du même ordre de grandeur et vaut 0,053 en moyenne. Cette moyenne chute à 0,036 en ne considérant que les valeurs de ce travail et pourrait être défini comme une constante indépendante du type de fibre (Tableau III-10). Cela signifierait que la dispersion des γ serait proportionnelle à la dispersion des durées de vie. Il en découlerait que la dispersion des durées de vie, grandeur difficile à établir expérimentalement car elle demande un grand nombre d'essais de longue durée, serait estimée par de simples essais de traction. Cette valeur de 0,036 regroupe en réalité les autres facteurs de dispersion de la durée de vie. Sa relative stabilité quelle que soit la fibre, la température d'essai ou la contrainte appliquée, montre que l'arrangement du fil, traduit par γ , est le facteur distinguant le plus distinctement les fibres entre elles en termes de dispersion des essais.

Cette observation permet de mettre en place la première des 4 méthodes de prévision de la durée de vie de fils et de leur dispersion en l'absence d'essai de fatigue statique, la méthode MAZ1, reprise à la fin de la partie suivante, qui se résume ainsi :

- calcul du coefficient de variation de γ (CV_γ) à partir de tractions sur fils
- estimation du coefficient de variation CV_{\log} en utilisant $CV_\gamma \times CV_{\log} = 0,036$

Conclusions

Cette partie a présenté deux procédures d'essais de fatigue statique i) DDV1 basée sur un balayage des contraintes et des températures pour construire les diagrammes d'endurance et ii) DDV2 basée sur la réalisation de 30 essais à une condition donnée pour caractériser la dispersion. Ces deux procédures ont été appliquées sur 5 types de fibres à l'échelle de fils : NL207, TS, TS11, Lox-M et ZMI. La réalisation d'essais de traction sur fils permet de définir le paramètre γ , ensuite utilisé pour corriger la contrainte qui leur est appliquée. Les données des fils Hi-Ni et Hi-Ni-S ont, par ce biais, été intégrées à cette étude. Le calcul de l'incertitude en fonction du nombre d'essais montre que la procédure DDV2 est plus précise et qu'un minimum de 30 essais sur fils doit être réalisé.

Les fils SiC de première génération sont soumis à un mécanisme d'endommagement progressif chimico-mécanique, caractérisé par les paramètres des modèles empirique et développé. L'exposant n varie selon la fibre de première génération et semble dépendre de la nature de l'élément de dopage : avec le titane n est proche de 5, avec le zirconium n est proche de 9, sans élément de dopage n est proche de 7. L'hétéroélément semble avoir une grande influence sur la contribution chimique du mécanisme d'endommagement des fibres, ce qui est cohérent avec les résultats du chapitre précédent. L'évolution de A_1 avec la température suit une loi d'Arrhenius et donne les énergies d'activation de l'endommagement des fils, qui sont comprises entre 100 et 180 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A partir de ces données, il est possible de prédire la durée de vie des fils quelle que soit la température ou la contrainte appliquée sous air, l'influence de l'atmosphère n'ayant pas été étudiée.

La dispersion des durées de vie des fils est caractérisée à partir des résultats de la procédure DDV2 et trouve 4 origines : i) la taille des défauts surfaciques, ii) la distribution des contraintes appliquées aux fibres, iii) la formation de pontages interfibres et iv) l'arrangement du fil (γ). Les trois premières peuvent être considérées comme constantes selon le type de fibre ou les conditions d'essais, tandis que la dernière, traduisant l'organisation du fil avant l'essai, est dominante. Ces dispersions peuvent être caractérisées par une loi de Weibull ou la définition d'un coefficient de variation, qui s'avère indépendant des conditions d'essais. Les diagrammes SPT sont construits à partir de ce dernier et intègrent l'aspect taux de survie des fils, intéressant dans la certification des CMC. En comparant la durée de vie, avec un taux de survie de 50%, à l'objectif fixé (100 000 h, 450°C 400 MPa), il apparaît que les fils TS, TS11 et Lox-M ne sont pas suffisamment stables en conditions de fatigue statique.

2. Mécanisme d'endommagement lent

Les démarches mises en place dans la partie précédente sont longues et délicates, ce qui explique que seules 5 fibres aient pu être étudiées. L'un des objectifs serait de construire les outils permettant d'estimer la durée de vie des autres fibres SiC à partir de leurs seules propriétés chimiques et mécaniques sans réaliser d'essais de fatigue statique ou en minimisant leur nombre. Une telle démarche demande dans un premier temps une bonne connaissance des mécanismes d'endommagement des fibres et des fils. Pour ces travaux, la fissuration sous critique ne constituera qu'une hypothèse à vérifier ou à réfuter.

a) Mécanisme d'endommagement sur monofilament

Les résultats obtenus sur fils sont perturbés par l'effet structure, ce qui empêche l'étude directe du mécanisme d'endommagement des fibres. C'est pourquoi l'endommagement a été étudié à l'échelle monofilamentaire (endommagement intrinsèque uniquement) puis a été transposé à l'échelle du fil. Comme le montrent les diagrammes d'endurance des fils, la durée de vie est pilotée par un mécanisme chimique (sous air ambiant) activé par la contrainte appliquée. Des essais d'oxydation monofilamentaire sous contrainte ont donc été réalisés pour identifier les mécanismes mis en jeu. La théorie veut que, dans ces conditions, chaque défaut surfacique croisse à une vitesse dépendant de sa taille initiale, de la contrainte appliquée et de la température (Equation III-10 issue de l'équation A4-3).

$$a_t = C_j - \left(\frac{t(2-n)A_{10}e^{\frac{-E_a}{RT}} \sigma^n \cdot Y^n}{2} \right)^{\frac{2}{2-n}} \quad \text{eq. III-10}$$

avec C_j la taille du défaut initiale et a_t sa taille au temps t .

En réalisant des essais de traction à température ambiante sur des fibres testées en oxydation sous contrainte interrompue, il devrait être possible d'observer la croissance d'une fissure depuis un défaut surfacique sur le faciès de rupture. Un tel travail n'a, à notre connaissance, jamais été entrepris sur des monofilaments de faible diamètre, quelle que soit leur nature (verre, alumine, SiC...). En effet le mécanisme de fissuration sous-critique des fibres SiC n'a, jusqu'alors, été illustré qu'à l'échelle de fils (effet structure) au niveau de pontage interfibrés (Figure III-24).

i. Influence de la contrainte sur l'endommagement des fibres en oxydation

Dispositif et démarche expérimentale d'oxydation sous contrainte

Le dispositif expérimental consiste en un four résistif vertical traversé par 10 tubes en alumine débouchants (atmosphère ambiante à hygrométrie non contrôlée mais uniforme) (Figure III-26) [Gau06]. Les fibres de plus de 40 cm de longueur (configuration mors froids) sont collées (colle Loctite[®]) à leurs deux extrémités à des crochets métalliques et disposées dans les tubes. Cette configuration d'essai diminue drastiquement le taux de perte durant l'installation des échantillons. Un matériau élastomère, supportant ensuite la charge, est fixé manuellement au crochet inférieur. De la même manière que pour les fils, l'utilisation d'un matériau moins rigide dans la fixation permet de charger l'éprouvette délicatement, et dans le cas présent d'absorber les vibrations. Le four n'est mis à sa température de consigne (étalonnée pour chacun des tubes) qu'une fois les 10 fibres chargées.

Les contraintes et les températures sont choisies arbitrairement de sorte que la durée de l'essai excède 10 heures (pour négliger l'inertie supérieure à une heure du four). L'essai est interrompu (arrêt du four) lorsqu'au moins 3 des 10 fibres testées ont rompu, ceci afin de se placer dans des conditions d'endommagement « sévère ». A la différence des essais sur fils, le refroidissement des échantillons n'entraîne pas leur rupture (absence des pontages, effet structure) ce qui permet de décharger et de récupérer les fibres. A ce stade, leurs diamètres, et les contraintes appliquées en décollant, sont encore inconnus.

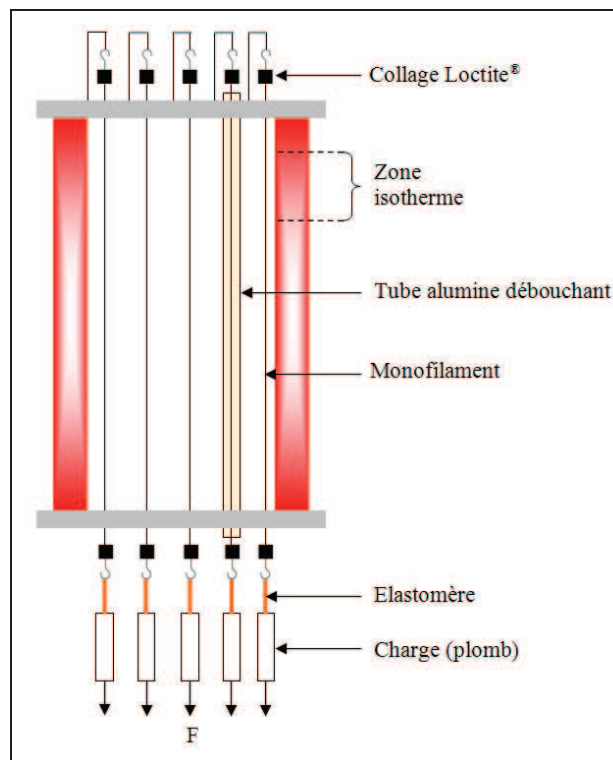


Figure III-26 : Dispositif d'essais d'oxydation sous contrainte de monofilaments.

Ces fibres sont alors testées en traction monotone. La zone isotherme du four (6 cm à $\pm 5^\circ\text{C}$) permet de préparer deux cadres de traction ($L_0 = 25$ mm) pour chaque fibre. Les faciès de rupture sont systématiquement récupérés et observés afin d'identifier l'origine du défaut et de mesurer le diamètre réel de la fibre (ce qui permet le calcul de la contrainte), l'épaisseur de la couche d'oxyde et les rayons miroir (Annexe A-2). Une autre procédure consistant à observer au MEB des sections de fibres oxydées sous contrainte sans les tester mécaniquement a également été utilisée dans l'étude des cinétiques d'oxydation sous charge.

Endommagement des fibres lors d'une oxydation sous contrainte

Dix séries d'oxydation sous contrainte ont été réalisées dont 8 suivies d'essais de traction monotone. Les propriétés mécaniques résiduelles (moyennes) des fibres sont supérieures à 2000 MPa, hormis pour les essais sur NL207 de 20 jours à 800°C (Tableau III-11). Cette diminution des contraintes à rupture ne peut s'expliquer par la différence de dilatation thermique ou la différence de déformation élastique entre les fibres et la silice qui représentent des surcontraintes surfaciques de l'ordre de 100 MPa dans le cas présent. La réduction de la section des fibres n'est également pas suffisante pour expliquer ces pertes.

Fibre	Conditions	Gamme des σ_{app} (MPa)	essais	e_{SiO_2} (nm)	σ_r (MPa)	E (GPa)	ε_r (%)	Am (MPa.m ^{1/2})
NL207	brute	-	100	-	2800	210	1,3	2,4
	18h 800°C	400-1100	20	100	2000	235	0,7	1,6
	51h 800°C	200-1100	22	230	2100	200	1,0	1,6
	20j 800°C	300-600	12	750	1300	220	0,9	1,0
Hi-Ni	brute	-	49		3100	300	1,0	2,9
	2j 800°C	700-1400	15	50	2400	300	0,8	2,1
	10j 800°C	300-600	13	200	2100	300	0,9	1,8
TS	brute	-	72		3100	180	1,8	1,7
	1j 650°C	600-1200	15	180	2650	190	1,4	1,8
	52h 650°C	600-1200	20	250	2000	190	1,1	1,4

Tableau III-11 : Propriétés mécaniques résiduelles des fibres oxydées sous contraintes.

Afin de comprendre l'endommagement des fibres, supposé être dû à la fissuration sous critique, il est important de comprendre comment évolue une fissure « surfacique » au cours d'un essai (loi $V = AK_I^n$). Ceci est illustré dans le cas d'une fibre NL207 portée sous air à 800°C , soumise à une contrainte de 500 MPa et présentant un défaut initial de 70 nm (fissure la plus petite du fil) ou de 600 nm (fissure la plus grosse du fil) à partir des paramètres issus des fils. Deux régimes peuvent alors être distingués (Figure III-27) :

- incubation, la croissance de la fissure est négligeable (quelques nanomètres) durant plusieurs heures ou mois, selon la taille du défaut critique initial
- emballement, la fissure croît rapidement pour atteindre sa taille critique (ici $4,5 \mu\text{m}$).

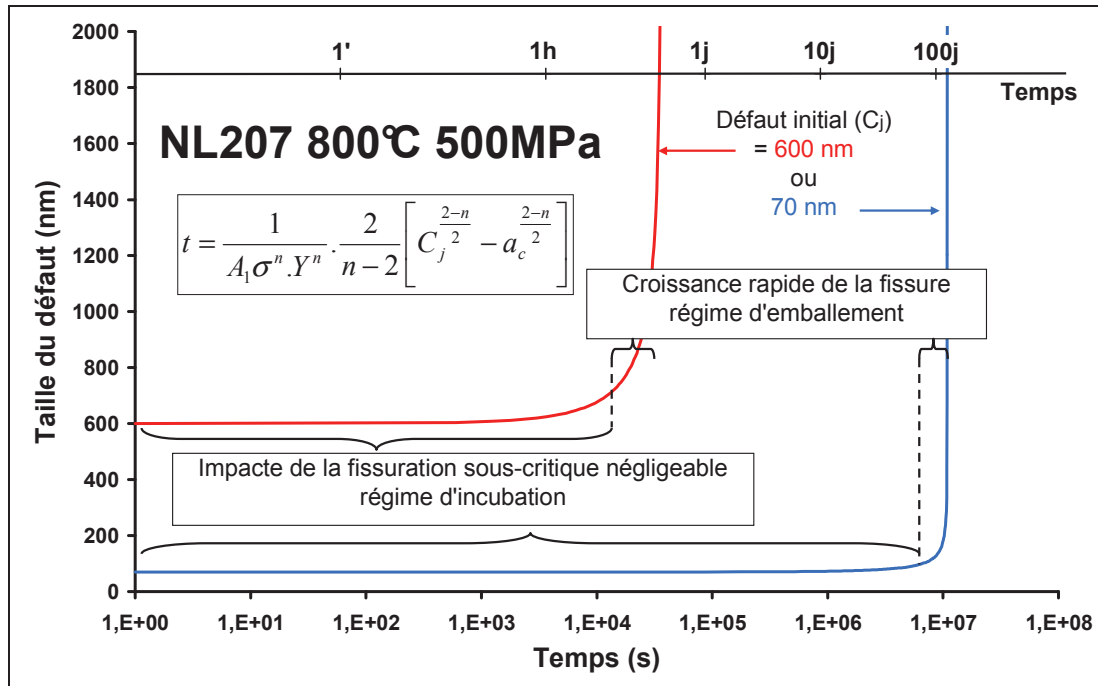


Figure III-27 : Evolution au cours du temps de la taille d'une fissure de 70 ou 600 nm sur une fibre NL207 testée à 800°C soumise à une contrainte de 500 MPa.

Comme évoqué précédemment, l'essai d'oxydation sous contrainte n'est arrêté que lorsque 3 fibres ont rompu. La contrainte à rupture de ces fibres était devenue égale à leur contrainte appliquée. Ces 3 fibres seraient vraisemblablement passées en régime d'emballement ayant conduit à leur ruine. Le tableau III-11 montre que les fibres survivantes possèdent des contraintes à rupture supérieures à l'effort appliqué : ces dernières seraient demeurées dans le régime d'incubation. Ceci est en bon accord avec les résultats de la figure III-27 : aux durées d'essais des NL207 (entre 18h et 20 j) les défauts les plus gros sont passés en régime d'emballement et ont entraîné la rupture des fibres.

La taille des défauts critiques initiaux étant une donnée statistique, il apparaît très aléatoire de parvenir à interrompre l'essai lorsqu'un défaut est en régime d'emballement. Sur ces considérations, il paraît plus probable que les fibres récupérées et testées en traction résiduelle soient restées dans le régime d'incubation. Dans ce régime, la croissance des défauts est très faible voire négligeable. Or, la perte des propriétés mécaniques constatées dans le tableau III-11 correspond à des défauts ayant cru de plusieurs dizaines voire centaines de nanomètres, ce qui n'est pas observé sur 129 des 130 clichés fractographiques. Cela conduit à chercher une autre origine à l'endommagement des fibres.

Dans la littérature, une perte des propriétés mécaniques a effectivement été rapportée durant l'oxydation des fibres à température intermédiaire sans qu'une contrainte ne leur soit appliquée [Gog94] [Gog95] [Ber98b]. Dans cette hypothèse, l'endommagement des fibres correspondrait à une compétition entre fissuration sous-critique et oxydation.

Morphologie des faciès de rupture

Les observations MEB des faciès de rupture des fibres étudiées montrent que les défauts critiques de ces fibres sont situés à l'interface fibre-oxyde et sont de deux types : i) défauts non identifiables (Figure III-28.a) ou ii) inhomogénéité de structure de la fibre (défaut de type s-e d'après l'annexe A-2) conduisant à une hétérogénéité d'oxydation (Figure III-28.b). Aucune croissance sous-critique n'est effectivement observée sur ces faciès représentatifs de l'ensemble.

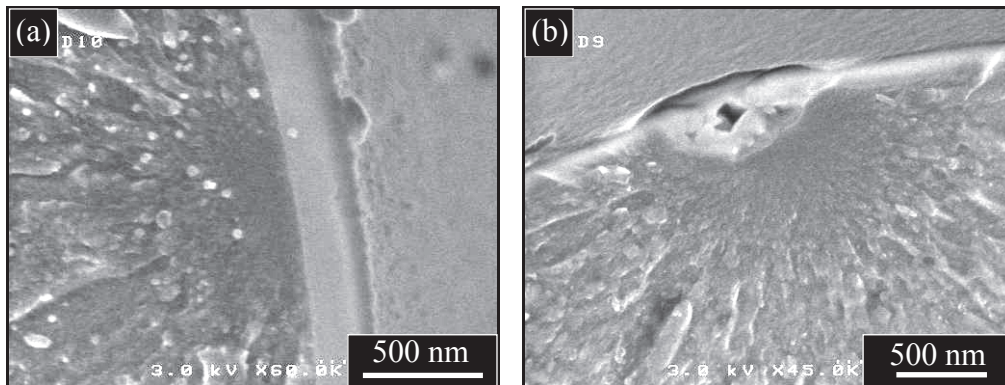


Figure III-28 : Faciès de rupture d'une fibre TS oxydée 1 jour à 650°C (a) et d'une fibre NL207 oxydée 51h à 800°C (b), soumises à une contrainte de 600 MPa.

Parmi les analyses fractographiques réalisées, l'une présente un intérêt tout particulier. Il s'agit d'une fibre TS testée 52 h à 650°C, soumise à une contrainte de 770 MPa, qui montre la croissance d'un défaut de surface sur une grande profondeur (Figure III-29) [Sar11]. Cet essai a visiblement été interrompu dans le régime d'emballement, avant que la contrainte à rupture (900 MPa) n'atteigne la contrainte appliquée (conditions sous-critique). Ceci démontre que les fibres SiC de première génération sont soumises à la fissuration sous-critique initiée au niveau des défauts de surface, ce qui n'avait été mis en évidence qu'au niveau des contacts au sein de fils.

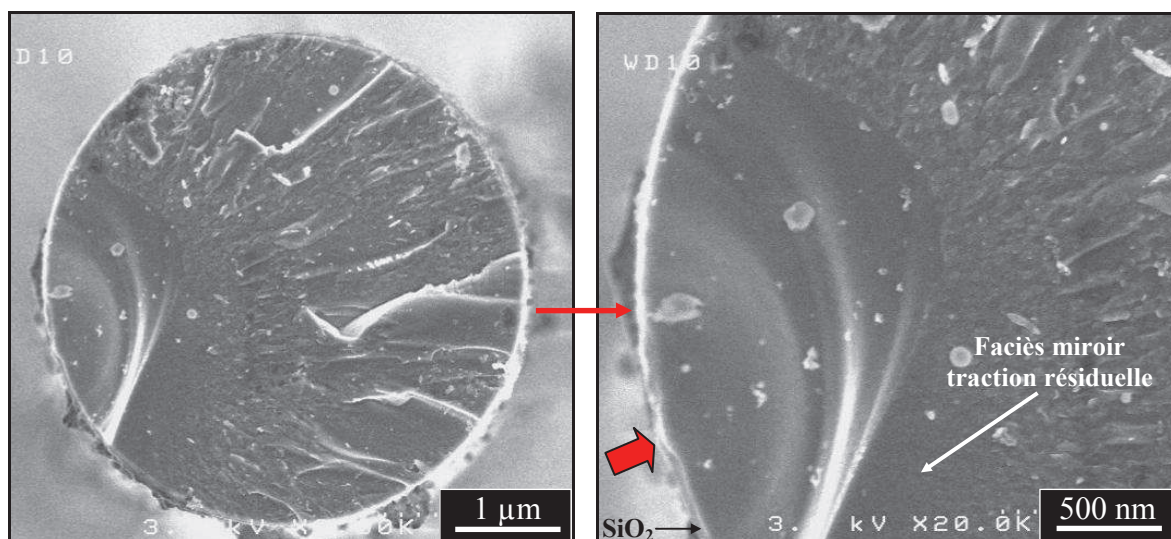


Figure III-29 : Faciès de rupture d'une fibre TS vieillie en fatigue statique 52 h à 650°C sous 770 MPa sans rupture, déchargée puis tractée à température ambiante. Mise en évidence de la fissuration sous-critique à l'échelle monofilamentaire.

Analyse fractographique

Le calcul du facteur d'intensité des contraintes sur ce faciès donne une valeur de $1,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ tandis que la ténacité des fibres TS est de $1,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (Annexe A-2). Les conditions n'apparaissent pas sous-critiques alors que la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte de rupture. K_I serait donc surestimé ou K_{IC} sous-estimé dans ces conditions. Une hypothèse du modèle développé serait ainsi remise en cause : l'absence d'évolution de la ténacité ou du facteur de forme. Cependant, l'incertitude de mesure de K_{IC} ne permet pas de tirer de telles conclusions de cet essai. Ces observations devraient toutefois se retrouver sur les analyses fractographiques, puisque la constante miroir est proportionnelle à la ténacité (via le paramètre B_m), et donc au facteur de forme (Annexe A-2).

D'après les mesures effectuées, (pour rappel, le cercle délimitant le rayon miroir avait pour origine l'interface fibre/silice dans ces calculs) cette constante diminue d'autant plus que les fibres sont endommagées (Tableau III-11 et Figure III-30). Sachant que K_{IC} dépend de la composition ou de la microstructure des fibres, il devrait être constant aux températures intermédiaires, ce qui signifierait que le facteur de forme (Y) serait un paramètre variable au cours des essais. Un changement dans la géométrie du front de la fissure serait envisageable [Hil06]. Il n'est donc pas possible de comparer le facteur d'intensité des contraintes (K_I) d'un essai à la ténacité (K_{IC}) des fibres brutes pour juger s'il est sous-critique sans connaître l'évolution de ces paramètres. Le degré de précision sur ces grandeurs n'est également pas suffisant pour les comparer. De nouveaux travaux seraient ici nécessaires pour vérifier ou réfuter la constance de K_{IC} en condition d'oxydation ou de fatigue statique.

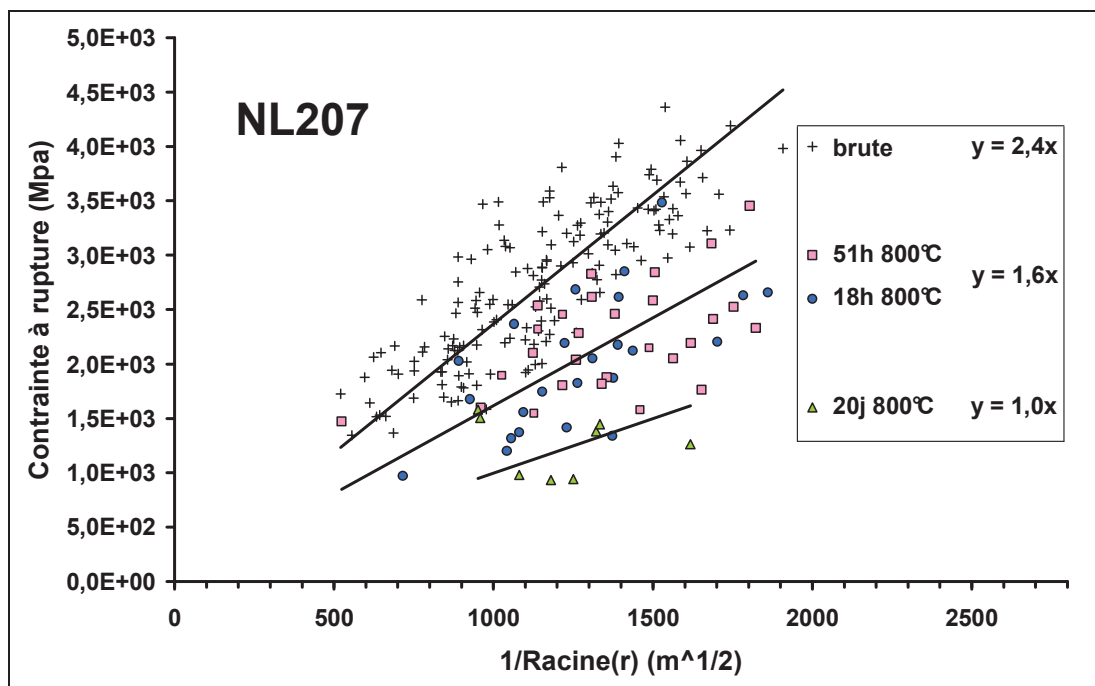


Figure III-30 : Détermination des constantes miroir des fibres NL207 oxydées sous contrainte.

Effet de la contrainte sur les cinétiques d'oxydation

Une dépendance entre la cinétique d'oxydation d'une fibre et la contrainte appliquée a été mise en évidence par W. Gauthier par des mesures de l'épaisseur de la couche d'oxyde en spectroscopie Auger, de fibres Hi-Ni après une heure d'oxydation (résultat fortement soumis à l'inertie du four mettant lui-même plusieurs heures à atteindre la température de consigne) à 800°C [Gau06] [Gau09b] (Figure III-31.b-c). L'objectif est d'étudier ce phénomène dans les mêmes conditions, mais sur des épaisseurs d'oxyde supérieures à 50 nm, mesurables par MEB.

Ce résultat n'est pas retrouvé sur ces nouveaux essais : sur les trois fibres testées (NL207, Hi-Ni et TS) aucune augmentation de l'épaisseur de l'oxyde (mesure MEB décrite précédemment) n'est constatée lorsqu'une contrainte est appliquée, quelle que soit la température ou la durée d'essai (Figure III-31.a) [Sar11]. Les épaisseurs en oxydation statique semblent légèrement supérieures à celles mesurées sous contrainte ce qui pourrait montrer un écart en température : en configuration verticale, l'air est en constant renouvellement par effet cheminée et donc difficile à contrôler malgré l'obstruction partielle du sommet des tubes. D'après les résultats de W. Gauthier, des différences d'épaisseurs jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres auraient été attendues. Cependant, les mesures n'étant pas effectuées dans le même domaine d'épaisseurs d'oxyde, elles ne peuvent être directement comparées. L'intérêt de cette courte étude est que les cinétiques d'oxydation, établies au chapitre précédent (oxydation statique), pourront être reprises telles qu'elles pour interpréter les essais d'oxydation sous contrainte et de fatigue statique dans les exploitations ultérieures.

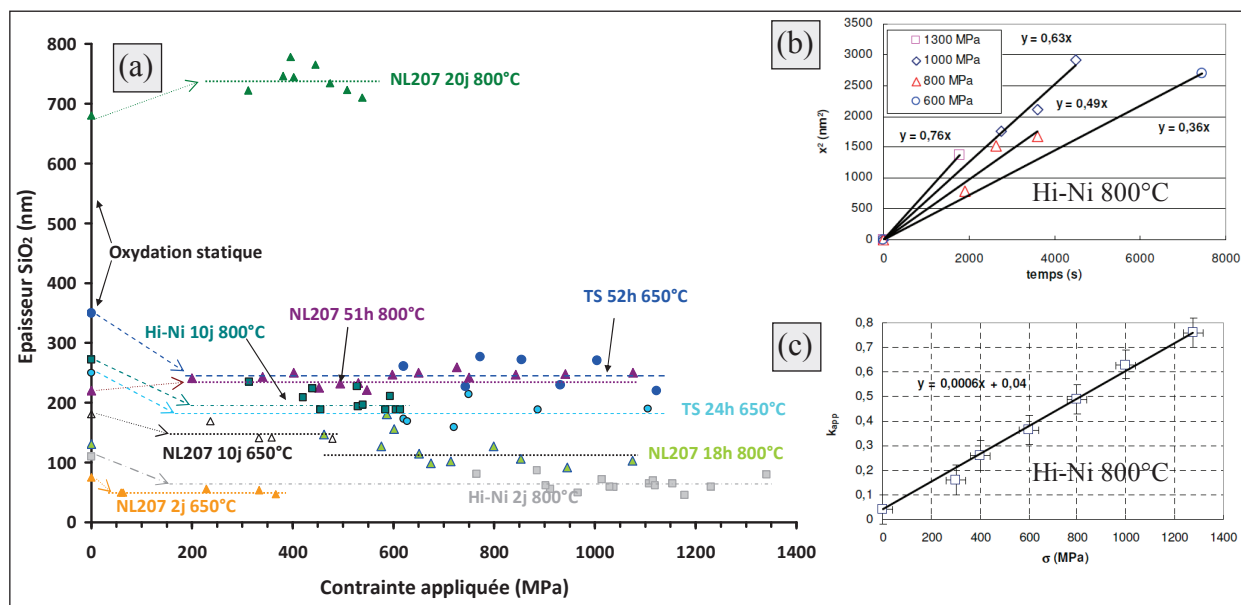


Figure III-31 : Evolution de la cinétique d'oxydation des fibres en fonction de la contrainte appliquée (a) ce travail, (b et c) W. Gauthier [Gau06].

ii. Propriétés mécaniques des fibres oxydées sans contrainte

Les essais d'oxydation sous contrainte ont permis de mettre en évidence deux mécanismes d'endommagement des fibres : la fissuration sous critique et l'oxydation. La compétition entre ces deux mécanismes serait pilotée par la vitesse de fissuration d'une part, et la cinétique d'oxydation d'autre part. L'objectif à présent est de n'étudier que l'oxydation (plus de compétition dans les mécanismes) pour, dans un second temps, identifier les conditions dans lesquelles l'un ou l'autre de ces mécanismes d'endommagement prédomine. Pour ce faire, des essais de traction résiduelle sur des fibres oxydées en absence de contrainte appliquée (oxydation statique) sont envisagés, puisque dans ces conditions, la fissuration sous critique ne peut pas être initiée.

Dispositif et démarche expérimentale d'oxydation statique

Le dispositif utilisé pour réaliser les essais d'oxydation statique a été décrit précédemment (cf. II-1). Des fils de 6 cm sont oxydés pendant des durées (de quelques heures à plusieurs semaines) et à des températures (450-950°C) différentes. Cette étude a été menée sur les fibres NL207, Hi-Ni et TS principalement, mais des essais ont également été réalisés sur NL101, Lox-M et ZMI en complément. Les épaisseurs d'oxyde sont, dans la mesure du possible, mesurées au MEB selon la procédure standard. Dans le cas contraire, elles sont calculées d'après les données cinétiques du chapitre précédent comme le permet la figure III-31. Une vingtaine de fibres sont extraites de chaque fil oxydé et tractées. Cette démarche est d'une mise en œuvre triviale ce qui permet de réaliser plus d'essais qu'en oxydation sous contrainte : pas besoin d'oxyder les monofilaments individuellement.

La section considérée comprend le cœur et la couche d'oxyde des fibres, ce qui entraîne une sous-estimation des contraintes à rupture des fibres aux fortes épaisseurs de silice. Le choix de cette section se justifie par la finalité de l'argumentation : extrapoler les phénomènes causés par l'oxydation des fibres à la fatigue statique des fils. En fatigue statique, la section d'une fibre est considérée constante, ce qui est, selon toute rigueur, faux : la contrainte appliquée croît progressivement au fil de l'oxydation des fibres. La contrainte appliquée utilisée dans les calculs de durée de vie est donc également sous-estimée. En considérant que la transformation du SiC en silice correspond à un coefficient d'expansion proche de 2, l'erreur faite en prenant la section totale (cœur + silice) est de $2e_{\text{SiO}_2}$ sur le diamètre tandis qu'elle n'est que de e_{SiO_2} en gardant la section initiale (diamètre utilisé en fatigue statique). Sous-estimer les contraintes à rupture (en prenant $S = S_{\text{cœur}} + S_{\text{silice}}$) plutôt que de les surestimer (en prenant $S = S_{\text{cœur}}$) paraît plus justifié pour l'application, car cela se traduit par une sous-estimation de la durée de vie ou une surestimation de la vitesse d'endommagement des fibres. Sur ces considérations, les contraintes à rupture des fibres oxydées données par la suite ont été calculées à partir des sections totales (cœur + silice). Connaissant les cinétiques d'oxydation des fibres (cf. II-1), le lecteur a toute liberté pour reprendre les résultats en considérant seulement la section du cœur.

Impact de la contrainte sur l'endommagement par oxydation

Les propriétés mécaniques des fibres (contrainte de rupture, module de Young ou de Weibull) décroissent durant leur oxydation (Tableau III-12) ce qui est en bon accord avec la littérature traitant des températures intermédiaires. Cette chute n'est toutefois observée qu'aux épaisseurs d'oxyde supérieures à 50 nm, quelle que soit la fibre. Les modules de Weibull sont compris entre 4,0 et 6,0. Une valeur moyenne de 4,5 pourrait être considérée. Les valeurs ici mesurées sont soumises à une grande incertitude en raison du faible nombre d'essais réalisés (20) comme le montre l'Annexe A-1. L'évolution des constantes miroirs sera commentée ultérieurement.

Il pourrait exister une relation entre la perte des propriétés mécaniques et la température d'oxydation comme semble le montrer la figure III-32 : la contrainte à rupture chute plus significativement à basse température. Lors de la formation de l'oxyde des surcontraintes à l'interface fibre/oxyde pourraient apparaître (expansion volumique). La dépendance de cette surcontrainte à la température viendrait de la viscosité de la silice elle-même dépendante de la température. Ceci n'a cependant pas pu être mis en évidence sur les fractographies en raison de l'incertitude sur la détermination d'une ordonnée à l'origine trop grande et par manque d'essais aux basses températures.

En comparant les propriétés mécaniques des fibres oxydées sous ou sans contrainte (Tableaux III-11 et III-12) dans des conditions proches (dans les deux cas : section = cœur + silice), il apparaît effectivement que l'endommagement est similaire, ce qui confirme que l'oxydation est le mécanisme endommageant les fibres en régime d'incubation, indépendamment de la contrainte appliquée. Ce résultat est cohérent avec la figure III-31.a qui ne montre aucun effet de la contrainte sur la cinétique d'oxydation. L'oxydation statique permet bien d'isoler l'endommagement par oxydation de la fissuration sous critique. L'objectif est à présent d'étudier plus en détail l'impact qu'a l'oxydation sur les propriétés mécaniques des fibres, afin de le comprendre et de le modéliser (Tableau III-13).

fibre	conditions	e_{SiO_2} (nm)	σ_r (MPa)	E (GPa)	ε_r (%)	m	σ_0 (MPa)	A_m (MPa.m ^{1/2})
NL207	brute	-	2800	210	1,3	5,0	3100	2,4
	2h 850°C	60	3000	220	1,4	5,4	3300	2,6
	** 18h 800°C	100	2000	235	0,7	-	-	1,6
	3j 650°C	110	2200	210	1,0	3,3	2500	2,5
	14j 600°C	130	2300	210	1,1	5,1	2500	2,6
	26h 750°C	210	2200	210	1,2	3,6	2400	1,9
	14j 650°C	210	1800	210	0,9	4,4	1900	1,7
	** 51h 800°C	230	2100	200	1,0	-	-	1,6
	3j 850°C	330	1600	200	1,2	2,6	1800	2,2
	15j 750°C	530	1400	190	0,8	6,5	1500	1,5
	15j 850	840	1400	170	1,5	3,9	1500	1,7
	** 20j 800°C	750	1300	220	0,9	-	-	1,0
	40j 850°C	1350	780	120	0,6	3,6	760	1,6
Hi-Ni	brute	-	3100	300	1,0	9,8	3300	2,9
	2h 850°C	3	2600	300	0,9	7,7	2700	2,9
	8j 650°C	15	3000	300	0,9	8,7	3200	2,9
	** 2j 800°C	50	2400	300	0,8	-	-	2,1
	3j 850°C	120	2600	300	0,8	8,1	2700	-
	15j 750°C	160	2100	290	1,1	4,7	2300	2,1
	** 10j 800°C	200	2100	300	0,9	-	-	1,8
	7j 950°C	660	2100	220	0,9	4,5	2300	2,2
	25j 950°C	1200	1900	160	0,7	5,3	2100	2,0
	TS	brute	-	3100	180	1,8	5,9	3400
21j 450°C		30	3100	180	1,7	5,9	3400	-
2h 850°C		60	2800	170	1,6	4,7	3000	-
4h 650°C		75	2300	180	0,9	4,2	3300	2,4
1h 950°C		110	2800	170	1,7	4,7	3200	2,2
** 1j 650°C		180	2600	190	1,4	-	-	1,8
10j 550°C		240	1900	160	1,4	3,0	2400	-
2j 650°C		250	1700	170	0,9	3,8	1900	2,2
** 52h 650°C		250	2000	2000	190	1,1-	-	1,4
3j 850°C		350	1700	170	1,0	5,1	1800	-
1j 750°C		400	1700	170	0,9	7,7	1000	2,0
650°C 10j		770	1000	140	0,8	5,8	1200	1,6
7j 950°C		1100	1100	120	1,0	1,9	1200	1,5
15j 850°C		1600	900	80	1,3	3,8	1000	-
30j 850°C		2300	600	40	1,5	4,0	650	-
Lox-M	brute	-	3000	200	1,5	4,6	3300	1,9
	3h 650°C	27	3200	210	1,9	4,0	3700	-
	2h 850°C	63	2700	200	1,3	4,1	3000	2,3
	4j 700°C	170	2400	170	0,7	7,1	2600	-
	6j 750°C	330	1300	160	1,0	4,3	1800	1,4
	15j 850°C	890	1400	145	1,0	4,5	1500	1,5
ZMI	brute	-	3100	210	1,5	4,8	3400	1,9
	2h 850°C	40	3100	210	1,5	5,0	3300	-
	7j 750°C	160	2600	190	1,1	4,8	2800	2,0
	15j 850°C	610	1700	170	1,0	5,1	1800	-

Tableau III-12 : Propriétés mécaniques résiduelles de fibres oxydées sous air ambiant [EIM11] [Sar11]
(*oxydation sous contrainte, tableau III-11).

Corrélation entre propriétés mécaniques et oxydation des fibres SiC

Il semblerait exister une corrélation entre l'épaisseur d'oxyde et la contrainte à rupture des fibres (Figure III-32). Deux modèles peuvent être utilisés pour prédire ce phénomène [Gog95] :

- Le premier prend en compte la réduction progressive de la section de la fibre au cours de son oxydation (Equation III-11). Le volume de silice formé est le double de celui du SiC consommé et les propriétés mécaniques de la silice sont considérées voisine de 0 dans ce modèle.

$$\sigma_{r(e)} = \sigma_{rbrute} \frac{S_{coeur}}{S_{totale}} = \sigma_{rbrute} \frac{\left(r_{fibre} - \frac{e_{SiO_2}}{2} \right)^2}{\left(r_{fibre} + \frac{e_{SiO_2}}{2} \right)^2} \quad \text{eq. III-11}$$

- Le second est basé sur les tailles des défauts critiques des fibres, via la relation de Griffith. Il considère une taille de défaut (a) égale à l'épaisseur d'oxyde (e_{SiO_2}) lorsque celle-ci excède la taille du défaut critique initial (a_c) (Equation III-12). Ce modèle est appliqué informatiquement sur des séries de 500 tailles de défauts tirées aléatoirement (statistique de Weibull des fibres brutes). L'opération est réitérée à différentes épaisseurs de silice (e_{SiO_2}).

$$\sigma_{r(e)} = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{a}} \quad \begin{array}{l} \text{avec} \quad a = a_c \quad \text{si} \quad e_{SiO_2} < a_c \\ \text{et} \quad a_c = e_{SiO_2} \quad \text{si} \quad e_{SiO_2} > a_c \end{array} \quad \text{eq. III-12}$$

Bien que ne possédant pas de réel sens, le second modèle a été approuvé dans la littérature, c'est pourquoi il a été repris pour ces travaux. Le premier modèle n'est autre que la représentation de la sous-estimation de la contrainte à rupture qu'induit l'utilisation de la section totale (cœur + silice) dans les essais de traction. Le premier modèle prédit une perte des propriétés mécaniques en deçà des mesures (Figure III-32). Cela signifie qu'un second mécanisme d'endommagement durant l'oxydation se déroule. Concernant le second modèle, trois zones peuvent être distinguées selon l'épaisseur de l'oxyde :

- zone 1 l'épaisseur d'oxyde est inférieure au plus petit défaut de la série, $a = a_c$
- zone 2 l'épaisseur d'oxyde est intermédiaire, $a = a_c$ ou $a = e_{SiO_2}$ selon la fibre de la série
- zone 3 l'épaisseur d'oxyde est supérieure au plus gros défaut de la série, $a = e_{SiO_2}$

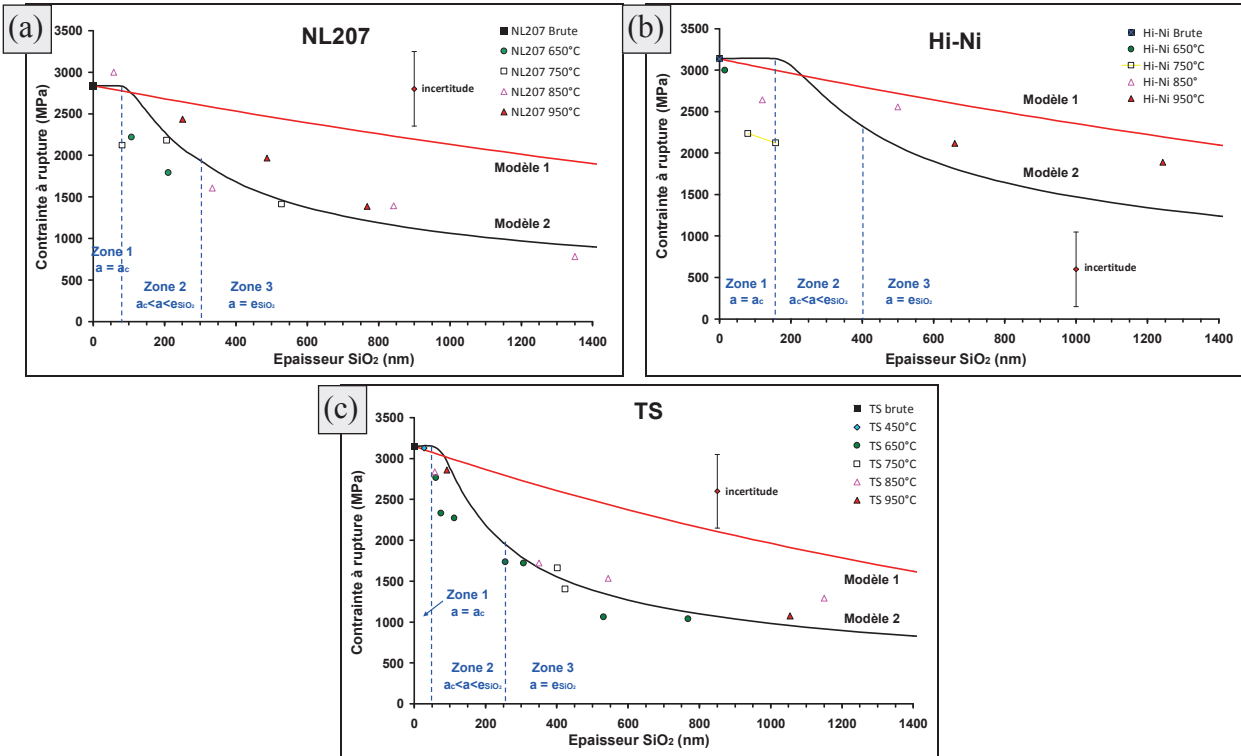


Figure III-32 : Variation des contraintes à rupture des fibres NL207 (a), Hi-Ni (b) et TS (c) en fonction de l'épaisseur d'oxyde formée [EIM11] [Sar11].

Dans les zones 1 et 3, ce modèle corrèle les résultats expérimentaux sur les fibres NL207 et TS mais aussi sur NL101 et Lox-M : aux faibles épaisseurs d'oxyde les défauts d'origine pilotent la rupture, alors qu'aux fortes épaisseurs, c'est la couche d'oxyde qui joue ce rôle. Afin de vérifier cette dernière hypothèse, des essais de traction ont été réalisés sur des fibres NL207 et TS oxydées puis traitées à l'acide fluorhydrique (10 % vol.) 10 minutes (dissolution de la couche d'oxyde). Ces essais montrent que les propriétés mécaniques de ces fibres sont proches des valeurs d'origine (Tableau III-13) [EIM11] ce qui est cohérent avec la littérature [Shi99b] [Shi00a] [Mor05c]. La chute des propriétés mécaniques ne correspondrait donc pas à la formation de défauts sous la couche d'oxyde, mais serait induite par sa présence. Bien que critiquable, le second modèle semble en première approximation valide.

fibre	σ_r brute (MPa)	e_{SiO_2} (nm)	σ_r oxydée (MPa)	σ_r oxydée + HF (MPa)
TS	3150	250	1700	3100
		400	1700	2900
NL207	2840	90	1800	2400
		530	1400	2500

Tableau III-13 : Influence de la couche d'oxyde sur les propriétés mécaniques des fibres [EIM11].

En ce qui concerne la fibre Hi-Ni, les propriétés mécaniques dans la troisième zone sont intermédiaires entre les deux modèles. Il en va de même sur les fibres ZMI. Ceci signifie que l'épaisseur d'oxyde, lorsqu'elle est élevée, ne pilote pas totalement la rupture des fibres [EIM11] [Sar11]. Ces résultats distinguent une nouvelle fois les fibres des familles REAC et STAB : les premières sont sensibles à l'oxydation et sont donc pilotées par cette couche d'oxyde, les secondes y sont moins sensibles.

Dans la zone 2, les contraintes à rupture sont inférieures à la prévision quel que soit le type de fibre. Des essais supplémentaires ont alors été réalisés pour identifier la transition entre les zones 1 et 2 (Figure III-33) [EIM11]. Sur NL207, cette transition se produit vers une épaisseur de silice de 70 nm, ce qui correspond justement à la taille des plus petits défauts critiques des fibres au sein d'un fil ($a_c \approx 1-1/N$). Au-delà de cette épaisseur et dans toute la zone 2, la contrainte à rupture chute d'environ 700 MPa (passage d'une taille de défaut de 150 à 250 nm en moyenne) et semble indépendante de l'épaisseur d'oxyde. Cela pourrait s'expliquer par la formation de surcontraintes surfaciques [Sha67] [Mec78] [Nor93] qui n'ont, là encore, pas été mises en évidence.

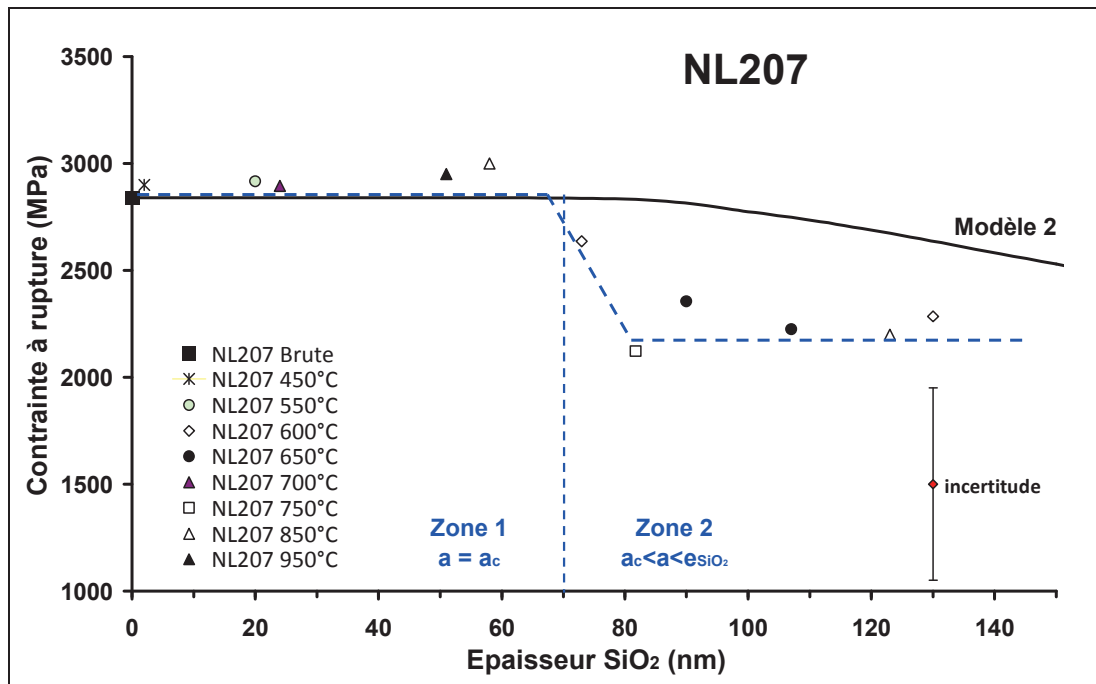


Figure III-33 : Contraintes à rupture des fibres oxydées sur de faibles épaisseurs en fonction de cette dernière.

Analyses fractographiques

Les analyses fractographiques montrent à nouveau les deux types de défauts : hétérogénéité d'oxydation ou absence de défaut visible au MEB. Les constantes miroirs augmentent légèrement sur la première centaine de nanomètre d'oxyde puis chutent pour s'approcher de 1,5 au-delà de 600 nm de silice (Figure III-34). Ce phénomène est retrouvé sur les fibres NL207, TS et Lox-M (Tableau III-12).

Une diminution du facteur de forme (Y , géométrie du défaut) pourrait se produire lorsque les défauts sont « englobés » dans la couche de silice (fin de la zone 2 et zone 3). Aux épaisseurs plus faibles l'oxydation pourrait émousser les défauts de surface, et augmenter la ténacité. Ce phénomène serait plus prépondérant sur les TS car leurs défauts critiques sont majoritairement surfaciques, contrairement à la NL207 ou à la Hi-Ni (Annexe A-2).

Dans le cas des fibres oxydées sous contraintes, l'augmentation de A_m aux faibles épaisseurs de silice n'a pas été observée. Dans ce cas précis, la contraintes ouvrirait les fissures facilitant l'accès de l'oxygène sans que le front de la fissure ne s'émousse (propagation lente). Il est ici à noter que les contraintes à rupture utilisées pour calculer les constantes miroirs utilisent à nouveau le diamètre total (cœur + silice) ce qui rend ces résultats discutables car la contrainte à rupture, et donc A_m est d'autant plus sous-estimée que l'épaisseur de silice est grande.

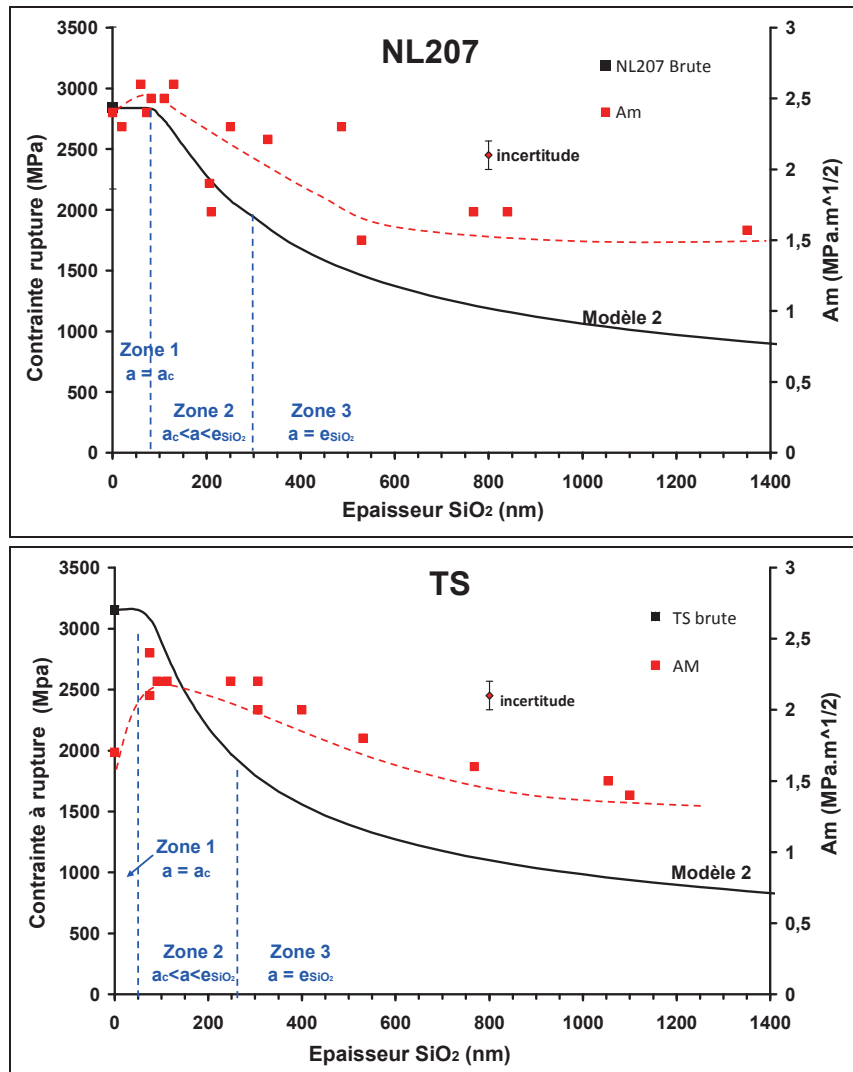


Figure III-34 : Variation de la constante miroir et de la contrainte de rupture des fibres NL207 (a) et TS (b) oxydées en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

b) Mécanisme d'endommagement des fils

L'étude à l'échelle monofilamentaire a mis en évidence la compétition entre deux mécanismes d'endommagement en fatigue statique : la fissuration sous-critique et l'oxydation. L'objectif est à présent de déterminer si l'oxydation peut, à elle seule, entraîner la rupture des fils. La modélisation de la durée de vie réalisée précédemment considère que :

- la section des fibres, et donc la contrainte appliquée, demeure constante au cours de l'essai
- la contrainte à rupture d'une fibre est uniquement pilotée par la fissuration sous critique.

La première hypothèse n'a pas été remise en question afin de simplifier le discours, ce qui a justifié le choix de sous estimer la contrainte à rupture des fibres en considérant la section totale comme évoqué précédemment. Cet aspect mériterait d'être intégré au calcul de la contrainte appliquée aux fils et au modèle de prédiction de la durée de vie dans les travaux ultérieurs. Pour ce faire, les proportions de l'épaisseur de silice correspondant à l'expansion volumique et à la consommation de la fibre devraient être déterminées précisément (par diffraction laser en cours d'oxydation par exemple) pour chaque fibre et pour différentes températures.

La seconde hypothèse est en revanche à la base de ce travail puisqu'il a été montré que la contrainte à rupture des fibres diminue au cours de leur oxydation, ce qui se traduit par une évolution des paramètres de Weibull dans l'équation III-6. Il s'agit donc de déterminer si la contrainte à rupture du fil oxydé peut atteindre ou non celle qui lui est appliquée (rupture non sous-critique). Ce type de rupture ne devrait toutefois se produire qu'à de fortes épaisseurs d'oxyde, c'est pourquoi la première approche est de superposer aux diagrammes d'endurance, les épaisseurs d'oxyde calculées au moment de la rupture des fils.

La rupture des fils se produit, d'après ces résultats, à des épaisseurs d'oxyde très variées, allant du nanomètre à quelques micromètres (Figure III-35). Si l'oxydation était le seul mécanisme d'endommagement des fibres, à une contrainte donnée correspondrait une seule et même épaisseur d'oxyde quelle que soit la température, ce qui n'est pas le cas. Dans ces conditions d'essais (domaine de confort), l'oxydation n'entraîne pas la rupture des fibres les plus réactives car, sous l'effet de la contrainte appliquée, un autre mécanisme plus endommageant se produit : la fissuration sous-critique.

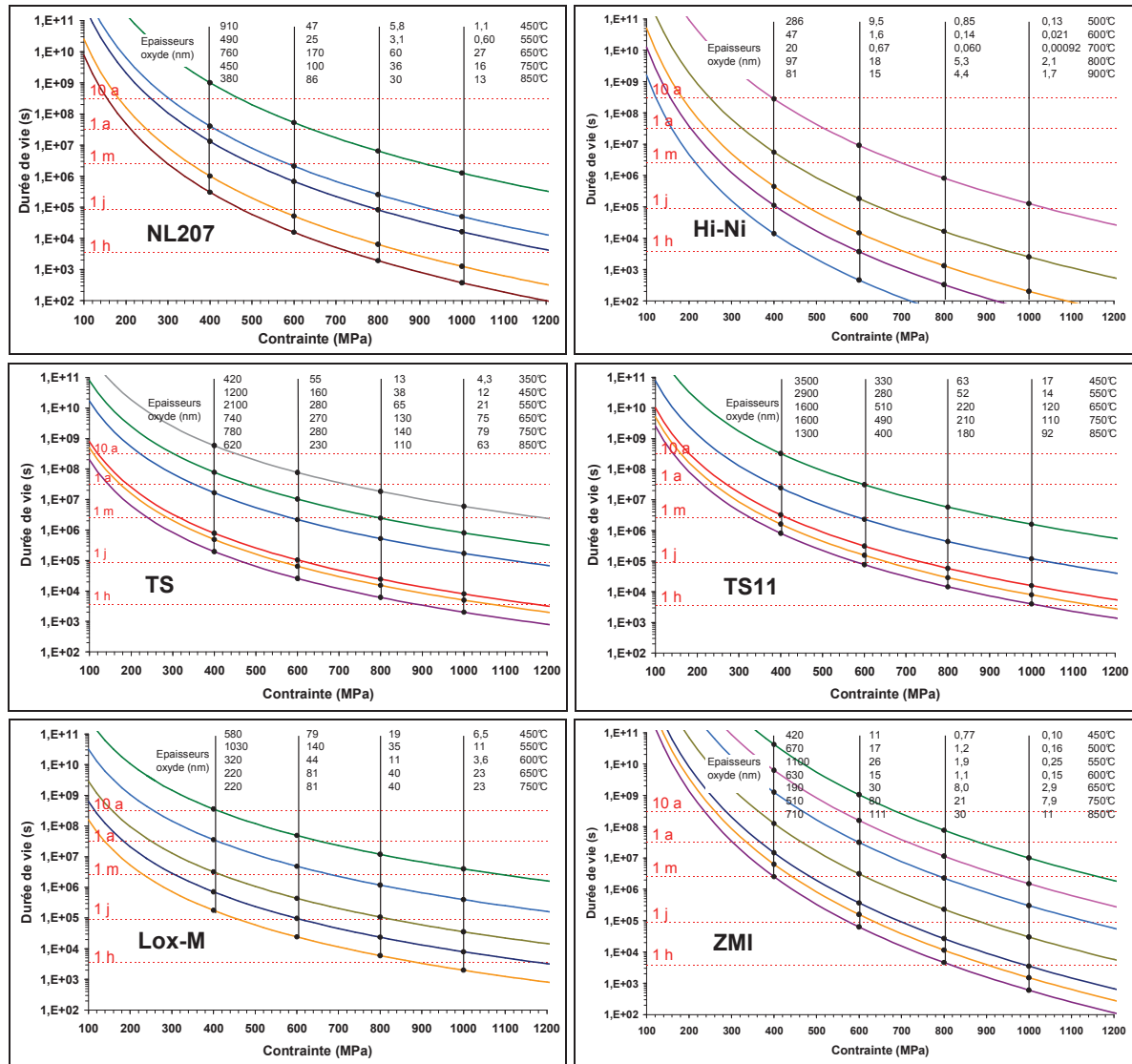


Figure III-35 : Durées de vie des fils à différentes températures / contraintes et épaisseurs d'oxyde associées (selon l'hypothèse de l'indépendance de la cinétique d'oxydation à la contrainte appliquée cf. figure III-31.a)

La seconde approche se base sur la transposition des propriétés mécaniques des fibres à celles des fils. L'aspect structure tend à diminuer les propriétés mécaniques des fils (paquets de fibres pontantes) comparé à ce que prédit la théorie, comme cela a été montré précédemment. Cela peut être pris en compte en adaptant la valeur de $\bar{\alpha}_c$ sur des considérations pseudo-empiriques :

- $\alpha = 1\%$ tiré des résultats expérimentaux d'A. Laforêt réalisés sur des fils Hi-Ni oxydés 15 minutes sous 0,2 MPa à différentes températures (rupture de 5 paquets de fibres) [Laf09]
- $\alpha = 1/N$, avec N le nombre de fibres au sein du fil, est le cas le plus critique, la rupture du fil est pilotée par la fibre la plus fragile.

Ici, les fibres sont tout de même considérées parallèles et non pontantes. Les phénomènes de distribution des contraintes au sein du fil ou de surcontraintes locales au niveau des ponts, évoqués précédemment (cf. III-1.e.iii), ne sont pas prises en compte.

Afin d'identifier le mécanisme responsable de la rupture d'un fil en fatigue statique, pour chaque condition d'oxydation statique, deux points sont placés sur le diagramme d'endurance avec pour ordonnée la durée d'oxydation (t_{ox} 3, 15 ou 30 jours par exemple) et pour abscisse $\sigma_{r(\alpha = 1\%)}$ ou $\sigma_{r(\alpha = 1/N)}$ (déterminés par la statistique de Weibull tirée des essais de traction sur les fibres oxydées, la section comprenant ici encore le cœur et la silice). 3 cas se distinguent (Figure III-36) :

- $\sigma_{r(\alpha = 1/N)}$ et $\sigma_{r(\alpha = 1\%)} > (t_{ox}/A)^n$, la contrainte appliquée au fil au moment de sa rupture en fatigue statique est sous-critique (puisqu'elle ne se produit pas lors du chargement), le mécanisme d'endommagement est la croissance lente des défauts, puisque l'oxydation n'endommage pas suffisamment les fibres et les fils.
- $\sigma_{r(\alpha = 1/N)} < (t_{ox}/A)^n < \sigma_{r(\alpha = 1\%)}$, la contrainte appliquée au fil au moment de sa rupture en fatigue statique est inférieure ou supérieure à la contrainte de rupture du fil avec $\alpha = 1\%$ ou $\alpha = 1/N$ respectivement. Ne connaissant pas la valeur réelle de α , une compétition fissuration sous-critique/oxydation est considérée.
- $\sigma_{r(\alpha = 1/N)}$ et $\sigma_{r(\alpha = 1\%)} < (t_{ox}/A)^n$, la contrainte appliquée au fil au moment de sa rupture en fatigue statique est supérieure à sa contrainte à rupture, l'endommagement par oxydation entraîne vraisemblablement la rupture du fil, le régime d'emballement de la fissuration n'est pas atteint avant la ruine.

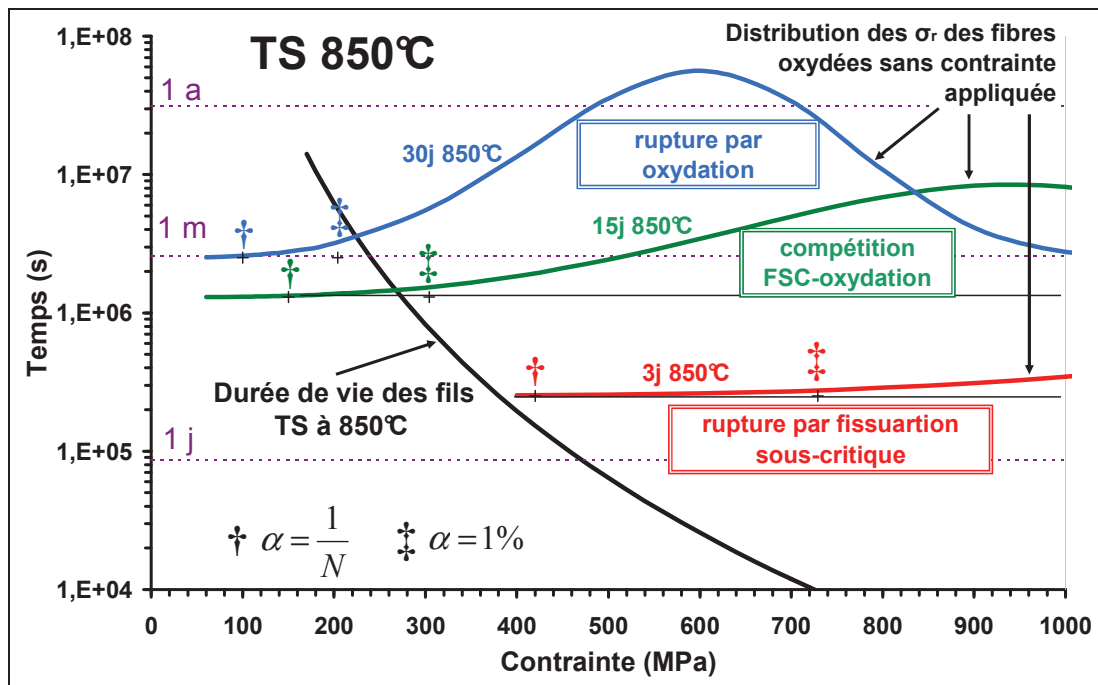


Figure III-36 : Superposition de la distribution de Weibull des contraintes à rupture de fibre TS oxydées (850°C, 3, 15 ou 30 jours) sans contrainte appliquée au diagramme d'endurance de cette même fibre à la même température. Identification du mécanisme d'endommagement conduisant à la rupture des fils selon les conditions.

Les deux mécanismes d'endommagement envisagés peuvent effectivement entraîner la rupture des fils en fatigue statique sur les fibres TS. Il devient intéressant d'identifier les conditions dans lesquelles la fissuration sous-critique ou l'oxydation pilote la durée de vie des fils suivant le type de fibre. Cela est possible en appliquant cette même démarche à diverses conditions d'oxydation. Ces données sont regroupées sur des cartographies représentant les domaines d'existence de chacun des mécanismes d'endommagement (Figure III-37) [EIM11].

Les points de l'exemple précédent sur les fils TS (3, 15 et 30j 850°C) y sont rapportés. Dans la plupart des cas, la couche d'oxyde, même épaisse, n'altère pas suffisamment la fibre pour que sa contrainte à rupture devienne inférieure à la contrainte appliquée. Ceci s'explique par le domaine de confort utilisé pour ces essais : durée maximale d'un mois. L'évolution des domaines d'endommagement en conditions hors confort se base donc sur des considérations empiriques : la contrainte à rupture des fibres à un temps et une température donnés est estimée à partir de l'épaisseur d'oxyde (modèle 2, Equation III-12), tirée des cinétiques définie au chapitre précédent. La dispersion des contrainte à rupture est estimée à partir d'un module de Weibull de référence de 4,5. De nouveaux essais dans ces conditions seraient nécessaires, surtout aux faibles températures peu étudiées par manque de temps.

Dans le cas des fibres NL207, TS et Lox-M (non présentée), le domaine d'endommagement piloté par l'oxydation apparaît sur les cartographies et se place aux fortes températures et longues durées. Ces fibres appartiennent à la famille REAC, instables chimiquement et s'oxydant rapidement ce qui est cohérent avec un tel mécanisme d'endommagement. Dans le cas des fibres Hi-Ni et ZMI (non présentée) en revanche, seule la fissuration sous-critique est mise en évidence sur la plage de temps / température considérée. Ces fibres appartiennent à la famille STAB, stables chimiquement et s'oxydant lentement, ce qui est à nouveau en accord avec les cartographies [EIM11].

Aux faibles durées et températures, un domaine dans lequel la rupture n'est pas différée est identifié. Il correspond simplement aux conditions de fatigue statique dans lesquelles la contrainte à appliquée au fil est supérieure à sa rupture pour atteindre une telle durée de vie. Vis-à-vis de l'objectif, le mécanisme d'endommagement devrait être la fissuration sous-critique, quelle que soit la fibre de renfort. Des essais de traction sur des fibres oxydées plusieurs mois à 450°C seraient nécessaires pour confirmer ce résultat. Il convient de rappeler que ces mécanismes sont identifiés à l'échelle de fils ayant un accès total à l'environnement, ce qui n'est pas représentatif de leur état au sein des composites, en raison de l'effet protecteur de la matrice [Laf08].

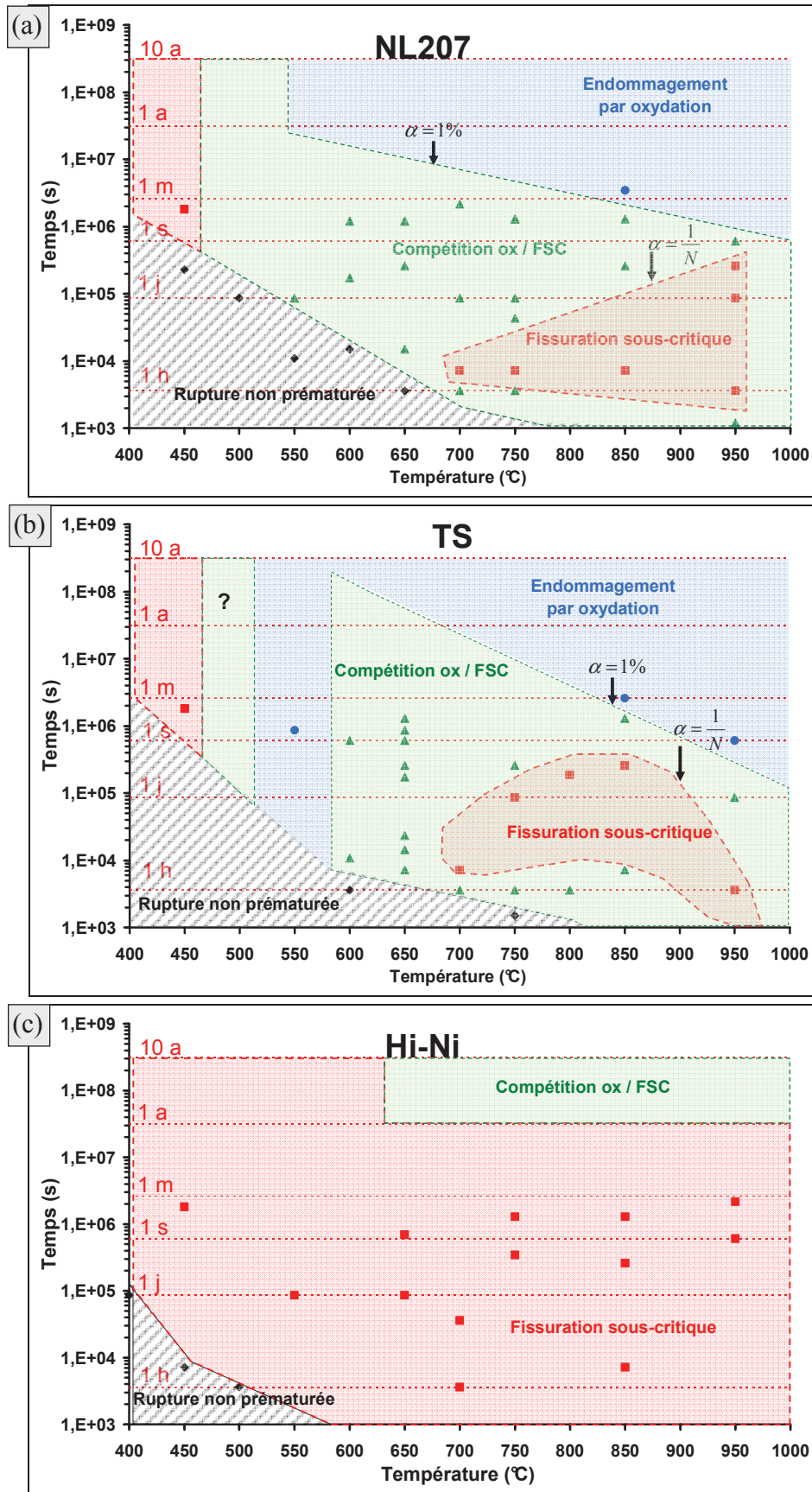


Figure III-37 : Mécanisme d'endommagement conduisant à la rupture des fils NL207 (a), TS (b) et Hi-Ni (c) en fatigue statique [EIM11].

L'existence de ces deux mécanismes d'endommagement devrait être observée sur les diagrammes d'endurance. Cependant, en considérant que la zone de compétition (verte) est pilotée par la fissuration sous-critique, il apparaît que la transition des mécanismes se produit dans un domaine non étudié car trop inconfortable. Ce travail est réalisable théoriquement en combinant la loi de Griffith et les lois d'oxydation parabolique [Lar97a] [Lar97b] ou linéaire (Equations III-13 et III-14) aux conditions où l'endommagement est piloté par l'oxydation (Figure III-37). Cela revient à considérer une transition dans la valeur de n (4 ou 2) et à estimer empiriquement A (évolution de K_{IC} et/ou Y inconnu et intégré dans l'empirisme de la détermination de A).

$$e^2 = k_{oxpar} t \text{ combiné à } K_{IC} = \sigma Y \sqrt{e} \text{ donne } t = \frac{1}{k_{oxpar}} \left(\frac{K_{IC}}{Y} \right)^4 \sigma^{-4} \quad \text{eq. III-13}$$

$$e = k_{oxlin} t \text{ combiné à } K_{IC} = \sigma Y \sqrt{e} \text{ donne } t = \frac{1}{k_{oxlin}} \left(\frac{K_{IC}}{Y} \right)^2 \sigma^{-2} \quad \text{eq. III-14}$$

avec k_{ox} la constante cinétique d'oxydation parabolique ou linéaire, e l'épaisseur d'oxyde.

Ces équations peuvent être utilisées car aux conditions où l'endommagement est régi par l'oxydation, les épaisseurs d'oxyde sont dans la zone 3 (Figure III-32) et les contraintes à rupture des fibres suivent le modèle 2 ($a = e_{SiO_2}$). Cette prévision revient à combiner les travaux de W. Gauthier [Gau06] et d'E. Lara-Curzio [Lar97b], pour l'endommagement par fissuration sous-critique et oxydation respectivement.

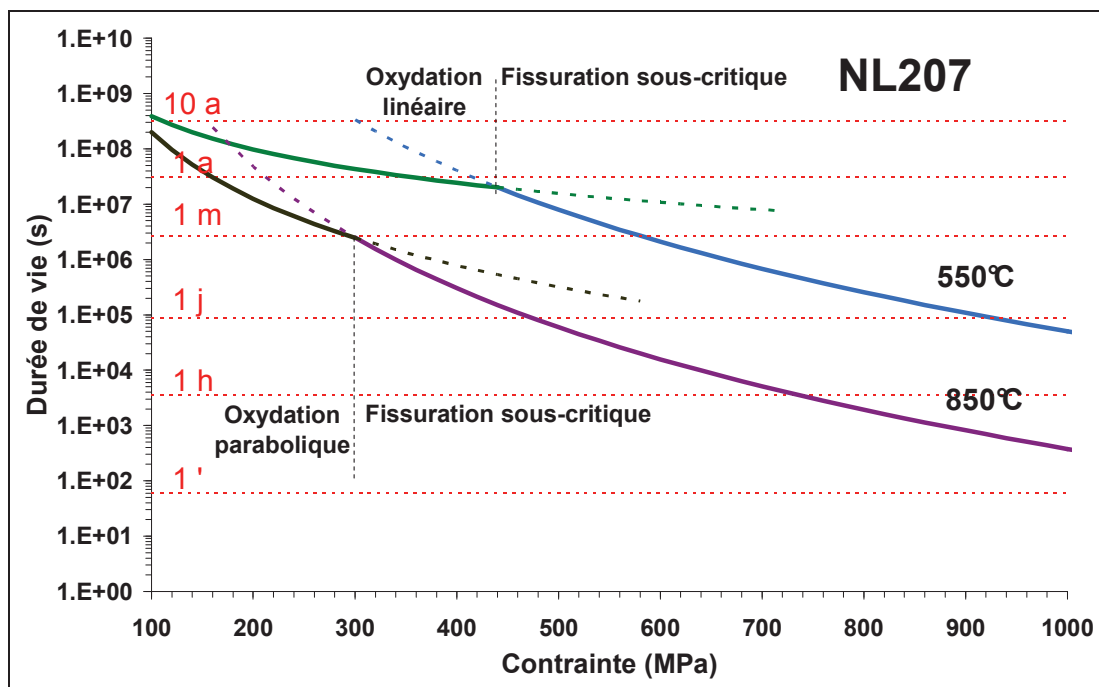


Figure III-38 : Prévision du diagramme d'endurance de fils NL207 prenant en compte le changement de mécanisme d'endommagement.

Ce résultat montre que les durées de vie mesurées dans le domaine de confort ne sont pas nécessairement transposables aux temps très longs pour certaines fibres. L'exemple présenté à la figure III-38 est très intéressant pour l'application visée puisque s'il s'avérait que l'oxydation peut entraîner la rupture des fibres en oxydation à 450°C la durée de vie prédite à 450°C et 400MPa pourrait être bien inférieure (oxydation linéaire donc $n=2$) à la prédiction faite (Figure III-20). D'après le modèle 2 (Equation III-12), les cinétiques d'oxydation à 450°C sont trop faibles pour que l'endommagement par oxydation conduise à la rupture en fatigue statique. Cependant, ce modèle n'intègre pas l'impact de la température sur la chute des propriétés mécaniques en oxydation (surcontraintes surfaciques provoquées par la grande viscosité de la silice). S'ouvre ici une perspective d'étude clé dans la compréhension et la prédiction de l'endommagement des fibres aux basses températures.

Résumé

Cette partie s'est intéressée à l'origine de l'endommagement des fils lors des essais de fatigue statique conduisant à leur rupture différée. Deux mécanismes en compétition ont été identifiés à partir d'essais d'oxydation monofilamentaires sous contrainte : l'oxydation ou la fissuration sous critique. La fissuration sous-critique a pour la première fois été identifiée à l'échelle monofilamentaire. Une évolution de K_{IC} et/ou Y lors de l'oxydation des fibres pourrait également avoir été mise en évidence.

L'endommagement par oxydation n'étant pas influencé par la contrainte appliquée, tout comme la cinétique d'oxydation, il a été étudié de manière plus complète à travers des tractions résiduelles de fibres oxydées sans charge. Ces résultats ont alors été transposés à l'échelle du fil pour identifier les conditions dans lesquelles l'un ou l'autre des mécanismes entraîne la rupture différée des fils. Sur les fibres de la famille REAC, l'oxydation pilote l'endommagement des fibres dans les conditions extrêmes, tandis que seule la fissuration sous-critique a été identifiée sur les fibres STAB. L'objectif est à présent de comprendre l'origine de ces différences de comportement en fatigue statique des fibres. Il convient de rappeler que la fissuration sous critique sur fil n'a été identifiée qu'au niveau des contacts interfibres, ce qui nuance ces résultats.

c) **Corrélation fatigue statique-oxydation-propriétés des fibres**

Dans le domaine de confort étudié en fatigue statique, la fissuration sous-critique des fibres semble être le mécanisme responsable de la rupture des fils, même s'il n'est pas le seul en jeu (oxydation). Cet endommagement correspond à un mécanisme chimico-mécanique (mécanisme chimique activé par une contrainte appliquée) qu'il convient d'étudier de manière plus complète, en établissant des corrélations entre les durées de vie et les cinétiques d'oxydation ou les propriétés des fibres par exemple. L'endommagement des fibres est étudié à travers i) leur stabilité chimique, caractérisée par une énergie d'activation et ii) leur cinétique d'endommagement, caractérisée par l'exposant n du modèle empirique.

i. **Approche par énergie d'activation**

Deux approches sont utilisées pour interpréter les énergies d'activation : la première se base sur les diagrammes d'Arrhenius, la seconde les compare avec celles de l'oxydation.

Diagramme d'Arrhenius de l'endommagement des fibres en fatigue statique

La première approche a pour origine l'interrogation suivante : la transition de régime d'oxydation linéaire-parabolique est-elle retrouvée sur le diagramme d'Arrhenius de l'endommagement des fibres ? Cette transition se situe vers 650°C pour les fibres NL207, TS, TS11 et Lox-M, vers 700°C pour la ZMI. Sur les fils NL207, aucune transition n'apparaît, alors que 3 zones identiques sont identifiables sur les fils Tyranno (Figure III-39) :

- zone 1 : 350-550°C, énergie d'activation faible
- zone 2 : 550-650°C, énergie d'activation élevée
- zone 3 : 650-850°C, énergie d'activation faible

Ces températures ne coïncident pas avec le changement de régime d'oxydation mais pourraient montrer des changements dans le mécanisme d'endommagement. Aux hautes températures, les durées de vie apparaissent anormalement élevées. Un phénomène de retard à l'endommagement par passivation de la silice [Laf09] ou par élimination des groupements hydroxyles serait envisageable. De même, les contraintes auxquelles sont réalisés ces essais diffèrent selon la température pour demeurer dans le domaine de confort : à faible température des contraintes élevées sont appliquées et inversement à haute température. Une étude plus poussée aux températures de transition serait nécessaire. Pour la suite de ces travaux, une énergie d'activation globale est considérée

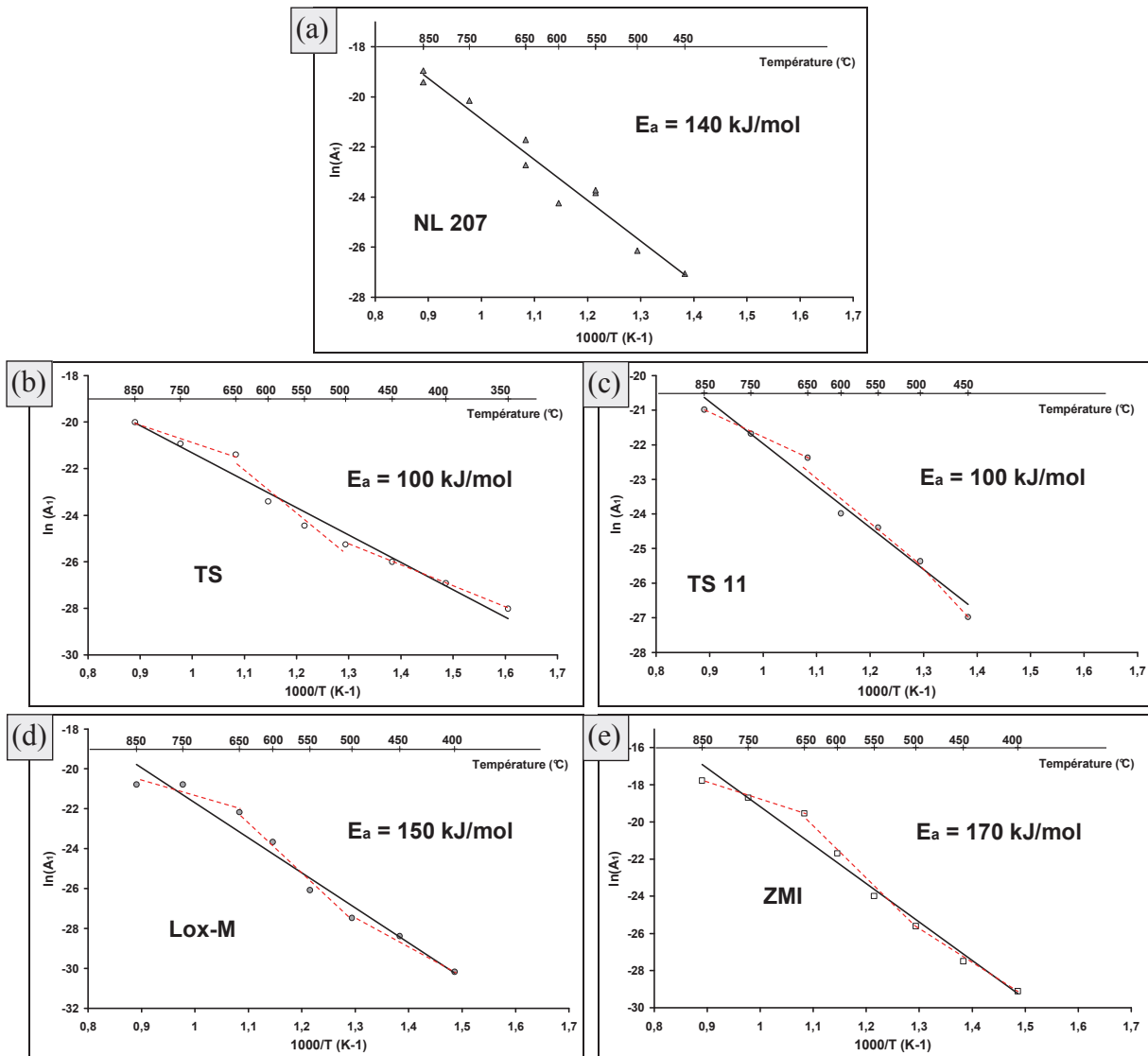


Figure III-39 : Diagrammes d'Arrhenius du phénomène d'endommagement des fils NL207 (a), TS (b), TS11 (c), Lox-M (d) et ZMI (e) en conditions de fatigue statique.

Comparaison des énergies d'activation

La seconde approche se base sur la comparaison des énergies d'activation d'endommagement avec celles d'oxydation ou avec les propriétés (physicochimiques ou microstructurales) des fibres. En ce sens, ce travail se rapproche de la démarche utilisée pour comparer les traitements réactifs (cf. II-5).

Les fibres peuvent à nouveau être séparées en deux groupes, correspondant aux familles REAC et STAB (Tableau III-14) :

- fibres de la famille REAC : l'énergie d'activation du phénomène d'endommagement est proche de l'énergie d'activation de l'oxydation en régime linéaire (NL207, TS, TS11, Lox-M)
- fibres de la famille STAB : l'énergie d'activation du phénomène d'endommagement est proche de l'énergie d'activation de l'oxydation en régime parabolique (Hi-Ni, ZMI).

Fibre	$E_{a_{\text{endomm}}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$E_{a_{\text{ox linéaire}}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$E_{a_{\text{ox parabolique}}}$ (kJ.mol ⁻¹)
NL207	140	140	100
Hi-Ni	180	120	180
TS	100	110	45
TS11	100	120	42
Lox-M	150	150	100
ZMI	170	220	170

Tableau III-14 : Comparaison des énergies d'activation de l'endommagement des fibres en condition de fatigue statique et de leur oxydation linéaire ou parabolique.

L'endommagement des fibres REAC et STAB semble respectivement limité par la réaction d'oxydation à l'interface et le transport de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. Afin de corrélérer ces observations avec les propriétés des fibres, un classement des durées de vie est proposé dans les conditions de l'application (450°C et 400 MPa) avec un taux de survie des fils de 50% (Figure III-20.a) :

$$\text{TS} < \text{TS11} \approx \text{Lox-M} < \text{NL207} < \text{Hi-Ni} < \text{Hi-Ni-S} < \text{ZMI}$$

Ce classement serait différent dans d'autres conditions car les énergies d'activation et l'exposant n varient selon les fibres. Ces données montrent que les fibres de la famille STAB ont les durées de vie les plus élevées. Elles sont également « conductrices » électriques (hormis la Hi-Ni-S) ce qui traduit un réseau carboné percolé, et ont des tailles de grains de SiC et des modules de Young élevés. Les fibres de la famille REAC ont au contraire de petits grains de SiC, des module de Young proches de 200 GPa et sont « isolantes » électriques. Le taux de carbone libre ne semble en revanche pas corrélé à ce classement (Tableau III-15).

Famille	Fibre	Exposant n	% at. O	% C libre	<SiC-β> (nm)	σ (S.m ⁻¹)	E (GPa)
REAC : ($E_{a_{\text{endomm}}} =$ $E_{a_{\text{ox.lin}}}$)	NL207	7,3	12,8	16,4	1,9	0,006	210
	TS	5,0	19,4	26	1,2	0,009	180
	TS11	5,8	26,0	23	1,2	0,009	180
	Lox-M	4,9	10,4	23,1	1,9	2,6	200
STAB : ($E_{a_{\text{endomm}}} =$ $E_{a_{\text{ox.par}}}$)	Hi-Ni	8,4	0,6	21,7	5	23	300
	Hi-Ni-S	7,2	1,0	3,1	50	0,14	470
	ZMI	9,1	10,0	23,9	2,2	16	210

Tableau III-15 : Propriétés physicochimiques ou microstructurales des fibres testées en fatigue statique.

Le mécanisme d'endommagement (fissuration sous-critique ici) des fibres de la famille STAB serait piloté par la diffusion car $E_{a_{\text{endommagement}}}$ et $E_{a_{\text{ox parabolique}}}$ sont proches. La phase Si-C-O n'aurait plus d'influence dans l'endommagement des fibres car elle serait soit absente soit stabilisée par le zirconium. Cet élément est en effet reconnu pour ralentir l'hydrolyse du verre [Fis05]. L'oxydation des grains de SiC pourrait, dans ce cas, être à l'origine de l'endommagement.

D'après la littérature, l'oxydation du carbone libre pourrait également être envisagée [Gau06] [Gau09b], même si sa quantité n'est pas corrélée à la tenue des fibres en fatigue statique. Les énergies d'activation de l'oxydation de ces fibres ou du carbone étant proches de 180 kJ.mol^{-1} [Smi78], tout comme celle de leur endommagement (Tableau III-14), il n'est pas possible d'identifier lequel de ces mécanismes se produit ou s'ils se complètent.

D'après les résultats du chapitre précédent, il apparaît vraisemblable que la phase d'oxycarbure de silicium affecte, voire pilote l'endommagement (fissuration sous-critique ou oxydation) des fibres de la famille REAC. La similarité entre $E_{a_{\text{endommagement}}}$ et $E_{a_{\text{ox lin}}}$ de ces fibres laisse supposer qu'un mécanisme piloté par la réaction chimique est à l'origine de leur fissuration lente. Ces fibres possèdent des taux d'hydrogène supérieurs à 6% atomique qui peuvent être corrélés linéairement à ces énergies d'activation (Lox-M non alignée).

Un mécanisme d'hydrolyse des liaisons Si-O de la phase d'oxycarbure de silicium pourrait être envisagé (Figure III-40). Cette réaction a une énergie d'activation de 80 kJ.mol^{-1} [Cha58], calculée dans le cas de la corrosion sous contrainte du verre, proche (légèrement inférieure) de celle des fibres TS (100 kJ.mol^{-1}). La présence du carbone dans l'environnement chimique pourrait entraîner une modification de cette énergie d'activation, ce qui n'a, à notre connaissance, pas fait l'objet de travaux de recherche.

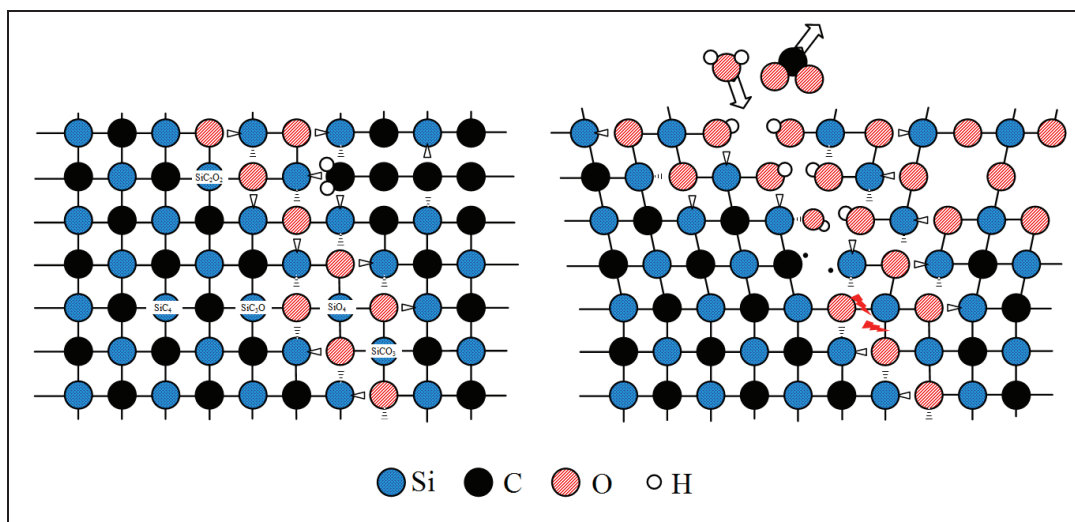


Figure III-40 : Schéma de la fissuration du Si-C-O par hydrolyse.

Dans le cas des fibres NL207 et Lox-M, l'énergie d'activation est intermédiaire entre celle des TS (100 kJ.mol^{-1}) et celle des Hi-Ni, Hi-Ni-S ou ZMI ($170\text{-}180 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ces fibres sont également moins riches en hydrogène (Tableau I-5) et en oxygène (possèdent moins de phase d'oxycarbure de silicium pouvant s'hydrolyser), et sont constituées de grains de SiC plus gros (Tableau I-4). Un mécanisme mixte entre oxydation du SiC ou du carbone libre et hydrolyse des liaisons Si-O pourrait être envisagé.

A partir de ces résultats, il est possible d'établir la méthode MAZ2, qui vise à estimer l'énergie d'activation de l'endommagement des différentes fibres. Il s'agit de considérer que l'énergie d'activation de l'endommagement est égale à celle de l'oxydation linéaire ou parabolique dans le cas des fibres REAC et STAB respectivement. Cette méthode est appliquée indifféremment aux fibres OCPD ou OCPI et aboutit aux résultats présentés au tableau III-16.

Fibre	NL101	NL102	NL207	Hi-Ni	TS	TS11	Lox-M	Lox-E	ZMI	ZM	ZE	AM
$E_{a_{fs}}$ (kJ.mol ⁻¹)	66	55	140	180	110	120	150	100	170	170	180	110

Tableau III-16 : Estimation des énergies d'activation du phénomène d'endommagement des fibres en conditions de fatigue statique d'après la méthode MAZ2.

ii. Approche cinétique

La seconde approche pour corréliser les durées de vie des fibres à leurs propriétés est une étude cinétique basée sur l'exposant n qui traduit la compétition entre contributions chimique et mécanique sur l'endommagement. Plus n est élevé, plus la contribution mécanique est grande et inversement. Ces exposants sont perturbés par l'effet structure des fils, ce qui est ici négligé faute d'élément pour le quantifier. Les fibres REAC ont des exposants n compris entre 4,9 et 7,3, tandis qu'ils sont compris entre 7,2 et 9,1 pour les fibres STAB, ce qui semble cohérent avec leur réactivité chimique. En effet l'endommagement des fibres REAC et STAB serait respectivement piloté par la phase Si-C-O instable, et le SiC. Deux corrélations devraient ainsi apparaître et donner naissance à la méthode MAZ3, qui vise à prédire la valeur de n .

Les exposants n des fibres STAB semblent dépendre du module de Young et de la taille des grains de SiC, ce qui n'est pas le cas avec les fibres REAC (Figure III-41). Un mécanisme piloté par la propagation des fissures aux joints de grains serait ici envisageable.

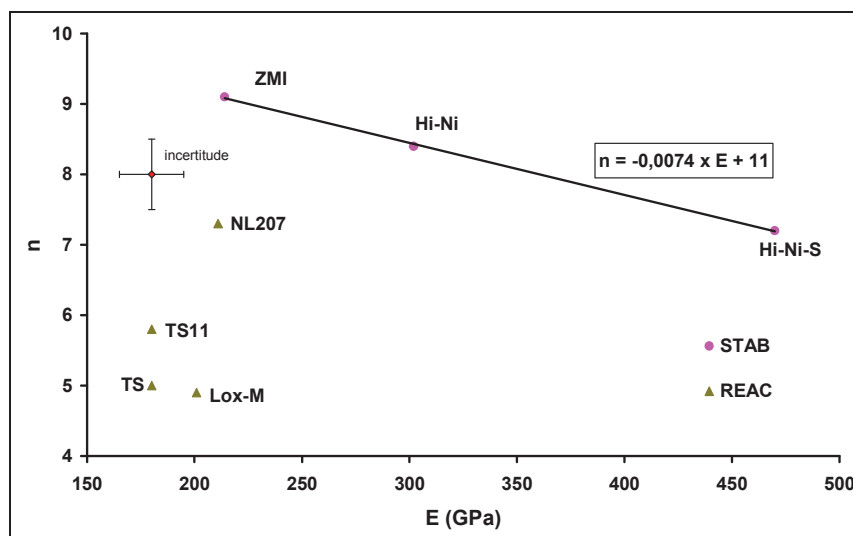


Figure III-41 : Corrélation entre n et le module d'Young.

Ce même travail d'identification de corrélations est en revanche plus délicat sur les fibres REAC. Une corrélation devrait en toute rigueur exister avec le taux d'oxygène indiquant l'influence de la quantité de phase Si-C-O. Cependant il a été montré que le titane accélère les cinétiques (mis en évidence en chloration et en oxydation), ce qui entraîne une diminution de n sur 3 des 4 fibres REAC étudiées en fatigue statique et perturbe les interprétations (Figure III-42.a). Seule l'étude des fibres NL101 et NL102 ou la compréhension de « l'effet titane » permettrait de montrer cette corrélation.

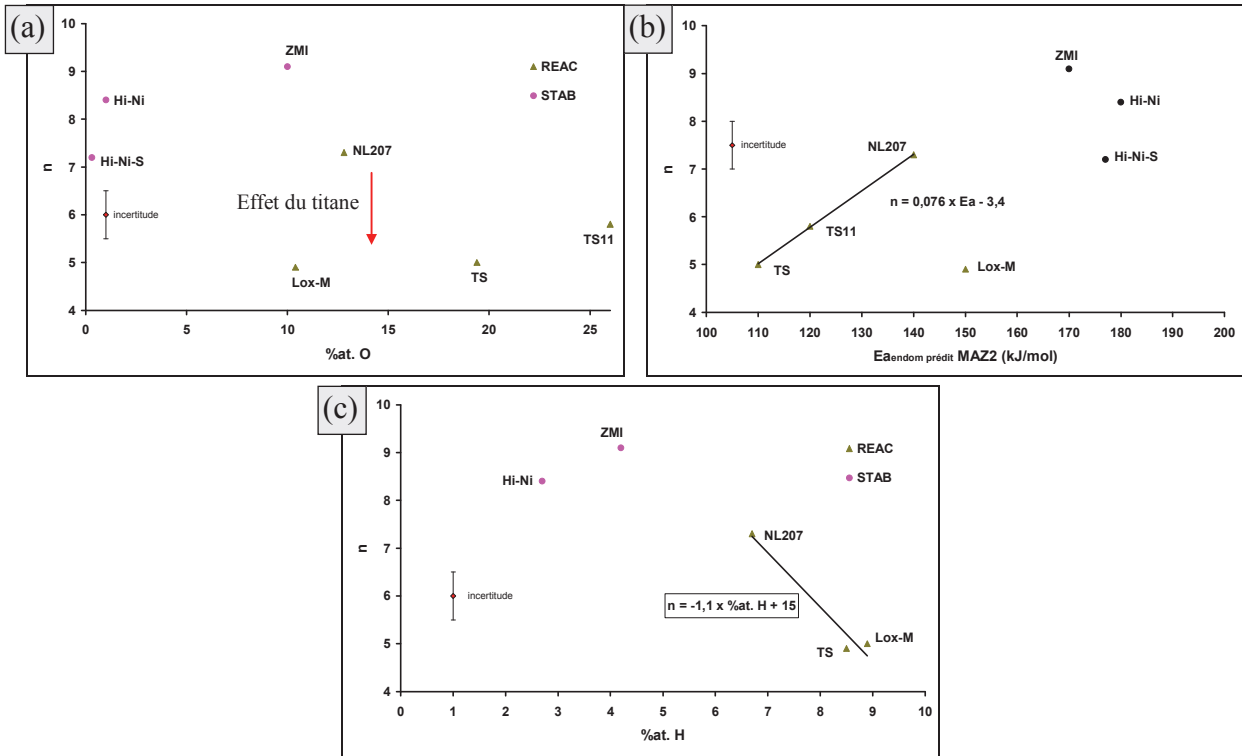


Figure III-42 : Corrélation entre l'exposant n et le taux d'oxygène (a), l'énergie d'activation de l'oxydation (b) ou le taux d'hydrogène (c).

L'exposant n devrait être corrélé avec une propriété intégrant cet effet du titane, telle que l'énergie d'activation issue de la méthode MAZ2. Une relation de linéarité apparaît distinctement sur les fibres NL207, TS et TS11. En revanche, la Lox-M en est éloignée (Figure III-42.b). Cette fibre présente en effet l'exposant n le plus faible pour un taux d'oxygène proche de celui de la ZMI et un taux de titane légèrement plus élevé. Cette corrélation n'est pas satisfaisante.

Une troisième corrélation entre n et le taux d'hydrogène est enfin testée, sur l'hypothèse d'une propagation par hydrolyse en front de fissure. Le résultat montre effectivement que n diminue lorsque ce taux d'hydrogène augmente, indépendamment de l'élément de dopage et semblerait même intégrer la ZMI. Cette corrélation n'est réalisée qu'à partir de 3 fibres, la TS11 n'ayant pas été caractérisée en SIMS. Ce résultat demanderait confirmation par l'étude d'autres fibres, telles que les NL101 ou NL102, mais semble la plus intéressante.

La méthode de prévision de n MAZ3 se base ainsi sur les relations de corrélation établies entre n et le module de Young ou le taux d'hydrogène pour les fibres des STAB et REAC respectivement (Equations III-15 et III-16). Les exposants n calculés d'après cette méthode sont regroupés au tableau III-17. Les valeurs de n prédites semblent en bon accord avec les résultats expérimentaux.

$$\text{Famille STAB : } n = -0,0074.E + 11 \quad (E = \text{module de Young}) \quad \text{eq. III-15}$$

$$\text{Famille REAC : } n = -1,1.\%at.H + 15 \quad \text{eq. III-16}$$

Fibre	NL101	NL102	NL207	Hi-Ni	Hi-Ni-S	TS	Lox-M	Lox-E	ZMI	ZM	ZE	AM
$n_{\text{prédit}}$	8,1	4,9	7,6	8,8	7,5	5,2	5,6	9,5	9,4	9,4	9,3	12
$n_{\text{mesuré}}$			7,3	8,4	7,2	5,0	5,8		9,1			

Tableau III-17 : Prévision des exposants n d'après la méthode MAZ3 et comparaison avec ceux mesurés.

D'après ces données, trois groupes se distinguaient :

- NL102, TS, et Lox-M avec $4,5 < n < 6$
- NL101, NL207, Hi-Ni et Hi-Ni-S avec $7,5 < n < 9$
- Lox-E, ZMI, ZM et ZE avec $9 < n < 9,5$

La AM est encore supérieure avec $n = 12$. Le classement des fibres Lox-E et AM dans les familles STAB ou REAC a précédemment été émis sous réserve. Des essais de fatigue statique seraient ici nécessaires pour vérifier les valeurs estimées.

Résumé

Les données de ces deux études sur l'identification des corrélations entre comportement en fatigue statique et propriétés des fibres permettent de mieux appréhender leur comportement. Le tableau III-18 regroupe les résultats de cette étude. Certains paramètres se compensent, ce qui rend les interprétations délicates.

Paramètre			Influence sur la durée de vie en fatigue statique			
			Ea	n	ddv	
Composition et microstructure	% oxygène	↗	↘ ou -	↘	↘	Phase instable Si-C-O
	% carbone libre	↗	?	?	?	Etendue des %C _{libre} trop faible
	% hydrogène	↗	↘	↘	↘	Hydrolyse au front d'avancée
	Dopage au Zr	↗	↗	↗	↗	Stabilisation du Si-C-O
	Dopage au Ti	↗	↘	↘	↘	Catalyse chimique
Mécanique	Taille grains de SiC	↗	↗	↘	↗	Corrélé au taux d'oxygène
	Ténacité	↗	↘	↘	↘	Modèle développé
	Module de Young	↗	↗	↘	↗	Corrélé au taux d'oxygène
	Contrainte à rupture	↗	?	?	?	Evolution au cours de l'essai
	Rang du monofilament α	↘	-	↘	↘	Formation de pontage
Electrique	Conductivité électrique	↗	-	-	-	Pas d'effet

Tableau III-18 : Synthèse des corrélations entre durée de vie et propriétés des fibres SiC dans les conditions de fatigue statique aux températures intermédiaires sous air.

d) Prévision de la durée de vie d'autres fibres

L'objectif de cette sous partie est de construire les outils permettant d'estimer la durée de vie de n'importe quelle fibre SiC à partir des observations précédentes. 3 méthodes ont jusqu'à présent été mises en place :

- MAZ1, détermination du coefficient de variation
- MAZ2, détermination de l'énergie d'activation de l'endommagement
- MAZ3, détermination de l'exposant n.

Les paramètres de prévision de la durée de vie issus de ces méthodes sont insuffisants pour construire les diagrammes d'endurance, puisqu'il manque soit une valeur de A (ou A₁) à une température, soit la valeur de la constante A₀ (ou A₁₀). A₀ semble dépendre fortement de n (Tableau III-19) ce qui constitue le point de départ de la méthode MAZ4 : définir un paramètre A₂₀ correspondant à la racine n^{ième} de A₀ (Equation III-17). Les valeurs de A₂₀ sont du même ordre de grandeur pour toutes les fibres (Tableau III-19).

$$A_{20} = \sqrt[n]{A_0} \text{ soit } t = A_{20}^n e^{\frac{-Ea}{RT}} \sigma^{-n} \quad \text{eq. III-17}$$

Fibre	NL207	Hi-Ni	Hi-Ni-S	TS	TS11	Lox-M	ZMI
n	7,3	8,4	7,2	5,0	5,8	4,9	9,1
A ₀	6,9.10 ¹⁷	8,4.10 ¹⁷	2,8.10 ¹⁶	5,8.10 ¹³	1,4.10 ¹⁶	6,1.10 ¹⁰	5,1.10 ²¹
A ₂₀ (MPa.s ^{1/n})	280	140	190	570	610	160	240

Tableau III-19 : Paramètres A₂₀ des fils testés en fatigue statique (valeurs mesurées).

Cette grandeur est 4 fois plus élevée sur les TS et TS11 que sur les autres fibres, ce qui pourrait montrer une dépendance avec le taux d'oxygène ou l'énergie d'activation de l'endommagement (extraits de la méthode MAZ2) par exemple (Figure III-43). La seconde solution semble mieux correspondre aux résultats expérimentaux et est adoptée (Equations III-18 et III-19). Dans ces équations, la simplification des énergies d'activation (2 chiffres significatifs) induit une certaine incertitude comme le montre les fibres ZM et ZE dont le paramètre A₀ est séparé d'un facteur 100 alors que leur comportement à l'oxydation est très proche (Tableau III-20).

$$\text{Famille STAB : } A_{20} = -9,5.Ea_{\text{endom.}} + 1900 \quad \text{eq. III-18}$$

$$\text{Famille REAC : } A_{20} = -11,5.Ea_{\text{endom.}} + 1900 \quad \text{eq. III-19}$$

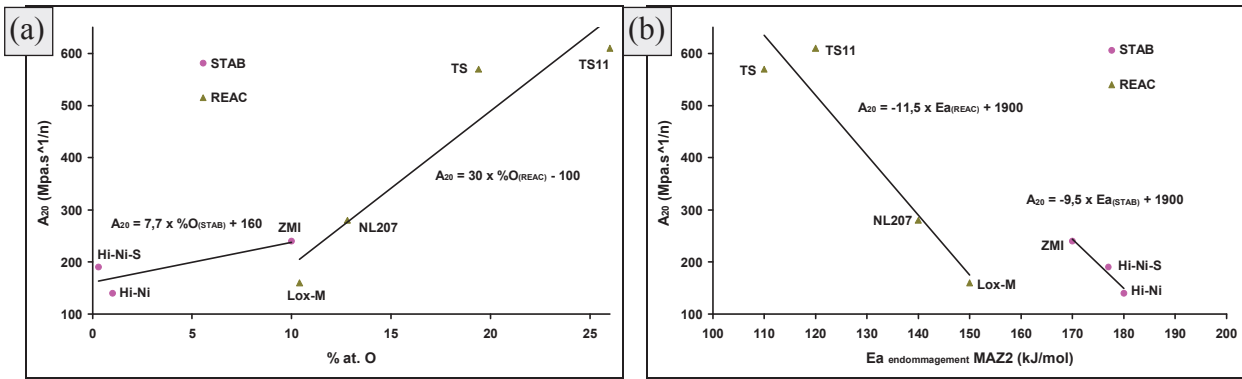


Figure III-43 : Evolution du paramètre A_{20} en fonction du taux d'oxygène (a) ou de l'énergie d'activation de l'endommagement (b) des fibres.

A partir des méthodes MAZ2 et MAZ3, A_0 peut être estimé pour toutes les fibres SiC (Tableau III-20). Cette méthode, tout comme les trois précédentes, est une approximation empirique de paramètres de prévision qui demanderait l'étude de nombreuses fibres supplémentaires. Les valeurs de A_0 prévues dépendent fortement de l'exposant n prévu, ce qui explique les différences pouvant atteindre trois ordres de grandeur.

Fibre	NL101	NL102	NL207	Hi-Ni	Hi-Ni-S
A_0 (s.MPa ⁿ)	$5,8 \cdot 10^{24}$	$1,6 \cdot 10^{15}$	$5,2 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{20}$	$1,2 \cdot 10^{17}$
Fibre	TS	TS11	Lox-M	Lox-E	
A_0 (s.MPa ⁿ)	$3,8 \cdot 10^{14}$	$1,3 \cdot 10^{14}$	$3,6 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^{28}$	
Fibre	ZMI	ZM	ZE	AM	
A_0 (s.MPa ⁿ)	$1,2 \cdot 10^{23}$	$1,2 \cdot 10^{23}$	$1,6 \cdot 10^{21}$	$4,3 \cdot 10^{33}$	

Tableau III-20 : Estimation de A_0 d'après les méthodes MAZ3 et MAZ4.

Application des méthodes MAZ

Les méthodes précédentes permettent d'estimer chaque paramètre de prévision de la durée de vie des fibres SiC, à partir de corrélations entre les résultats des essais de fatigue statique de 7 fils et les propriétés mécaniques des fils, des fibres, du taux d'hydrogène et des cinétiques d'oxydation (Tableau III-21). Ces méthodes sont empiriques et doivent être appliquées avec prudence.

	MAZ1	MAZ2	MAZ3	MAZ4
n	-		+	
A_0				+
E_a		+		
CV_{\log}	+			

Tableau III-21 : Résumé des données extraites des différentes méthodes de prévision des durées de vie de fils sans essais de fatigue statique.

A partir des méthodes MAZ2 MAZ3 et MAZ4, deux diagrammes d'endurance, présentant l'évolution de 13 fibres, ont été construits à 450 et 650°C (Figure III-44). A l'exception de la NL102, les durées de vie sont relativement proches. A 450°C, les meilleures fibres seraient, d'après ces estimations, les Hi-Ni, Lox-E, ZMI, ZM. Par rapport à l'objectif des 11 ans à 450°C et 400 MPa, seule les NL101 et NL102 n'y répondraient pas, ce qui montre une légère surestimation des durées de vie des TS, TS11, Lox-M. Ne s'agissant que d'estimations, ces résultats paraissent cohérents avec les différentes observations faites dans ce travail.

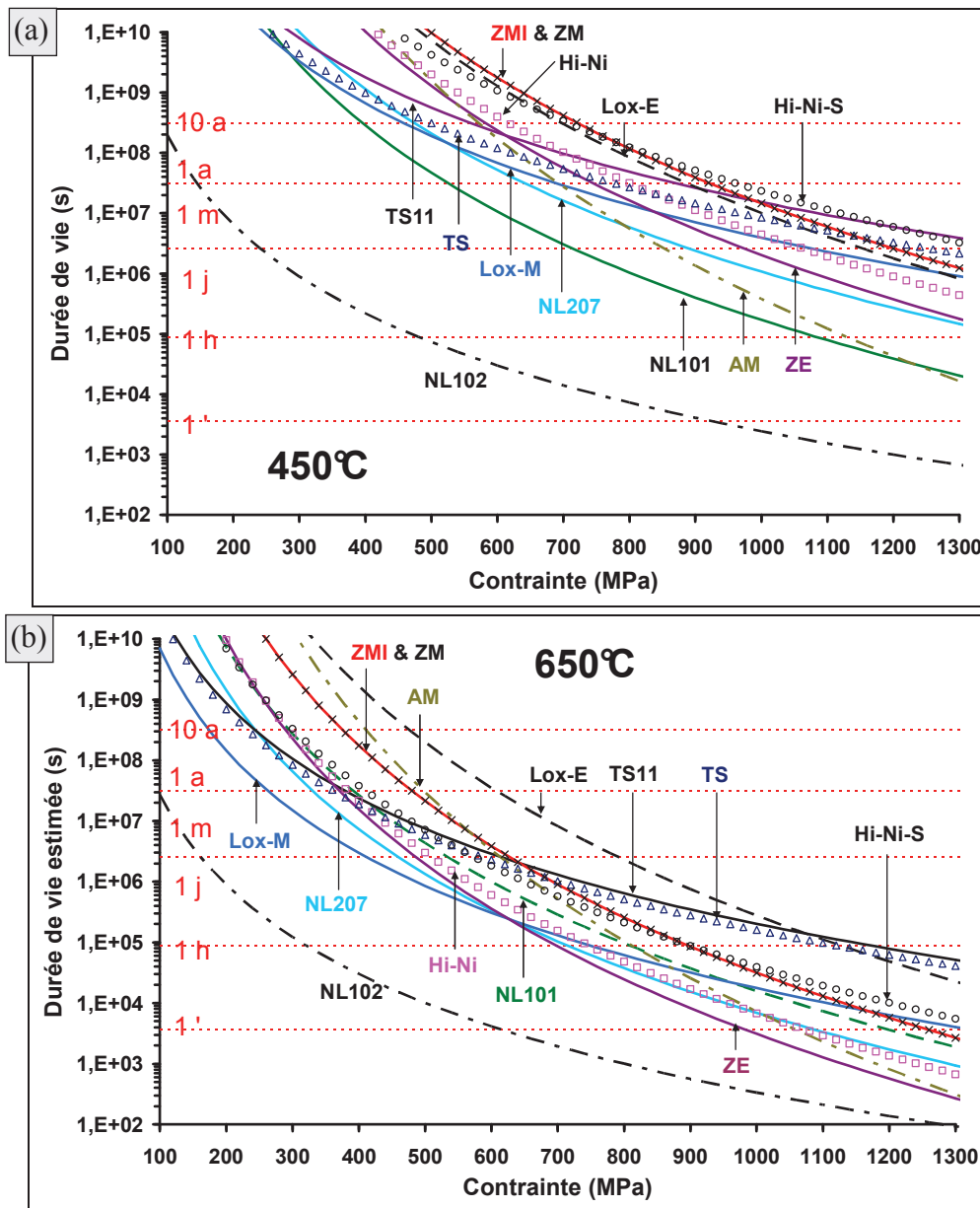


Figure III-44 : Prédiction des diagrammes d'endurance des fibres SiC estimés par les méthodes MAZ2, MAZ3 et MAZ4 à 450 (a) et 650°C (b).

La méthode MAZ1 peut ensuite être appliquée sur les fils NL101 et AM pour estimer la dispersion des durées de vie (Figure III-44). Les coefficients CV_γ utilisés sont 0,55 et 0,52, soit un CV_{\log} estimé de 0,14 et 0,15 pour chacune d'entre elles. Ces résultats sont relatifs en comparaison des approximations faites sur les valeurs de E_a , n et A_0 précédemment mais illustrent les possibilités.

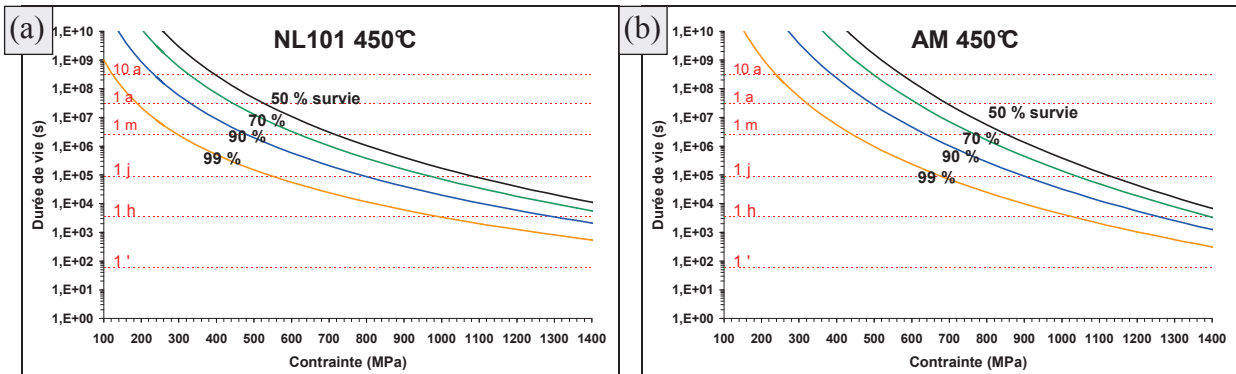


Figure III-45 : Prédiction des durées de vie des fils NL101 (a) et AM (b) avec les taux de survie estimés de la méthode MAZ1.

Conclusion

Cette partie s'est intéressée à l'origine de l'endommagement des fibres en conditions de fatigue statique. Les énergies d'activation de l'endommagement en fatigue statique sont proches de l'oxydation en régime linéaire ou parabolique ce qui permet de les classer à nouveau respectivement dans les familles REAC et STAB. L'oxydation semble être le mécanisme chimique, qui associé à la contrainte appliquée, entraîne la rupture des fibres et des fils. En comparant la stabilité des fibres en conditions de fatigue statique à leurs propriétés physicochimiques ou microstructurales, il apparaît que la taille des grains de SiC, le taux d'oxygène, d'hydrogène et la présence d'éléments métalliques de dopage aient une grande influence. L'influence du taux de carbone libre ne peut être tirée de ces travaux car ils ne recouvrent qu'un domaine restreint. Son organisation (conductivité électrique) en revanche ne semble pas influente. Ces observations sont en accord avec les conclusions de l'étude sur la réactivité chimique des fibres (chapitre II).

Ces observations ne permettent cependant pas d'identifier les mécanismes d'endommagement. Afin de s'affranchir de l'effet de structure, des monofilaments ont été testés en fatigue statique interrompus, puis tractés à température ambiante. Les propriétés mécaniques des fibres diminuent au cours des essais sans qu'une croissance de défaut ne soit observée (régime d'incubation dans lequel la croissance des défauts est très lente). Cette observation conduit à envisager un second mécanisme d'endommagement, en compétition avec la fissuration sous critique : l'oxydation. Un faciès de fissuration sous-critique a toutefois été observé ce qui confirme que la fissuration lente est présente à l'échelle monofilamentaire sur les fibres de première génération. A sein des fils, ce mécanisme se produit au niveau des contacts interfibrés.

Des essais de traction résiduelle ont ensuite été réalisés sur des fibres oxydées sans contrainte appliquée. Il apparaît que les propriétés mécaniques diminuent de manière identique, que l'oxydation soit réalisée sous charge ou non. Les cinétiques d'oxydation sont en effet indépendantes de la contrainte appliquée, ce qui conforte l'hypothèse de l'endommagement par oxydation qui semble dépendre de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les analyses fractographiques montrent qu'en fatigue statique et en oxydation sévère (fortes épaisseurs d'oxyde) les constantes miroirs (ainsi que K_{IC} et/ou Y) évoluent, ce qui pourrait traduire une modification de la géométrie au front de fissure.

La transposition des propriétés mécaniques des fibres aux fils permet de construire des cartographies regroupant les conditions dans lesquelles les fils rompent par oxydation ou fissuration sous-critique. Ici encore, les familles REAC et STAB se distinguent. Les fibres stables montrent principalement un endommagement par fissuration sous-critique tandis que les fibres instables s'endommagent plus facilement par oxydation. Les diagrammes d'endurance peuvent être modifiés en conséquence afin prendre en compte les transitions de mécanisme d'endommagement et d'exposant n correspondant.

A partir de ces données, la durée de vie des fibres peut être estimée à partir des données ne faisant pas intervenir d'essais de fatigue statique (oxydation statique, traction sur fibres ou fils, composition chimique élémentaire). 4 méthodes ont pour cela été mises en place, la première transpose la dispersion des valeurs de γ (donc des modules de Young de fils) sur celle des durées de vie. La seconde se base sur la comparaison des énergies d'activation d'endommagement et d'oxydation, pour les fibres REAC et STAB $E_{a_{\text{endom}}} = E_{a_{\text{ox lin}}}$ et $E_{a_{\text{ox para}}}$ respectivement. La troisième s'appuie sur des corrélations faites entre l'exposant n et le taux d'hydrogène ou le module de Young des fibres REAC et STAB respectivement. La dernière définit un paramètre A_{20} (racine $n^{\text{ième}}$ de A_0) dépendant linéairement de l'énergie d'activation de l'endommagement. Ces méthodes ont été appliquées pour estimer les durées de vie des fibres non étudiées, et juger de leur potentiel comme renfort des CMC. Les fibres Hi-Ni, Lox-E, ZMI, ZM ont, d'après ces résultats, le meilleur potentiel pour l'aéronautique.

3. Amélioration de la durée de vie

La première partie de ce chapitre a permis d'identifier, parmi les 5 fibres de l'étude, nombre étendu à 7 en ajoutant la Hi-Ni et la Hi-Ni-S, 3 fibres ayant des durées de vie moyennes inférieures à l'objectif aéronautique fixé (100 000 h à 450°C et 400 MPa) : la TS, la TS11 et la Lox-M. Les gains à atteindre sont faibles (proches de 1) dans le cas des TS11 et Lox-M et atteint 5 pour la TS. L'objectif ici est de parvenir à atteindre ces gains, donc d'améliorer la durée de vie de ces fibres.

Deux voies sont envisageables pour ceci : améliorer les propriétés mécaniques des fibres, éviter les contacts interfibres ou les protéger de l'environnement. Les deux premières voies ont donné de bons résultats via le traitement de chloration [Del08]. La troisième est de protéger les fibres de l'environnement, ce qui n'a encore jamais été testé en conditions de fatigue statique et constitue l'objectif de cette étude. L'augmentation de la durée de vie de fils par ce biais est une étape délicate : comme les fibres les plus fragiles du fil pilotent sa ruine, l'état de surface doit être maîtrisé pour dégrader au minimum les propriétés mécaniques. Le matériau protecteur doit également être adhérent (pas d'arrachement par contact). Les propriétés mécaniques des fils transformés et leur tenue à l'oxydation sont donc les premiers points à vérifier avant d'envisager des essais de fatigue statique.

a) Démarche utilisée pour étudier l'amélioration

Le traitement utilisé pour réaliser cette étude a été rapporté en détail au chapitre II, il s'agit de la phosphatation. L'étude paramétrique complète alors réalisée avait pour objectif de maîtriser les cinétiques et les morphologies selon les paramètres expérimentaux en vue de cette étude. Pour rappel, la transformation des fibres Si-C-O peut être du type CPO⁻, CPO⁺, MCV ou, si précédé d'une chloration, de type CMCV. Cette dernière possède en plus un CDC reconnu comme déviateur des fissures [Del08], caractéristique pouvant être accentuée par sa légère anisotropie observée après phosphatation. Elle est déclinée en deux versions selon l'épaisseur du CDC : CMCV⁻ e_{CDC} < 100 nm et CMCV⁺ e_{CDC} = 400 nm. 3 campagnes de caractérisation ont été envisagées pour vérifier :

- l'influence du type de transformation (CPO⁻, CPO⁺, MCV, CMCV⁻ et CMCV⁺)
- l'influence du type de fibre transformé
- l'influence de la température de fatigue statique.

La première et la dernière campagne ont été réalisées sur des fibres TS car elles représentent l'enjeu le plus important. Les deux dernières campagnes n'ont été réalisées que sur un type de transformation. 7 fibres transformées ont ainsi été retenues (Figure III-46 et Tableau III-22) et doivent être caractérisées au même titre que les fibres brutes.

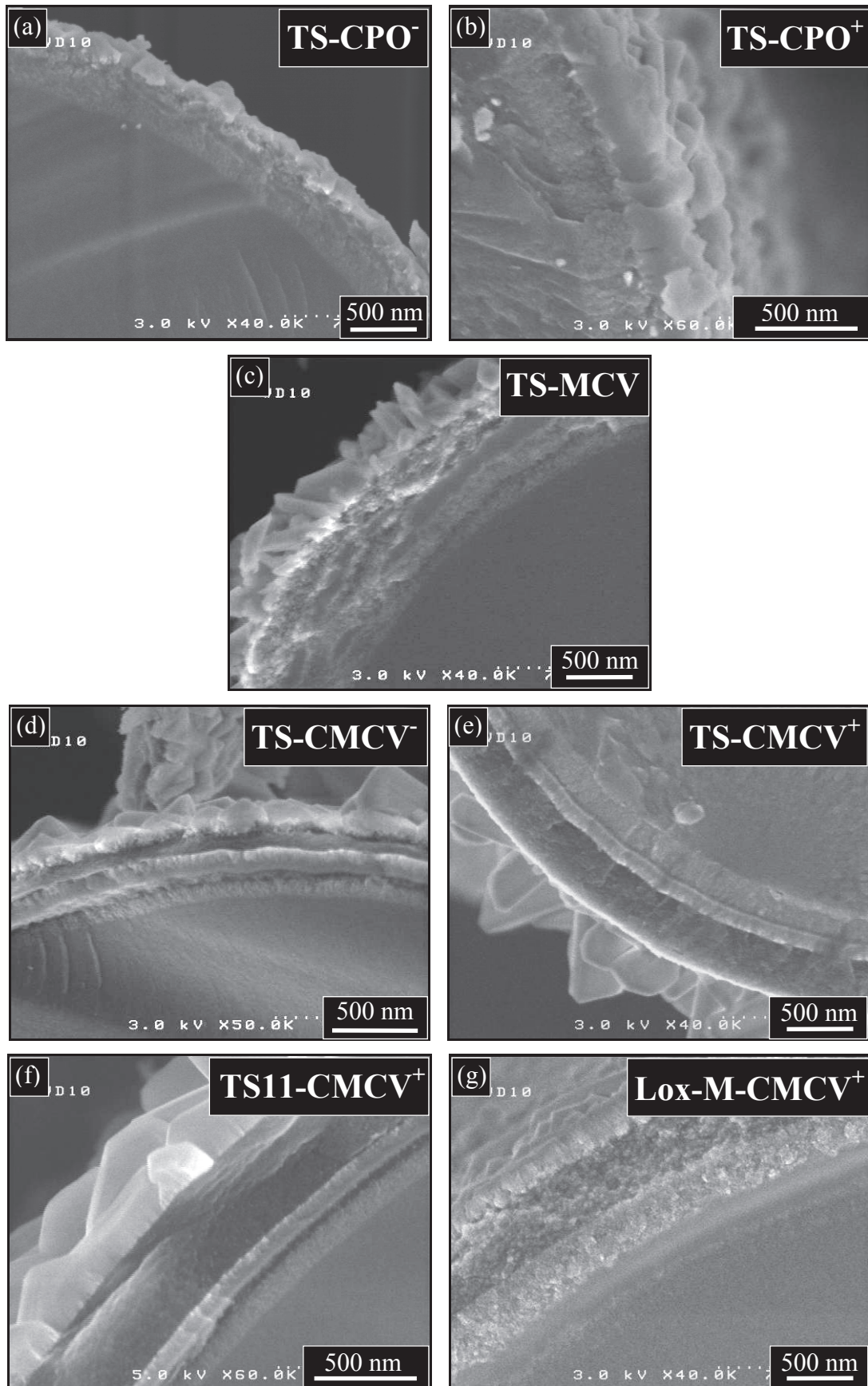


Figure III-46 : Morphologies retenues pour quantifier le gain en durée de vie des fibres phosphatées, TS-CPO⁻ (a), TS-CPO⁺ (b), TS-MCV (c), TS-CMCV⁻ (d), TS-CMCV⁺ (e), TS11-CMCV⁺ (f) et Lox-M-CMCV⁺ (g).

Les essais d'oxydation statique sont d'une mise en œuvre plus triviale, ce qui nous permet d'étendre cette étude à 5 nouvelles fibres : NL207-CPO⁻, NL207-CMCV⁺, Lox-M-CPO⁻, ZMI-CPO⁻ et ZMI-CMCV⁺ (Tableau III-22). Ces essais permettent d'étudier l'impact du substrat (de la fibre) sur le comportement à l'oxydation après phosphatation avec ou sans CDC.

	e_{dps} (nm)	e_{cc+cdv} (nm)	$e_{CDC\ initial}$ (nm)	$e_{CDC\ transf}$ (nm)
TS-CPO ⁻	100	170	-	-
TS-CPO ⁺	300	500	-	-
TS-MCV	300	600	-	-
TS-CMCV ⁻	200	300	280	90
TS-CMCV ⁺	400	400	700	400
TS11-CMCV ⁺	280	250	700	400
Lox-M-CMCV ⁺	300	400	700	600
NL207-CPO ⁻	350	150	-	-
NL207-CMCV ⁺	200	300	700	400
Lox-M-CPO ⁻	500	200	-	-
ZMI-CPO ⁻	400	430	-	-
ZMI-CMCV ⁺	150	150	780	300

Tableau III-22 : Epaisseur des différentes couches issues de la transformation des fibres.

b) Propriétés mécaniques des fibres et des fils traités

Les fibres et les fils transformés sont dans un premier temps caractérisés mécaniquement. Les propriétés mécaniques sont calculées en se ramenant à la section du cœur non transformé des fibres. La contribution des couches dps, cdv, cc et CDC est ainsi négligée. Notons que cette méthode diffère de celle utilisée pour calculer les contraintes à rupture des fibres oxydées (utilisation de la section totale cœur + silice). Néanmoins, la contrainte appliquée aux fibres du fil phosphaté lors d'un essai de fatigue statique s'est également basé sur la section du cœur, il n'y a donc, ici, pas de sous estimation des contraintes appliquées, tout du moins tant que l'épaisseur d'oxyde demeure faible.

A l'échelle des fibres, la section du cœur est systématiquement mesurée par analyse fractographique. Cela n'est pas possible à l'échelle du fil, c'est pourquoi un paramètre ξ , qui représente la proportion massique de la surface transformée, est défini et introduit dans le calcul de la section (Equation III-18). Il est calculé par pesée des fils avant et après bain de soude suivi d'une oxydation ménagée d'une heure à 550°C (élimination des silicophosphates et du CDCp).

$$S_{fil} = \frac{m_0(1-\xi)}{\rho L_0} \quad \text{eq. III-20}$$

i. Propriétés mécaniques des fibres traitées

Les fibres ont été extraites de fils pouvant eux-mêmes avoir été extraits de strates traitées. Leurs propriétés mécaniques sont modérément dégradées ou améliorées dans certains cas (Tableau III-23). Ceci montre que la phosphatation peut éliminer les défauts surfaciques comme cela a été étudié avec la chloration (Annexe A-5). Des modules de Weibull plus élevés sont caractéristiques d'une distribution de contraintes à rupture plus resserrées. Le module de Young des fibres transformées suit une loi des mélanges en négligeant les propriétés mécaniques de la surface des fibres ($cc + cdv + dps +$ éventuellement CDC) (Tableau III-23).

La maîtrise de la réaction est le facteur limitant comme le montrent les analyses fractographiques : les défauts critiques correspondent généralement à des hétérogénéités de transformation (Figure III-47). Ces analyses fractographiques ne révèlent aucune surcontrainte surfacique. De même, les constantes miroir ne sont pas modifiées, quel que soit le type de transformation ou de fibre. Ce même résultat est obtenu sur les fibres chlorées (Annexe A-5) et montre que les traitements n'altèrent pas les populations de défauts.

Fibre	Cœur non transformé des fibres					Fibres transformées		[Del08]
	σ_r (MPa)	E (GPa)	ϵ_r (%)	m	σ_0 (MPa)	σ_r (MPa)	E (GPa)	
NL202 réf	2500	230	1,1	4,1	2600	-	-	
NL202-CMCV ⁺	3700	240	1,5	5,1	4000	2300	160	
TS réf	3200	180	1,8	5,9	3400	-	-	
TS-CPO ⁻	2100	175	1,2	3,9	2500	1900	150	
TS-CPO ⁺	2400	190	1,3	6,6	2600	1400	112	
TS-MCV	3800	200	1,9	6,7	4100	2100	130	
TS-CMCV ⁻	2600	210	1,2	7,1	2800	1800	140	
TS-CMCV ⁺	3400	260	1,3	4,5	3700	1200	100	
TS11 réf	2800	180	1,5	4,8	3000	-	-	
TS11-CMCV ⁺	3000	180	1,7	7,1	3200	1900	110	
Lox-M réf	3000	200	1,5	4,6	3300	-	-	
Lox-M-CMCV ⁺	2100	170	1,2	5,5	3200	1500	140	

Tableau III-23 : Propriétés mécaniques des fibres traitées.

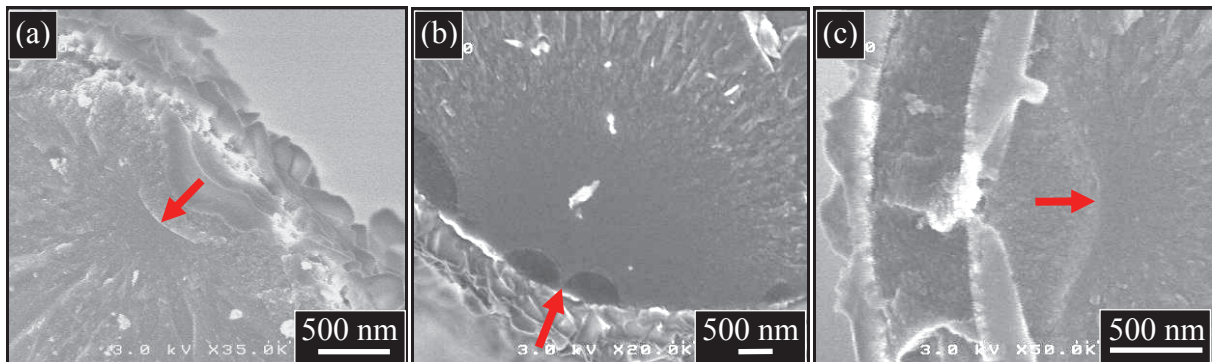


Figure III-47 : Hétérogénéités locales de transformation de fibres TS-MCV (a), TS-CPO⁻ (b) ou Lox-M-CMCV⁺.

ii. Propriétés mécaniques des fils traités

Les essais de traction sur fils sont plus délicats. D'une part, une augmentation du paramètre γ serait attendue car les fils sont traités à l'état désensimé et foisonnent. Pour palier ce problème, l'arrangement du fil est maintenu i) durant le traitement par l'utilisation de strates (le tissage maintient les fils en place) et ii) après leur extraction par les pontages interfibres provoqués par la croissance de la couche dps. Le paramètre γ est ainsi proche de sa valeur mesurée sur les fibres brutes (Tableaux III-1 et III-24). D'autre part, il a été constaté que la mouillabilité des fibres traitées est augmentée vis-à-vis des solvants ce qui demande une attention particulière lors des étapes de collage.

Les propriétés mécaniques des fils peuvent être séparées en deux groupes avec des contraintes à rupture de l'ordre de 700 et 1300 MPa (Tableau III-24). La charge appliquée à ces fils ne peut pas, d'après ces résultats, excéder les 65 N hormis pour la morphologie TS-MCV, présentant des propriétés monofilamentaires très bonnes par ailleurs. La dispersion de ces essais est en revanche plus élevée que sur les fils bruts, comme le montre le paramètre CV_γ (Tableaux III-10 et III-24). Le type de transformation ou les épaisseurs des couches ne semblent pas corrélés aux propriétés mécaniques des fils. Il est donc, d'un point de vue mécanique, envisageable de tester ces fils en fatigue statique aux températures intermédiaires.

	$\sigma_r(\bar{\gamma})$ (MPa)	$\sigma_r(\bar{\gamma}, \bar{\alpha})$ (MPa)	Fr (N)	$\bar{\gamma}$ (%)	$\bar{\alpha}_c$ (%)	ϵ_r (%)	ξ (%)	CV_γ
TS-CPO ⁻	700	770	55	14,4	9,4	0,6	90	0,90
TS-CPO ⁺	790	880	62	12,0	10	0,8	75	0,97
TS-MCV	1300	1400	90	17,5	7,2	1,1	66	0,55
TS-CMCV ⁻	710	740	48	12,7	4,7	0,7	80	0,98
TS-CMCV ⁺	1400	1400	65	15,8	1,2	12,8	80	1,2
TS11-CMCV ⁺	750	840	34	13,5	10,4	0,9	75	1,5
Lox-M-CMCV ⁺	860	1000	40	14,8	17,4	0,9	70	0,54

Tableau III-24 : Propriétés mécaniques des fils traités, issus de séries de 30 essais.

c) Oxydation des fibres traitées

Les résultats précédents ont montré que la contribution chimique de l'endommagement des fibres SiC venait de leur oxydation. L'objectif du traitement de phosphatation est de jouer sur cette contribution pour retarder la rupture. La présence de couches de carbone (cc ou CDC) pourrait remettre en cause l'utilisation de ce traitement en tant qu'interphase, comme cela a été le cas avec le CDC [Del08]. C'est pourquoi une étude cinétique est à présent réalisée et se décompose en deux axes : i) oxydation des phases carbonées et ii) oxydation du cœur des fibres (cinétique de diffusion de l'oxygène à travers les silicophosphates).

i. Oxydation du carbone

La première étude se base sur des oxydations de courtes durées réalisées par ATG ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sous oxygène pur à des températures inférieures à 650°C , afin d'éviter la décomposition thermique du SiP_2O_7 (pollution de l'appareil) et la prise de masse par formation de SiO_2 . Cette étude a été réalisée sur des fibres TS et revient à ajouter deux couplages à la partie II-4 :

- phosphatation + oxydation
- chloration + phosphatation + oxydation

Les résultats montrent une perte de masse (attribuée à l'oxydation du carbone) dès 425°C quel que soit le type de transformation (Figure III-48). Il semble que la couche dps ne protège pas de l'oxydation les phases carbonées sous jacentes. Concernant l'oxydation des TS-CMCV⁺ 3 zones sont distinguées :

- zone 1, $400\text{-}450^{\circ}\text{C}$ cinétique proche du CDC-TS
- zone 2, $450\text{-}500^{\circ}\text{C}$ cinétique proche de la TS-CPO⁻
- zone 3, $500\text{-}650^{\circ}\text{C}$ cinétique faible.

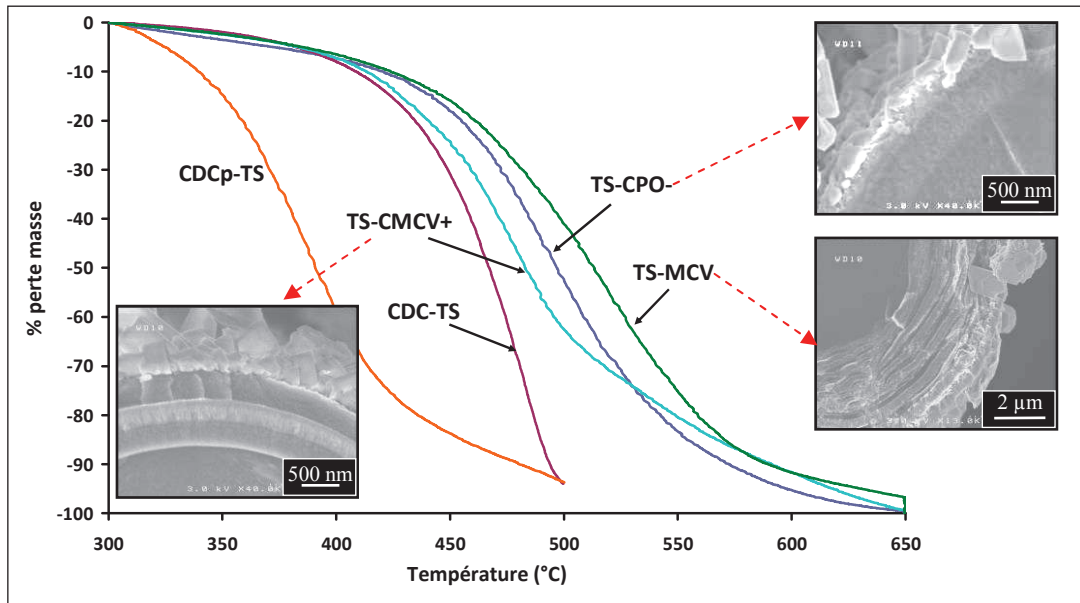


Figure III-48 : Cinétique d'oxydation des phases carbonées des fibres TS transformées [Lac10].

Le CDC serait, d'après cette observation, la phase carbonée la moins stable, ce que révèlent effectivement les analyses MEB. La zone 2, semblable à l'oxydation des TS-CPO⁻, correspondrait à l'oxydation des couches cc (Figure III-49). La troisième zone pourrait montrer l'oxydation des couches cc protégées par le verre silicophosphaté, aux endroits où les fibres ne sont pas endommagées durant la préparation (découpe des fils tous les centimètres). Cette hypothèse est en accord avec la faible cinétique d'oxydation de la TS-MCV présentant une succession de couches de verre, et donc une protection accrue [Lac10].

Le rôle inhibiteur de l'oxydation du carbone par le phosphore, mis en évidence sur le graphite [Lab98] [Lee03], ne semble pas retrouvé ici. Cela est confirmé par la similarité des énergies d'activation ($80-100 \text{ kJ.mol}^{-1}$) de l'oxydation du carbone (hormis CDCp-TS catalysé par le sodium) quel que soit le type de transformation (Tableau III-25).

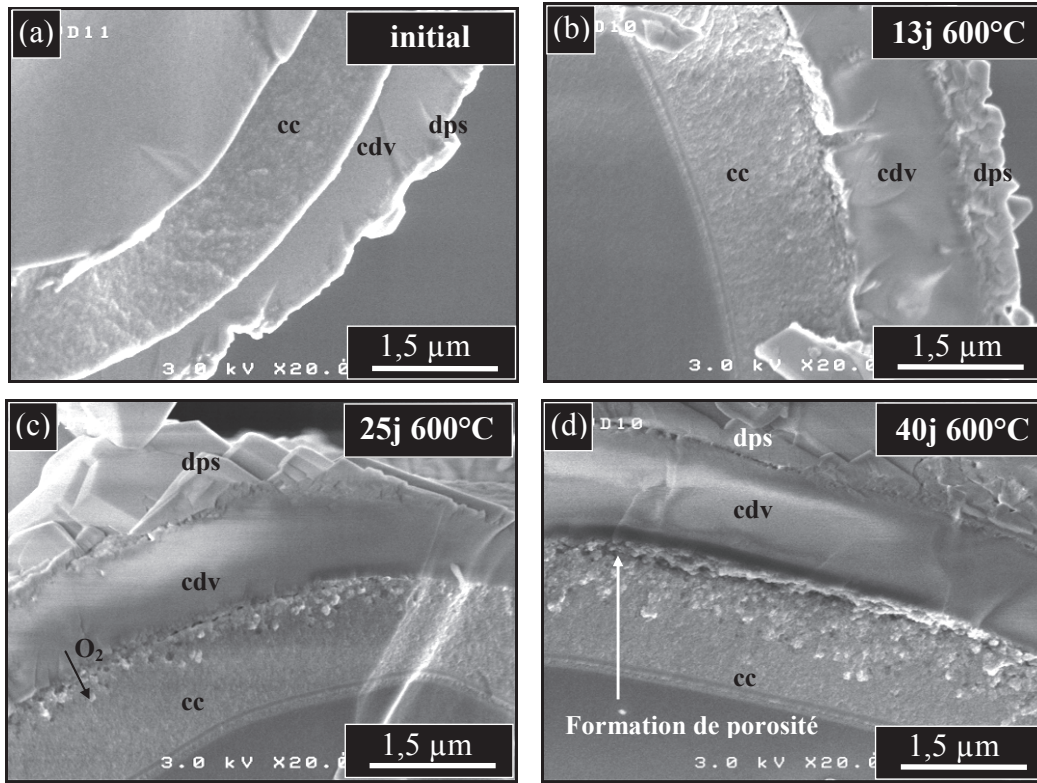


Figure III-49 : Oxydation progressive de la couche cc d'une fibre NL202-CPO⁺ à 600°C sous air.

Fibre	Ea (kJ.mol^{-1})	k_0 (mg.s^{-1})
CDC-TS	98	16
CDCp-TS	62	1,5
TS-CMCV ⁺	84	1,4
TS-CPO ⁻	98	16
TS-MCV	83	1,3

Tableau III-25 : Energies d'activation de l'oxydation des phases carbonées présentes après traitement de phosphatation des fibres TS.

Les analyses morphologiques réalisées après oxydation du carbone révèlent une phase vitreuse poreuse adhérente à la place des couches cc ou CDC (Figure III-50), pouvant provenir de la réorganisation du phosphore et du silicium initialement contenus dans les pores du carbone. Ce phénomène est intéressant d'un point de vue interphase, car une fois les phases carbonées oxydées, cette phase poreuse pourrait assurer une partie du report de charge fibre/matrice. La décohésion fibre matrice lors de l'oxydation de l'interphase est en effet responsable de la chute des propriétés mécaniques des composites.

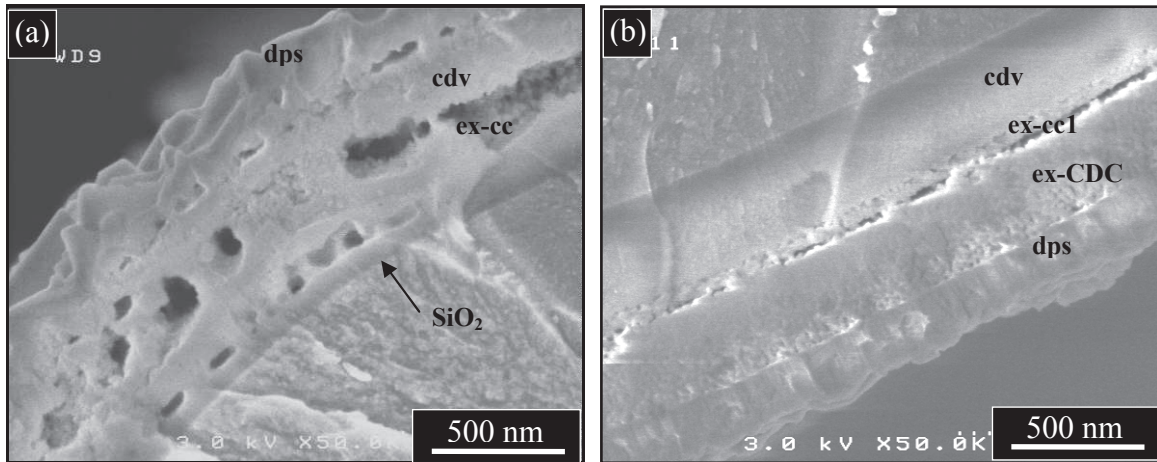


Figure III-50 : Morphologies TS-MCV (a) et TS-CMCV⁺ (b) après oxydation des phases carbonées.

ii. Oxydation du cœur non transformé

La seconde étude se base sur des oxydations sous air ambiant de plusieurs semaines voire plusieurs mois à différentes températures (procédure décrite pour l'oxydation des fibres cf. II-1). Il s'agit ici de mesurer la cinétique de formation de la couche d'oxyde sous le revêtement (Figure III-51) une fois le carbone totalement éliminé. Cette observation est délicate en raison de l'absence ou du faible contraste entre une couche de verre silicophosphaté et une couche de silice par MEB.

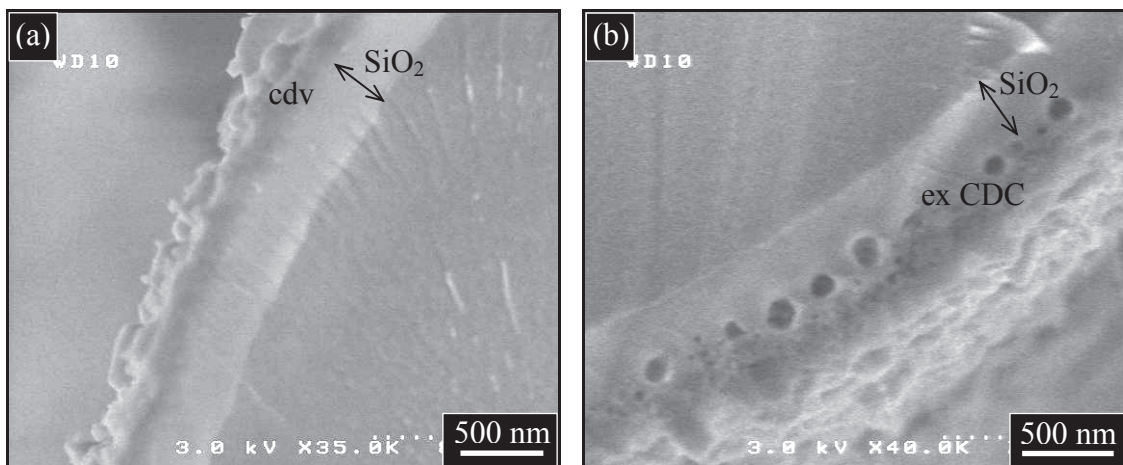


Figure III-51 : Morphologies NL207-CPO⁻ (a) et NL207-CMCV⁺ (b) oxydées 90 jours à 650°C sous air ambiant.

Etude cinétique

Cette étude a été réalisée dans un premier temps sur des fils TS- CPO⁻, CPO⁺ et MCV. Les résultats montrent que les cinétiques d'oxydation à 550 et 650°C ne sont pas influencées par le type de transformation. Cette observation permet de n'étudier, par la suite, que deux types de transformations sur les fibres NL207, TS, Lox-M et ZMI : CPO⁻ et CMCV. Les types MCV et CPO⁺ sont plus délicats à maîtriser sur des épaisseurs de l'ordre de 100-500 nm recherchées en tant qu'interphase.

Le régime cinétique obtenu sur ces 8 fibres est parabolique quelle que soit la température d'oxydation (550-950°C), alors qu'il était linéaire à $T < 650^\circ\text{C}$ sur les fibres brutes. Cette transition a été attribuée à la présence de groupements hydroxyles dans la silice aux basses températures (cf. II-1). L'absence de ce régime linéaire pourrait montrer l'élimination de ces espèces déstabilisantes du réseau de la silice en présence de phosphore, ce qui est en accord avec les données bibliographiques [Kit09] [Kam11]. Un effet similaire est retrouvé en présence d'alcalins ou d'alcalino-terreux, le phosphore les élimine du réseau de la silice qui repolymérise [Dup88] [Dup89].

Les constantes cinétiques d'oxydation des fibres phosphatées sont nettement inférieures à celles des fibres brutes aux températures visées pour l'application ($< 650^\circ\text{C}$) (Tableau III-26). Cela conforte le choix du traitement de phosphatation en tant que barrière environnementale. Cette chute est plus marquée en type CMCV en raison de la meilleure homogénéité de la couche de verre (Figure III-52).

T (°C)	100 x k_{ox} (nm ² .s ⁻¹)				
	550	650	750	850	950
NL207 brute	-	3,8	20	47	95
NL207-CPO ⁻	-	1,4	2,7	42	190
NL207-CMCV ⁺	-	1,1	1,0	23	97
TS brute	-	71	120	200	300
TS-CPO ⁻	2,0	14	41	130	160
TS-CMCV ⁻	-	3,5	19	43	140
Lox-M brute	-	6,8	27	55	160
Lox-M-CPO ⁻	-	1,9	1,9	34	230
Lox-M-CMCV ⁺	-	2,3	1,2	24	170
ZMI brute	-	0,24	4,1	20	57
ZMI-CPO ⁻	-	0,53	1,0	28	120
ZMI -CMCV ⁺	-	0,50	0,26	50	170

Tableau III-26 : Constantes cinétiques de l'oxydation des fibres phosphatées.

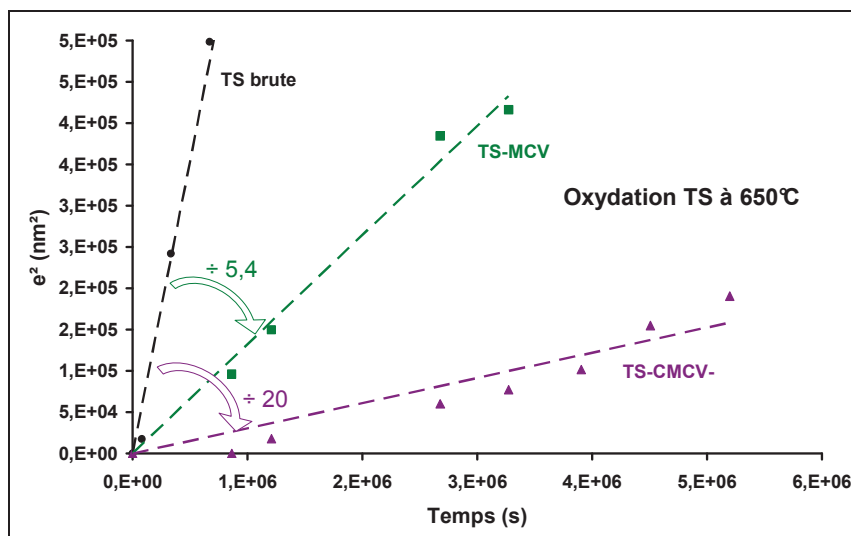


Figure III-52 : Cinétique d'oxydation des fils TS-CPO⁻ et TS-CMCV⁻ à 650°C sous air ambiant.

Les données cinétiques des différentes fibres permettent ensuite de construire les diagrammes d'Arrhenius de l'oxydation (Figure III-53). La protection paraît meilleure en transformation CMCV, quelle que soit la fibre. En revanche, à plus de 850°C, cette barrière ne semble plus efficace, ce qui correspond à la température de l'eutectique du diagramme de phase SiO₂-P₂O₅ (Figure I-40). A 950°C, un effet catalyseur de l'oxydation est même observé car le verre est alors à l'état liquide (phénomène retrouvé avec les borosilicates [Boy05] [Gar07]).

Dans le cas des fibres NL207, Lox-M et ZMI, la constante cinétique d'oxydation à 650°C n'est pas alignée avec les autres points et semble indépendante du type de transformation. La présence des groupements hydroxyles pourrait ici perturber le mécanisme d'oxydation, ce que réfutent les résultats sur les TS. Ensuite, l'oxydation des fibres ZMI semble faiblement impactée par la phosphatation, ce qui devrait se répercuter en fatigue statique mais n'a pas été étudié.

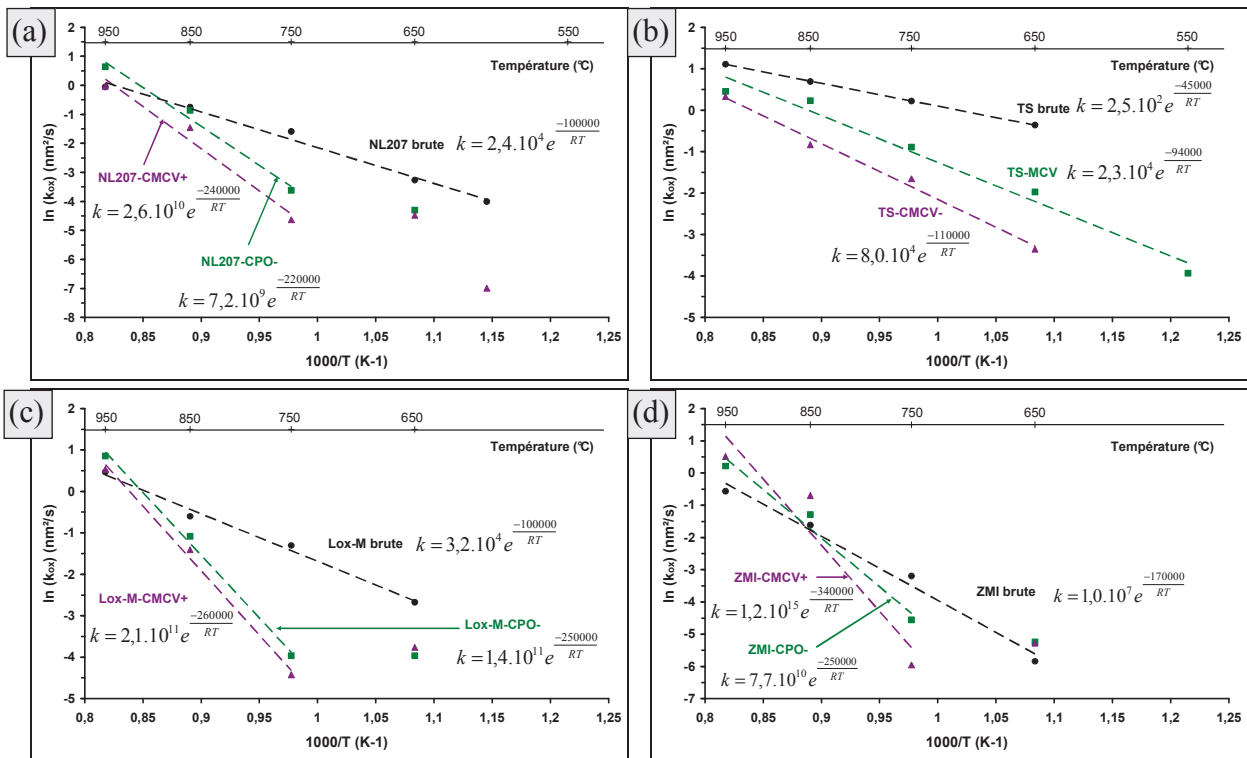


Figure III-53 : Diagrammes d'Arrhenius relatifs à l'oxydation des fibres NL207 (a), TS (b), Lox-M (c) et ZMI (d) phosphatées avec ou sans CDC.

Les énergies d'activation mesurées entre 750 et 950°C, sont au moins deux fois plus élevées sur les fibres traitées et semblent indépendantes du type de transformation (CPO⁻ ou CMCV) (Figure III-53). Ces résultats sont en accord avec la littérature [Ho78] [Ho79] et traduisent l'effet du P₂O₅ sur le ralentissement de la diffusion de l'oxygène à travers la silice. L'élimination des espèces déstabilisantes de la silice est à nouveau mise en évidence. Le mécanisme de diffusion est ici indépendant de l'homogénéité de la couche dans laquelle le phosphore se trouve.

La protection environnementale offerte par la phosphatation est donc envisageable pour l'application visée : les basses températures inférieures à 650°C. Sachant qu'au-delà de 500°C, la matrice auto-cicatrisante devrait jouer son rôle protecteur, le réel enjeu de ce revêtement se trouve aux températures inférieures à la cicatrisation matricielle, difficilement mesurables en raison des cinétiques extrêmement faibles. Si les fibres phosphatées devaient renforcer des composites sans matrice auto-cicatrisante, la protection serait tout de même efficace pour l'application aéronautique.

Caractérisation chimique élémentaire

Afin de comprendre le mécanisme d'oxydation des fibres phosphatées, des lames minces de fibres traitées puis oxydées ont été préparées. Les observations MET montrent que le diphosphate de silicium est toujours présent aux températures inférieures à 800°C et que la silice formée est vitreuse. L'analyse chimique élémentaire par EDX révèle que, quel que soit le type de transformation et aux températures d'oxydation étudiées, le phosphore demeure dans le verre silicophosphaté et le SiP_2O_7 sans diffuser dans la silice (Figure III-54).

Ce résultat est cohérent avec les données de la littérature sur l'oxydation du silicium dopé au phosphore : le P_2O_5 , une fois intégré au réseau du verre, est figé [Koo64]. Sa concentration, et donc son effet sur la perméabilité à l'oxygène, demeurent localement constants au cours du temps. Dans le cas contraire, un comportement similaire au revêtement de TiP_2O_7 sur le TiAl aurait été observé : dilution du phosphore dans l'oxyde conduisant à une diminution progressive de son effet protecteur [Bro00] [Bon10].

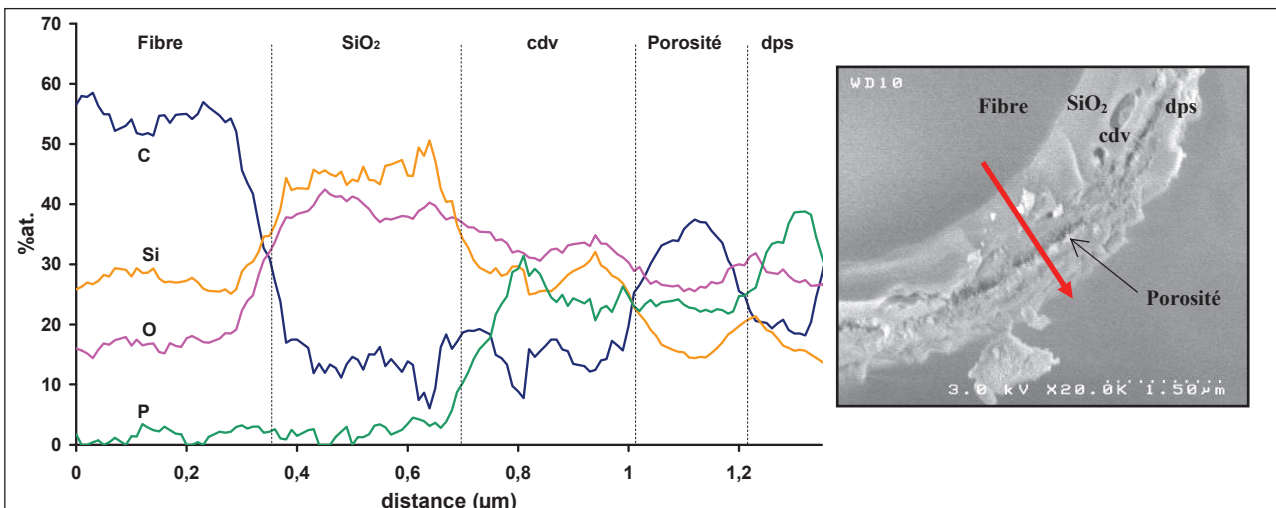


Figure III-54 : Profil EDX d'une fibre TS-MCV oxydée 30 jours à 650°C sous air ambiant.

d) Durée de vie des fils traités

Les résultats précédents ont montré que le traitement de phosphatation protège efficacement les fibres de l'environnement, sans dégrader dramatiquement leurs propriétés mécaniques. Il est possible, à partir de ces éléments, d'envisager des essais de fatigue statique. Les durées de vie mesurées devraient être le résultat de la compétition entre l'amélioration de la tenue à l'oxydation et la chute des propriétés mécaniques. L'impact du revêtement sur la structure ne doit pas être négligé.

En raison de la faible quantité d'échantillons disponibles, les procédures DDV1 (balayage des températures) et DDV2 (définition du coefficient de variation) ne sont appliquées qu'à une série chacune : TS-CMCV⁻ et TS11-CMCV⁺ respectivement. Une troisième procédure est ensuite mise en place, la DDV3. Elle consiste à réaliser une vingtaine d'essais à 650°C (température montrant des durées de vie faibles sans décomposition du SiP₂O₇) en modifiant pour chacun la contrainte appliquée, l'aspect statistique n'est pas ici recherché. Il s'agit ensuite d'ajuster le paramètre A des fibres brutes sur les nouvelles durées de vie (de le multiplier par une valeur empirique) ce qui définit le gain en durée de vie. Cette procédure repose sur deux hypothèses vérifiées par la suite :

- l'exposant n est une constante matériau indépendante de l'état de surface des fibres
- l'énergie d'activation du phénomène d'endommagement est aussi une constante matériau, ce qui implique que le gain en durée de vie est identique quelle que soit la température.

i. Résultats de la procédure DDV3

Influence de la morphologie sur le gain en durée de vie

L'impact du type de transformation est étudié dans un premier temps afin de définir lequel présente le meilleur potentiel d'amélioration de la durée de vie. 5 séries de fils TS (Figure III-46) ont pour cela été testées à 650°C. Les fibres chlorées puis phosphatées (CMCV) présentent les gains en durée de vie les plus élevés (Tableau III-27), comme cela était attendu d'après l'étude d'oxydation statique. Le gain est par ailleurs plus élevé lorsque le CDC est de faible épaisseur (TS-CMCV⁻). De même, l'exposant n ne semble pas impacté par la transformation surfacique des fibres (Figure III-55) : l'effet structure et la compétition entre la contribution mécanique et chimique de l'endommagement ne semblent donc pas modifiés.

	TS-CPO ⁻	TS-CPO ⁺	TS-MCV	TS-CMCV ⁺	TS-CMCV ⁻
Gain en ddv	1,5	4,0	6,0	5,0	10

Tableau III-27 : Gain en durée de vie obtenu sur différents types de transformations des fibres TS (objectif : x 4,6).

La morphologie MCV, malgré une protection à l'oxydation à 650°C 4 fois moindre que la CMCV (Figure III-52) (et identiques aux morphologies CPO⁻ ou CPO⁺), montre des durées de vie étonnamment élevées. Ce résultat montre l'effet de la compétition entre la tenue à l'oxydation et les propriétés mécaniques des fils sur le comportement en fatigue statique. En effet, ces fils ont des contraintes à rupture supérieures aux autres, ce qui retarde leur rupture et compense en partie leur moins bonne protection vis-à-vis de l'environnement.

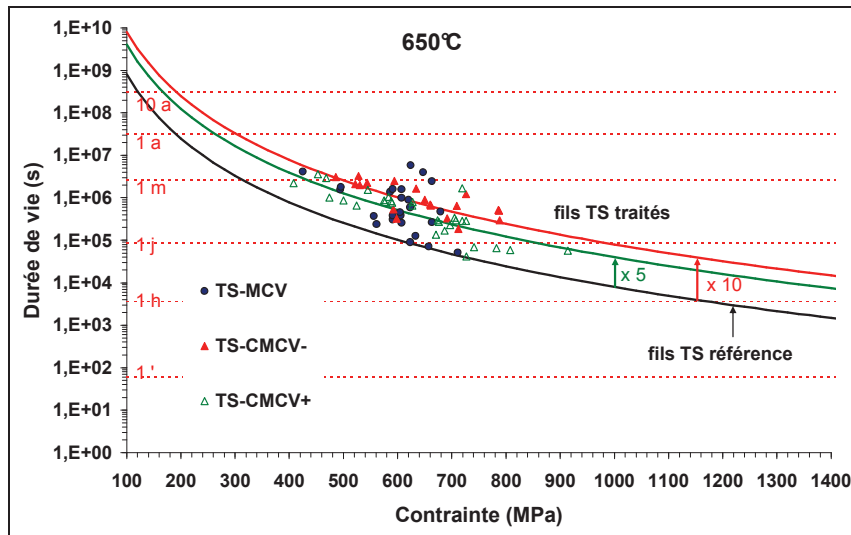


Figure III-55 : Diagramme d'endurance des fils TS bruts et phosphatés.

La durée de vie de ces fils pourrait également s'expliquer par l'élimination des pontages interfibrés. A l'échelle du fil, la fissuration sous-critique semble en effet initiée préférentiellement aux points de contact (Figures III-24) ce qui est également le cas sur les fils traités (Figure III-56) mais dans une moindre mesure. La couche poreuse pourrait isoler les fibres en empêchant la propagation des fissures de l'une à l'autre. Ce phénomène a également été mis en évidence sur les fils NL202-CMCV⁺ testés plusieurs semaines à 600°C qui, après un choc thermique (refroidissement du four), ne rompent pas. Dans les mêmes conditions, des fils bruts rompent systématiquement.

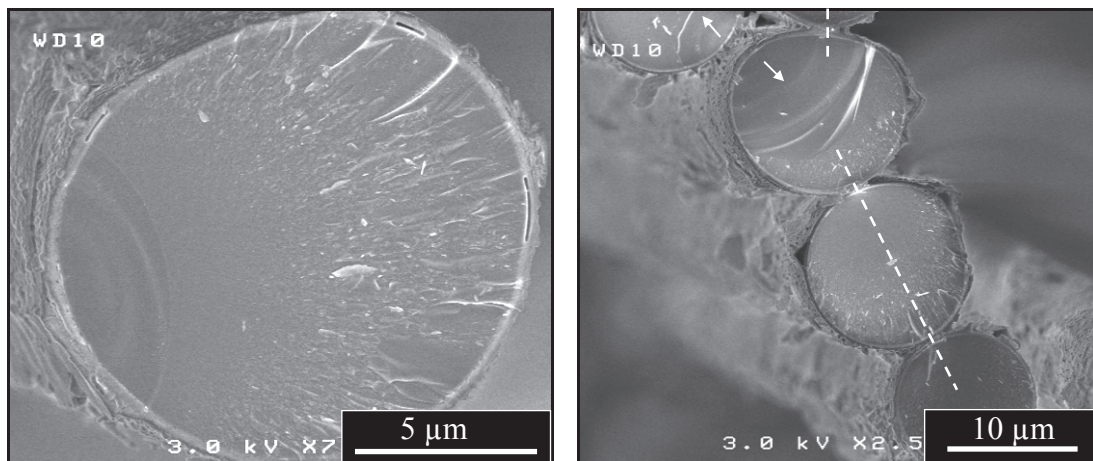


Figure III-56 : Faciès de fissuration sous-critique d'une fibre NL202-CMCV⁺ testées à 600°C 76j.

Gain en durée de vie sur les différentes fibres

Le comportement en fatigue statique a ensuite été étudié sur différentes fibres de type CMCV⁺. Les résultats d'oxydation ont montré certaines différences qu'il est intéressant à présent de confronter aux données en fatigue statique. D'après le tableau III-27, de meilleurs résultats auraient été obtenus avec des transformations CMCV⁻ mais elles se sont avérées plus délicates à optimiser. Des gains d'un facteur 5, 12, 300 et 10 000 sont respectivement atteints sur les TS, TS11, Lox-M et NL202 -CMCV⁺, (la NL202 est considérée identique à NL207) (Figures III-55 et III-57). Pour rappel, les objectifs fixés précédemment étaient de 4,6 pour la TS, 1 pour les TS11 et Lox-M et 0,4 pour la NL207.

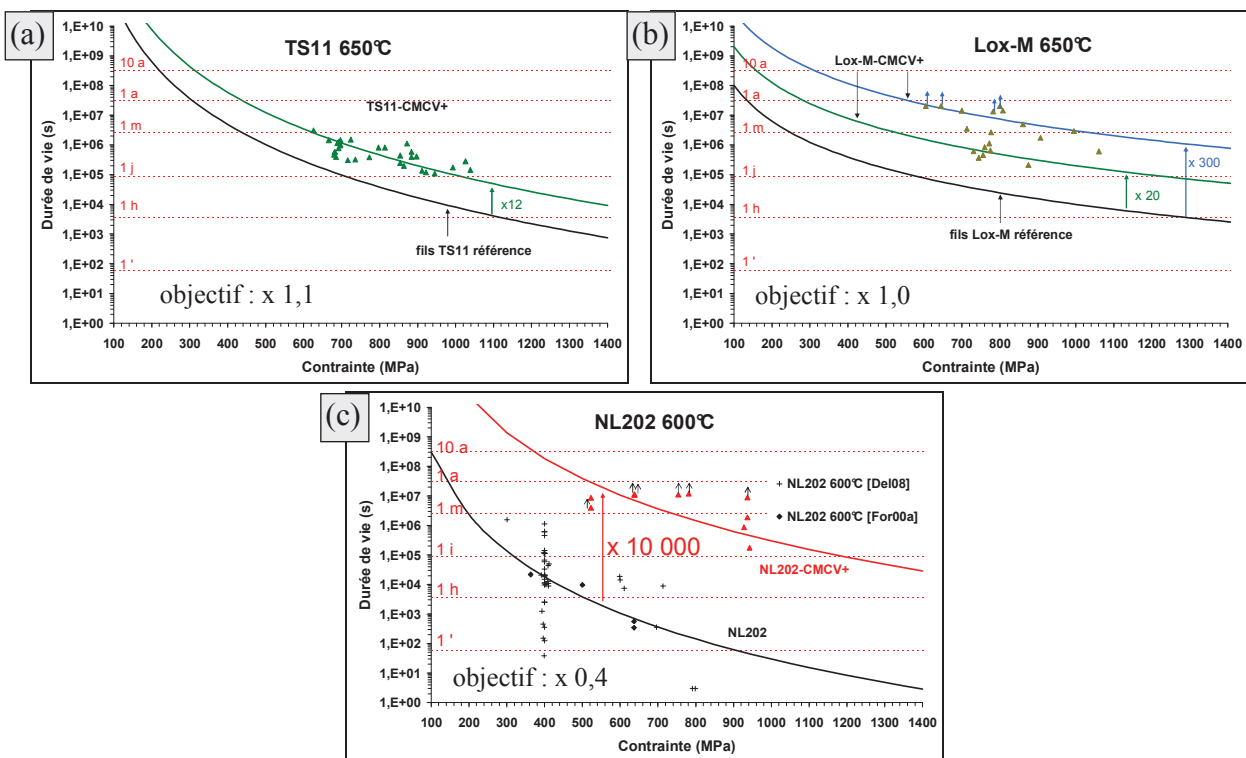


Figure III-57 : Diagrammes d'endurance des fibres TS11 (a), Lox-M (b) et NL202 (c) -CMCV⁺.

Un autre objet de cette étude est la compétition entre l'effet de la diminution des propriétés mécaniques et l'augmentation de la tenue à l'oxydation des fils. Sur la fibre TS, il semble que ces deux facteurs aient un poids similaire sur la durée de vie : diviser par deux la contrainte à rupture revient à réduire d'autant le gain en durée de vie par exemple (Tableau III-28). En revanche, sur les fibres Lox-M et NL202, la tenue à l'oxydation serait prépondérante.

Cela montre que l'augmentation de la durée de vie ne résulte pas uniquement de la protection des fibres à l'environnement ou des propriétés mécaniques. L'élimination des pontages, la composition chimique et la microstructure des couches de verre silicophosphatées (plus cristallisées en présence de titane), ainsi que leur épaisseur et leur homogénéité, entre également en jeu dans le mécanisme d'endommagement. Il est donc difficile d'estimer, à partir de ces résultats, le gain en durée de vie pouvant être obtenu sur d'autres fibres traitées à partir de leur simple comportement en conditions oxydantes.

	$\sigma_r(\bar{\gamma})$	$k_{ox}(650^\circ C)$	Ddv (650°C)
TS-CPO ⁻	/ 1,9	/ 5,4	x 1,5
TS-CPO ⁺	/ 1,6	/ 5,4	x 4,0
TS-MCV	/ 1	/ 5,4	x 6,0
TS-CMCV ⁻	/ 1,8	/ 20	x 10
TS-CMCV ⁺	x 1,1	n.c.	x 5,0
TS11-CMCV ⁺	/ 1,5	n.c.	x 12
Lox-M-CMCV ⁺	/ 1,6	/ 3	x 300
NL202-CMCV ⁺	n.c.	/ 20	x 10 000

Tableau III-28 : Effet de la compétition entre modification des propriétés mécaniques et tenue à l'oxydation des fils sur le gain en durée de vie.

La maîtrise de la formation des couches de verre silicophosphaté au sein des fibres durant leur phosphatation semble donc être un facteur prépondérant dans l'amélioration de la durée de vie. L'étude paramétrique montre que ceci est possible en présence d'une couche CDC d'épaisseur optimisée, mais cette épaisseur dépend fortement du type de fibre (présence de titane par exemple). Un travail plus approfondi sur l'effet de démixtion se produisant au sein des fibres serait ici nécessaire.

ii. Résultats des procédures DDV1 et DDV2

La procédure DDV1 a été appliquée aux fibres TS-CMCV⁻ présentant les meilleurs résultats sur fils TS. Il s'agissait de réaliser des essais entre 450 et 850°C afin de construire le diagramme d'Arrhenius. Seuls 4 essais ont été réalisés aux températures autres que 650°C.

L'effet protecteur du revêtement est observé à toutes les températures de la gamme. Une énergie d'activation de l'endommagement de 120 kJ.mol⁻¹ est calculée contre 100 kJ.mol⁻¹ pour ces mêmes fibres brutes (Figure III-58). La similarité de ces énergies confirme une hypothèse de base de la procédure DDV3 : l'énergie d'activation de l'endommagement est indépendante de l'état de surface et il est possible de transposer le gain à 650°C aux autres températures. De même, la diminution progressive de l'effet protecteur à l'oxydation aux hautes températures n'est pas observé en fatigue statique à 850°C, des essais à 950°C seraient toutefois nécessaires pour confirmer cette tendance.

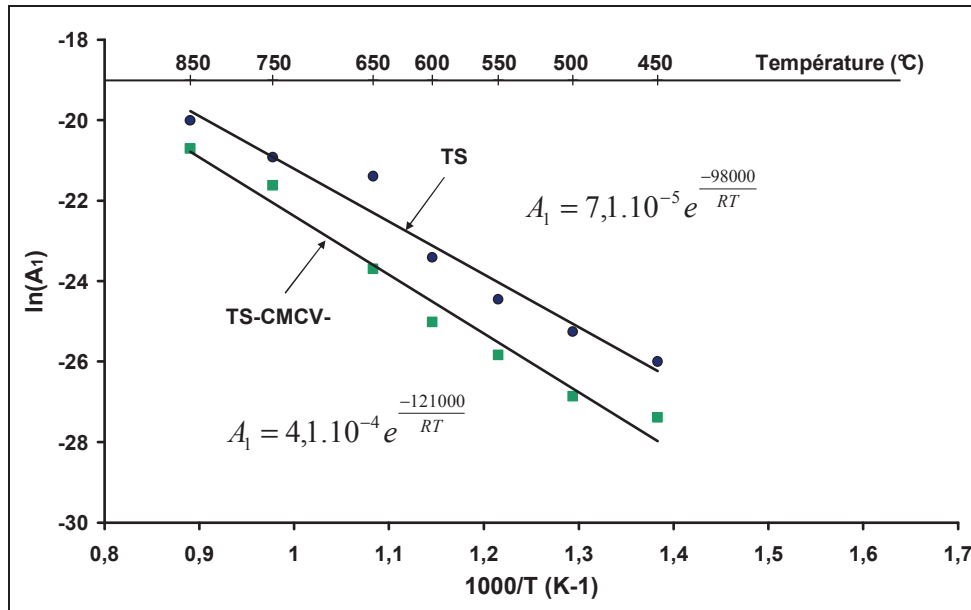


Figure III-58 : Diagramme d'Arrhenius des fibres TS brutes et CMCV-.

D'après les résultats précédents à 650°C, il est possible d'estimer que la phosphatation présente un fort potentiel aux températures inférieures à la cicatrisation matricielle, les résultats dépassant les objectifs qui avaient été fixés. Les 7 fibres étudiées sont potentiellement utilisables comme renfort de CMC pour l'aéronautique, les unes sont suffisamment stables en fatigue statique, les autres peuvent être améliorées par phosphatation.

Cette énergie d'activation de 120 kJ.mol⁻¹ est également proche de celle de l'oxydation statique des fibres traitées (110 kJ.mol⁻¹) (Figure III-53) ou brutes en régime linéaire (110 kJ.mol⁻¹) (Tableau II-3). Le phosphore n'altère pas le mécanisme d'endommagement des fibres REAC dont l'énergie d'activation est proche de celle de l'oxydation linéaire. L'endommagement serait toujours piloté par la réactivité de la phase Si-C-O vis-à-vis de l'hydrolyse par exemple. Un comportement différent serait attendu sur les fibres STAB, dont l'endommagement est piloté par la diffusion de l'oxygène.

La procédure DDV2 a quant à elle été appliquée à 650°C et 700 MPa sur les fils TS11-CMCV⁺ à partir d'une vingtaine d'essais. Le coefficient de variation (CV_{log}) tiré de ces essais vaut 0,063 contre 0,065 sur les fils TS11 bruts (conditions T = 650°C et σ_{app} = 830 MPa). La dispersion des durées de vie paraît indépendante de l'état de surface des fibres, résultat en désaccord avec les essais de traction. En effet, les coefficients de variation de γ valent 0,53 et 1,5 sur les fils bruts et traités respectivement. Cette différence entre la dispersion des essais de traction et des essais de fatigue statique provient certainement d'une discrimination des éprouvettes en fatigue statique : les fils rompant lors de la mise sous charge (fils les plus fragiles) ne sont pas comptabilisés. Les éléments extrêmement faibles de la dispersion sont ainsi éliminés, ce qui n'est pas le cas en traction monotone où chaque essai est considéré valide. La dispersion des durées de vie serait donc sous-estimée.

e) Echelle Composite

Le traitement de phosphatation permet de protéger individuellement et efficacement les fibres de l'environnement ce qui aboutit à une augmentation significative de la durée de vie de ces fils. L'étape suivante est de corroborer ces résultats à l'échelle du composite. Un autre élément est ici prometteur, la formation d'une phase vitreuse poreuse séparant les fibres tout en maintenant une certaine adhérence. L'effet que pourrait avoir la décomposition thermique du SiP_2O_7 durant la densification sur les propriétés des composites est en revanche inconnu.

Les renforts de ces composites sont des strates NL207 Guipex (S05) de type CPO^- ou CMCV^+ (Figure III-59), de dimension $200 \times 60 \times 1,5$ mm. Huit strates sont préparées pour cette étude (4 CPO^- et 4 CMCV^+), auxquelles s'ajoutent 2 strates références (non traitées). Pour chaque série, deux des quatre strates subissent un premier dépôt PyC d'environ 50 nm par CVI et sont référencées CPO^- ou CMCV^+ -PyC-1 et 2). Le dépôt de la matrice suit ensuite la même procédure sur chacune des strates : consolidation voie liquide, dépôt PyC et densification SiC voie gazeuse (CVI). Les dépôts PyC ont été réalisés au sein du LCTS, les consolidations et infiltrations chez Snecma Propulsion Solide. Dans chacune de ces strates, deux ou 3 éprouvettes de traction de dimension (200 x 16 mm) ont été découpées et testées (Instron H4224 avec un extensomètre de 25 mm).

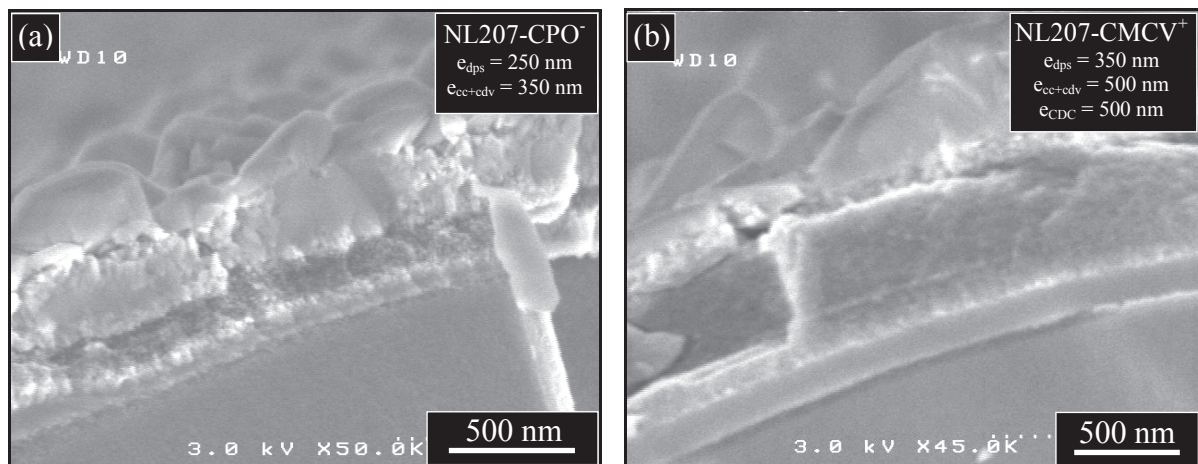


Figure III-59 : Surface des fibres NL207-CPO- (a) et NL207-CMCV+ (b) utilisée comme renfort des composites

Les composites renforcés NL207-CMCV⁺, les plus prometteurs de ce travail, n'ont malheureusement pu être testés mécaniquement au moment de la soutenance de ce mémoire.

Les composites renforcés NL207-CPO⁻ présentent un comportement mécanique élastique endommageable (Figure III-60) avec des propriétés dispersées malgré des conditions de synthèse identiques. La présence du PyC à la surface des fibres augmente significativement le caractère endommageable des composites (déformation à rupture du CPO⁻ deux fois plus faibles que le CPO⁻-PyC) (Tableau III-29). Concernant les composites CPO⁻-PyC leurs propriétés sont proches des références ce qui permettrait d'envisager des essais de fatigue statique sur ces échantillons. La légère perte de déformation à rupture pourrait s'expliquer par la décomposition thermique des couches dps lors de la consolidation qui entraîne la formation d'un verre fondu s'écoulant entre les fibres et les pontant.

Référence	Séquençage	σ_r (MPa)	E (GPa)	ε_r (%)
Réf-1	NL207 PyC/VL/PyC/VG	198	182	0,66
Réf-2		168	180	0,45
CPO ⁻ -1	NL207-CPO ⁻ VL/PyC/VG	118	106	0,20
CPO ⁻ -2		101	169	0,15
CPO ⁻ -PyC-1	NL207-CPO ⁻ PyC/VL/PyC/VG	136	183	0,32
CPO ⁻ -PyC-2		162	155	0,42

Tableau III-29 : Bilan des essais mécaniques réalisés sur composites renforcés NL207-CPO⁻.

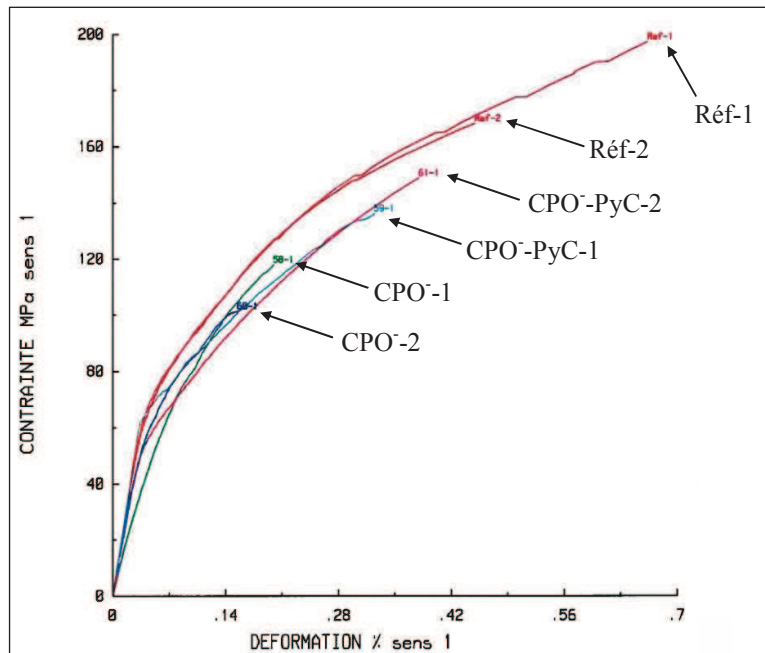


Figure III-60 : Courbes de traction des composites renforcés NL207-CPO⁻.

Le module de Young et la contrainte à rupture des fibres traitées chutent du fait de la diminution de la section des fibres. Cet effet est modéré et serait plus marqué sur les composites CMCV⁺. Des essais de fatigue statique sur composites permettraient de vérifier le rôle protecteur du silicophosphate aux températures inférieures à sa cicatrisation et l'effet de la couche poreuse de verre. Cette dernière demande, pour être sollicitée, qu'il n'y ait pas besoin d'interphase PyC à la surface des fibres. Cela pourrait être envisageable sur les composites CMCV⁺. Le type MCV demanderait lui aussi à être testé en tant qu'interphase en raison de ses bons résultats en oxydation et en fatigue statique.

Conclusions

Afin de ne pas être limité dans le choix du type de fibre, une démarche d'amélioration de la durée de vie, se basant sur une protection environnementale, a été mise en place. Divers traitements de phosphatation des fibres brutes ou chlorées ont pour cela été utilisés. Ces traitements n'induisent pas de dégradations dramatiques des propriétés mécaniques, des fibres comme des fils, et améliorent significativement leur comportement à l'oxydation aux températures inférieures à 800°C.

Les essais d'oxydation révèlent que les phases carbonées, cc ou CDC, s'oxydent très rapidement. La couche de cristaux de diphosphate de silicium formée en surface (dps) est donc perméable à l'oxygène. En s'oxydant, ces couches laissent apparaître une phase vitreuse poreuse maintenant une certaine tenue mécanique, phénomène absent dans le cas du PyC ou du CDC par exemple. La couche de verre silicophosphaté sous-jacente est probablement à l'origine de la tenue à l'oxydation de ces fibres traitées.

Le changement de régime cinétique linéaire-parabolique, identifié au chapitre précédent, est absent sur les fibres phosphatées. De plus, des énergies d'activation notablement plus élevées que celles déterminées sur fibres brutes sont calculées. Ces éléments montrent que le P_2O_5 , malgré sa trivalence destructurante, permet d'augmenter la perméabilité de l'oxyde (contrairement à toute attente), probablement par élimination des groupements hydroxyles responsables du régime linéaire d'oxydation. Il pourrait également fixer des traces de sodium présentes dans les fibres ou apportées par la manipulation. Ce P_2O_5 , conformément aux données bibliographiques, ne diffuse pas dans l'oxyde formé durant l'oxydation, dans les gammes de temps et de températures étudiées : son effet ne décroît pas avec le temps.

Cette protection environnementale des fibres se répercute sur les durées de vie, qui sont au moins multipliées par 4 (hormis TS-CPO⁻). Dans le cas d'une phosphatation des fibres TS brutes, la morphologie MCV donne les meilleurs résultats, malgré une cinétique d'oxydation non impactée par le type de transformation. La contribution mécanique (contrainte à rupture élevée) ou l'élimination des pontages interfibres pourraient en être à l'origine de ces gains. Les gains les plus probants sont obtenus sur les transformations CMCV, ce qui est cohérent avec les cinétiques d'oxydation et la meilleure homogénéité des couches cdv, élément clé de cette démarche d'augmentation de la durée de vie. Les objectifs fixés de l'application sont atteints pour toutes les fibres, les unes étant naturellement stables, les autres via la phosphatation.

Qu'il s'agisse de l'exposant n ou de l'énergie d'activation de l'endommagement, le phosphore ne semble pas avoir d'influence sur le mécanisme chimico-mécanique responsable de la rupture des fibres, bien que limitant la diffusion de l'oxygène. Ce résultat est cohérent avec les observations faites sur les fibres REAC : l'endommagement est piloté par la réaction chimique du Si-C-O et n'est pas influencé par la diffusion de l'oxygène.

Les propriétés mécaniques des composites renforcés avec des fibres NL207-CPO⁻ montrent que les couches carbonées cc jouent un rôle déviateur de fissure modéré. Il est donc nécessaire, sur ce type de transformation, de déposer une interphase PyC à la surface des fibres. Des essais de fatigue statique permettront de mettre en évidence la meilleure tenue à l'oxydation du renfort fibreux et son effet à cette échelle. Les composites CMCV⁺ ont, d'après les éléments de cette partie, le meilleur potentiel d'amélioration de la durée de vie des composites Si/SiC mais n'ont pu être testés. En effet, plusieurs facteurs sont ici prometteurs, tel que le pouvoir déviateur des fissures du CDC ou des interfaces avec le verre (cf. II-2), la présence d'une couche cdv homogène sous ce CDC et la formation d'une couche poreuse lors de son oxydation.

Conclusions du chapitre

Ce chapitre s'est intéressé au phénomène de rupture différée sous air ambiant et aux températures intermédiaires des fibres SiC, plus particulièrement des premières générations commerciales. Trois procédures de caractérisation ont été mises en place : la première consiste en un balayage des contraintes et des températures, la seconde est axée sur des aspects statistiques, et se base sur 30 essais dans des conditions particulières, la troisième permet de définir le gain en durée de vie de fils à partir d'un minimum d'essais.

Les données suivent toutes le modèle empirique de prévision de la durée de vie, indiquant que l'endommagement des fibres suit un mécanisme chimico-mécanique : phénomène chimique sous contrainte. Ce mécanisme a ensuite été étudié en comparant les énergies d'activation de l'endommagement et de l'oxydation des fibres. Les deux familles REAC et STAB sont de nouveau représentées avec respectivement $E_{a \text{ endommagement}} = E_{a \text{ ox linéaire}}$ et $E_{a \text{ endommagement}} = E_{a \text{ ox parabolique}}$, ce qui semble indiquer que leur endommagement est piloté respectivement par la réaction chimique au front de fissure et la diffusion de l'oxygène.

L'oxydation du carbone libre ou l'expansion volumique aux lèvres des fissures sont supposées endommager les fibres STAB, tandis qu'un mécanisme d'hydrolyse de la phase Si-C-O (entraîné par l'hydrogène des fibres et semblable à celui du verre) est envisagé pour les fibres REAC. En effet, lorsque le taux d'hydrogène de ces fibres augmente, l'exposant n chute ce qui montre que la contribution chimique de l'endommagement (la réaction au front de fissure) augmente par rapport à la contribution mécanique. L'effet stabilisateur du zirconium est présent sur les fibres ZMI, classées dans la famille STAB.

Des essais de traction résiduelle sur des fibres après interruption de leur oxydation sous contrainte ont ensuite été menés pour identifier les mécanismes d'endommagement. La fissuration lente a été mise en évidence sur une fractographie d'un monofilament TS, ce qui démontre qu'elle se produit à l'échelle monofilamentaire. Les autres essais montrent une diminution des contraintes à rupture sans qu'une croissance de défauts ne soit observée. Les fissures sont supposées être demeurées dans le régime d'incubation. Un second mécanisme de dégradation des fibres est alors envisagé : l'oxydation. Cela est vérifié en effectuant de nouveaux essais de traction résiduelle sur des fibres oxydées mais sans contrainte appliquée (Figure III-32). En effet la perte des propriétés mécaniques est identique (à température et durée égale) entre une fibre testée en oxydation sous contrainte, demeurée dans le régime d'incubation, et une fibre oxydée sans contrainte appliquée.

A partir de ces résultats et du diagramme d'endurance, il est possible d'estimer lequel de ces mécanismes entraîne la rupture d'un fil en fatigue statique selon les conditions d'essai. Dans le cas des fibres REAC, l'oxydation peut entraîner à elle seule la rupture des fils aux conditions sévères, tandis que cela n'a pas été observé sur les fibres STAB, moins sensible à l'oxydation. Ces résultats ne prennent pas en compte la formation de pontages interfibres, phénomène jouant un rôle important dans l'endommagement des fils.

La poursuite des travaux sur l'identification des mécanismes d'endommagement a conduit à établir des corrélations entre les exposants n et les propriétés des fibres telles que le module de Young (STAB) ou le taux d'hydrogène (REAC). Les énergies d'activation peuvent être estimées à partir des données cinétiques de l'oxydation, et ensuite combinées à l'exposant n pour estimer le paramètre A_0 . Les outils d'estimation des paramètres de prévision de la durée de vie sont ainsi construits et appliqués aux autres fibres. Les résultats de cette démarche empirique semblent légèrement surestimés mais cohérents avec la connaissance des fibres. Il ne s'agit, à ce stade, que d'une première approche pour identifier les fibres ayant le meilleur potentiel pour une application donnée.

Parmi les 7 fibres étudiées, 3 présentent des durées de vie à 450°C et 400 MPa inférieures aux 11 ans de l'objectif : TS, TS11 et Lox-M. Une démarche visant à augmenter leur durée de vie en les protégeant de leur environnement a alors été entreprise via le traitement de phosphatation. Ce traitement ne dégrade pas de manière catastrophique les propriétés mécaniques des fils et améliore nettement leur comportement en conditions oxydantes aux températures inférieures à 800°C. Cet effet est d'autant plus marqué que les couches de verre sont homogènes (type CMCV) et épaisses. Une nette augmentation des énergies d'activation relative à l'oxydation parabolique montre que le mécanisme de diffusion de l'oxygène est ralenti en présence du phosphore, ce qui pourrait s'expliquer par l'élimination des groupements hydroxyles. En effet, aux basses températures, le régime d'oxydation linéaire, attribué précédemment à la déstabilisation de l'oxyde par hydrolyse, n'est plus observé. Des analyses chimiques élémentaires révèlent que le phosphore ne diffuse pas dans la silice formée par oxydation, ce qui signifie que sa concentration, et donc son effet, demeure localement constante.

Les essais de fatigue statique montrent une nette augmentation de la durée de vie, à nouveau plus marquée avec une transformation du type CMCV. Cette augmentation résulte de l'amélioration de la tenue à l'oxydation des fibres, mais également de la plus faible dégradation des propriétés mécaniques des fils. Le calcul de l'énergie d'activation de l'endommagement en fatigue statique de fils TS transformés en CMCV montre que le mécanisme est inchangé sur les fibres REAC : la

protection environnementale le retarde mais ne le modifie pas. Les objectifs de durée de vie sont, grâce à ce traitement de surface, tous remplis : les gains dépassent les exigences fixées précédemment.

Des essais de traction ont enfin été réalisés sur des composites renforcés NL207-CPO⁻. Il apparaît que les couches cc ne peuvent jouer le rôle de déviateur des fissures et que la phosphatation dégrade légèrement les propriétés mécaniques, ce qui s'explique par l'écoulement visqueux du verre silicophosphaté entre les fibres aux températures de densification et la réduction de la section du renfort. Des essais de fatigue statique sur de telles éprouvettes permettraient de juger de l'effet de la phosphatation à cette échelle. De meilleurs résultats seraient attendus sur les composites renforcés NL207-CMCV⁺.

Conclusion générale

Conclusion générale

Rappel des objectifs

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse s'inscrit dans une démarche globale de l'étude de la durée de vie des composites à matrice céramique, via la caractérisation de renforts fibreux continu base Si-C-O, mise en place au Laboratoire des Composites Thermostructuraux. Durant les dernières décennies, de nombreux travaux ont porté sur l'optimisation des dépôts d'interphase et de matrice en vue de les améliorer, mais ce n'est qu'à partir des années 2000 que l'étude de la durée de vie du renfort fibreux, élément clé du composite puisqu'il pilote sa ruine, a été entreprise. Un travail de synthèse et d'harmonisation des résultats était nécessaire pour apporter de nouveaux éléments de compréhension plus globaux.

La découverte de la matrice auto-cicatrisante, basée sur une alternance de phase borées au sein de la matrice, a permis d'améliorer significativement cette durée de vie aux températures comprises entre 500 et 1100°C. Cependant, aux températures où la cicatrisation est inopérante (sous-cicatrisation à $T < 500^\circ\text{C}$), le renfort fibreux n'est plus protégé de l'environnement et s'endommage par oxydation, phénomène localement catalysé par le champ des contraintes au niveau des défauts surfaciques. Ceux-ci croissent lentement (mécanisme appelé fissuration sous-critique) jusqu'à atteindre leur taille critique entraînant la rupture des fibres, des fils (assemblage de plusieurs centaines de fibres) et du composite.

Dans une démarche d'élargissement du champ d'application des CMC, il est nécessaire de produire des matériaux pouvant garantir un fonctionnement aux basses températures sur de très longues durées. Ce travail s'inscrit dans cette problématique, puisqu'il s'agit i) d'identifier et de comprendre les différences de comportement entre les renforts fibreux SiC, afin de justifier le développement de nouveaux composites, et ii) d'améliorer les durées de vie aux températures critiques (non cicatrisantes) du renfort en le protégeant de l'atmosphère. Le manque d'études systématiques des fibres base Si-C-O par un même manipulateur et dans des conditions identiques nous a conduit à faire un travail approfondi (sans commune mesure avec les études antérieures et en partenariat avec G. Puyoo [Puy12] et de nombreux stagiaires [Lac10] [Sar11] [EIM11]) tant sur le plan physicochimique que mécanique.

Résultats de l'étude

Un grand nombre de fibres SiC, 13 au total toutes générations confondues, ont été étudiées au cours de ces travaux afin d'identifier des corrélations entre leurs propriétés physicochimiques ou microstructurales et leur comportement vis-à-vis de diverses atmosphères, sous sollicitation mécanique ou non. Trois dispositifs expérimentaux ont pour cela été utilisés permettant de chlorer, phosphater et oxyder des fils SiC entre 300 et 1050°C.

La chloration permet d'éliminer le silicium de la surface des fibres, ne laissant qu'un squelette carboné microporeux ($\varnothing_{\text{pores}} < 2\text{nm}$) avec une aire spécifique supérieure à $1100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. La phosphatation est réalisée, quant à elle, par réaction de vapeurs d'acide phosphorique ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{P}_2\text{O}_{5(\text{g})}$) avec les fibres. Le phosphore et l'oxygène diffusent au sein des fibres et transforment leur surface en phases silicophosphatées et carbonées par démixtion. La dissolution des silicophosphates dans un bain alcalin révèle ces phases carbonées, qui sont micro-mésoporeuses ($\varnothing_{\text{pores}} < 2\text{nm}$ et $2\text{nm} < \varnothing_{\text{pores}} < 50\text{nm}$). L'oxydation transforme la surface des fibres en silice vitreuse.

Les lois cinétiques régissant la transformation des fibres ont été établies pour différentes températures et différents temps d'exposition. La chloration et la phosphatation sont pilotées par la réaction chimique ce que montre la dépendance linéaire avec le temps de l'épaisseur de transformation. L'oxydation montre quant à elle un changement de régime cinétique paralinéaire-linéaire entre 650 et 800°C selon les fibres, pouvant être attribué à la déstabilisation de la silice par hydrolyse aux basses températures.

Ces données permettent de calculer les énergies d'activation apparentes des réactions chimiques. Ces dernières ont alors été comparées entre elles et aux propriétés des fibres. De cette première exploitation, il apparaît qu'en régime linéaire, les énergies d'activation sont proches quel que soit le traitement (sous réserve en oxydation) ce qui permet de définir le paramètre « réactivité chimique d'une fibre ». De la seconde exploitation, il ressort que la présence d'un élément métallique de dopage tel que le zirconium, même en quantité très faible ($< 1 \text{ \% at.}$), impacte la stabilité chimique des fibres. D'autres propriétés telles que le taux d'oxygène ou la taille des cristallites β -SiC peuvent être corrélées à ces énergies d'activation.

	Energie d'activation apparente (kJ.mol ⁻¹)					Propriété		
	Phosphatation	Chloration	Oxydation linéaire	Oxydation parabolique	Endommagement fatigue statique	%at. O	%at. H	<SiC> (nm)
NL101	130	130	66	58	n.c.	16,7	6,3	1,2
NL102	120	110	55	67	n.c.	17,3	9,2	1,7
NL207	130	130	140	100	140	12,8	6,7	1,9
Hi-Ni	250	280	130	180	180	0,6	2,7	5,0
Hi-Ni-S	n.c.	320	120	-	180	1,0	n.c.	50
TS	110	110	110	45	100	19,4	8,9	1,2
TS11	n.c.	110	120	42	100	26,0	n.c.	1,2
Lox-M	140	150	150	100	150	10,4	8,5	1,9
Lox-E	120	260	110	100	n.c.	6,6	n.c.	2,0
ZMI	220	210	220	170	170	10,0	4,2	2,2
ZM	240	240	110	170	n.c.	8,6	2,3	2,5
ZE	340	340	120	180	n.c.	1,7	3,3	3,5
AM	170	160	96	110	n.c.	14,2	2,7	2,2

Synthèse des énergies d'activation calculées durant ces travaux.

Les fibres ont ainsi été séparées en deux familles :

- la famille REAC, fibres possédant un fort taux d'oxygène dont la réactivité est pilotée par la phase Si-C-O, regroupant les NL101, NL102, NL207, TS, TS11, Lox-M et « AM »
- la famille STAB, fibres possédant un faible taux d'oxygène dont la réactivité n'est pas pilotée par la phase Si-C-O, car elle est soit absente soit stabilisée par le zirconium, mais probablement par le SiC, regroupant les Hi-Ni, Hi-Ni-S, « Lox-E », ZMI, ZM et ZE.

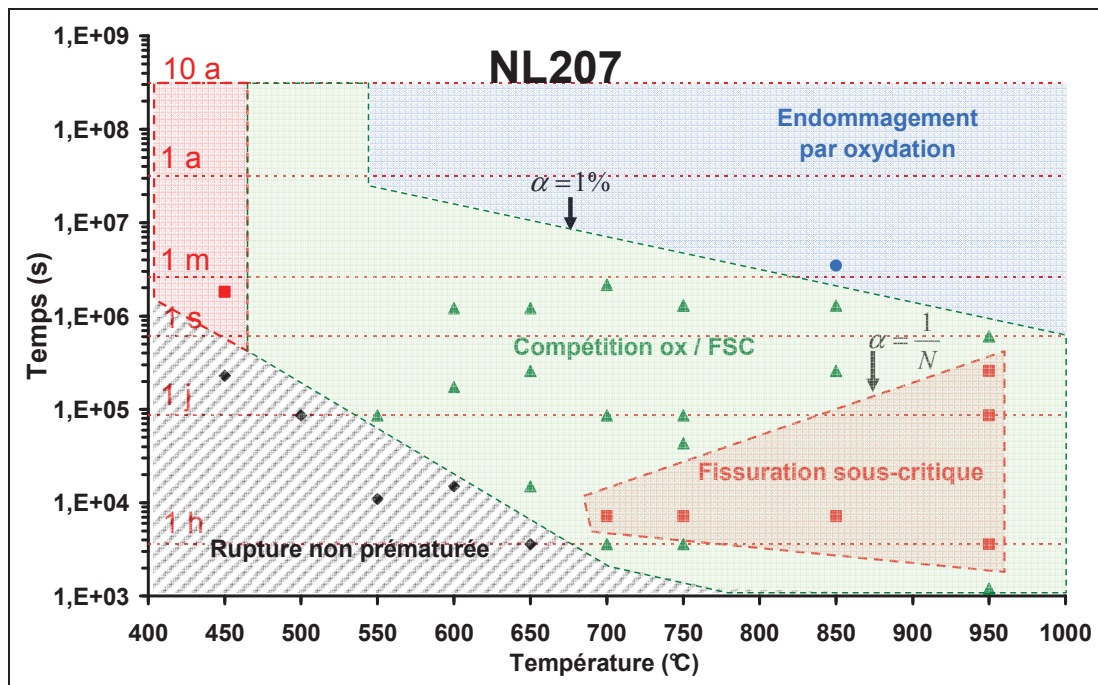
Cette étude de réactivité chimique s'est étendue, dans le troisième chapitre, à la fatigue statique. Des procédures d'essais ont ici été définies permettant de construire les diagrammes d'endurance de manière fiable et de caractériser la dispersion des essais (définition d'un coefficient de variation). Par détermination du taux moyen de fibres chargées au sein des fils, il a été possible de corriger les contraintes appliquées et d'harmoniser les données bibliographiques.

Sept fibres ont été analysées en fatigue statique aux températures intermédiaires (350-850°C) sous air : NL207, Hi-Ni, Hi-Ni-S, TS, TS11, Lox-M et ZMI. Les fibres de première génération sont toutes soumises au phénomène de rupture différée pouvant être modélisé par une loi du type :

$$t = \sigma^{-n} A_0 e^{\frac{Ea}{RT}}$$

Ce modèle caractérise un mécanisme d'endommagement chimique activé mécaniquement. L'exposant n, qui est une constante matériau dépendante de l'effet structure, traduit cette compétition entre les contributions chimiques et mécaniques et vaut respectivement 7,3, 5,0, 5,8, 4,9 et 9,1 pour les fils NL207, TS, TS11, Lox-M et ZMI. Cet exposant a été déterminé pour les fibres Hi-Ni (8,4) et Hi-Ni-S (7,2) par W. Gauthier.

Les mécanismes d'endommagement responsables de la rupture des fibres ont été identifiés par traction résiduelle de monofilaments vieillis en fatigue statique interrompue (non rompus) : la fissuration sous-critique et l'oxydation. Ces mêmes types d'essais sans contrainte appliquée confirment que l'oxydation aux températures intermédiaires endommage les fibres (sachant que la section considérée tend à sous-estimer ces grandeurs). Les analyses fractographiques montrent que, contrairement à ce qui était postulé dans la littérature, les paramètres de la loi de Griffith K_{IC} et/ou Y ne semblent pas constants au cours des essais de fatigue statique. En transposant ces résultats à l'échelle du fil et en les reportant sur les diagrammes d'endurance, les cartographies délimitant les conditions dans lesquelles l'oxydation et/ou la fissuration sous-critique entraînent la rupture des fils ont été établies. L'influence du changement de mécanisme d'endommagement a alors été intégrée au diagramme d'endurance via l'évolution de l'exposant n .



Mode d'endommagement des fils NL207 entraînent leur rupture en fatigue statique.

Les énergies d'activation relatives à l'endommagement et à l'oxydation ont ensuite été comparées et montrent à nouveau une distinction entre fibres REAC et STAB. Ces dernières ont des énergies d'activation relatives à l'endommagement proches de celles de l'oxydation parabolique, ce qui traduit une fissuration limitée par la diffusion de l'oxygène, probablement pilotée par l'oxydation du SiC ou du carbone libre avec une énergie d'activation proche de 180 kJ.mol^{-1} . Les fibres REAC ont des énergies d'activation relatives à l'endommagement proches de celles de l'oxydation linéaire, ce qui traduit une fissuration en régime réactif, probablement pilotée par l'hydrolyse des liaisons Si-O de la phase Si-C-O avec une énergie d'activation proche de 100 kJ.mol^{-1} . Cette observation est cohérente avec les valeurs de n élevées pour les fibres STAB et faibles pour les REAC, traduisant chez ces dernières, une plus grande contribution chimique.

Paramètre	Influence sur la durée de vie en fatigue statique					
	Ea	n	ddv			
Composition et microstructure	% oxygène	↗	↘ ou -	↘	Phase instable Si-C-O	
	% carbone libre	↗	?	?	Etendue des %C _{libre} trop faible	
	% hydrogène	↗	↘	↘	Hydrolyse au front d'avancée	
	Dopage au Zr	↗	↗	↗	Stabilisation du Si-C-O	
	Dopage au Ti	↗	↘	↘	Catalyse chimique	
Mécanique	Taille grains de SiC	↗	↗	↘	↗	Corrélé au taux d'oxygène
	Ténacité	↗	↘	↘	↘	Modèle développé
	Module de Young	↗	↗	↘	↗	Corrélé au taux d'oxygène
	Contrainte à rupture	↗	?	?	?	Evolution au cours de l'essai
	Rang du monofilament α	↘	-	↘	↘	Formation de pontage
Electrique	Conductivité électrique	↗	-	-	-	Pas d'effet

Impact de différentes propriétés des fibres sur les paramètres de prévision de la durée de vie.

En comparant les paramètres de prévision de la durée de vie avec les propriétés des fibres, certaines corrélations sont apparues et nous ont permis de prédire leur durée de vie. De tels travaux permettent de mieux appréhender le comportement de ces matériaux en condition de fatigue statique aux températures intermédiaires et pourraient orienter leur futur développement.

Les diagrammes d'endurance tirés des essais ont ensuite été utilisés pour juger du potentiel des fibres aux conditions recherchées (11 ans à 450°C et 400 MPa). Il en ressort que parmi les 7 fibres SiC commerciales, 3 sont trop sensibles en conditions de fatigue statique (TS, TS11 et Lox-M dopées au titane) et n'atteignent pas l'objectif fixé. La tenue à l'oxydation de ces fibres a alors été augmentée par traitement de phosphatation. D'un point de vue mécanique, ce traitement détériore légèrement les fils, mais permet une nette augmentation de leur durée de vie, bien au-delà des objectifs fixés. L'homogénéité, la composition et l'épaisseur de la couche de verre formée dans les fibres elles-mêmes par ce traitement est le facteur clé de cette amélioration. Sa maîtrise est accrue en présence du CDC (chloration) agissant comme une barrière de diffusion vis-à-vis des éléments.

	$\sigma_r(\bar{\gamma})$	$k_{ox}(650^\circ C)$	Ddv (650°C)	Objectif ddv
TS-CPO ⁻	/ 1,9	/ 5,4	x 1,5	x 4,6
TS-CPO ⁺	/ 1,6	/ 5,4	x 4,0	x 4,6
TS-MCV	/ 1	/ 5,4	x 6,0	x 4,6
TS-CMCV ⁻	/ 1,8	/ 20	x 10	x 4,6
TS-CMCV ⁺	x 1,1	n.c.	x 5,0	x 4,6
TS11-CMCV ⁺	/ 1,5	n.c.	x 12	x 1,1
Lox-M-CMCV ⁺	/ 1,6	/ 3	x 300	x 1,0
NL202-CMCV ⁺	n.c.	/ 20	x 10 000	x 0,4

Impact du traitement de phosphatation sur les propriétés mécaniques, la tenue à l'oxydation et la durée de vie de certains fils SiC.

Des composites SiC-SiC renforcés par des fibres traitées ont été réalisés. Leurs propriétés mécaniques indiquent que le caractère multicouche de la transformation des fibres brutes n'a un effet déviateur des fissures que limité. La protection environnementale du renfort n'a, quant à elle, pas été testée à l'échelle composite. En présence de CDC (CMCV), la surface des fibres pourrait jouer le rôle d'interphase individuelle formée in-situ, à la fois déviateur des fissures et protectrice contre l'environnement.

Ce traitement offre un moyen simple et sûr, de protéger individuellement chaque fibre du renfort aux températures inférieures à 800°C, quel que soit le tissage ou la géométrie de la pièce, à partir d'un précurseur communément utilisé en métallurgie ou en agroalimentaire par exemple. Il s'opère en une fois à des températures inférieures à 800°C (pas de dégradation des fibres de première génération) sur des temps courts (< 1j) et éliminerait les traitements acides liés à l'adhérence du PyC ainsi que les paquets de fibres jointives. Il pourrait se positionner en remplacement de la matrice auto-cicatrisante, d'une mise en œuvre plus longue et délicate et qui devient, elle, inopérante pour des températures inférieures à 500°C.

Perspectives

Ce travail s'est étendu à un grand nombre de substrats et de traitements afin d'avoir une vision globale du comportement des fibres SiC, ce qui a amené l'observation de nouveaux phénomènes et l'émission d'hypothèses qui devront être validées par la suite.

Concernant la réactivité chimique des fibres, de nouveaux traitements régis par la réaction avec le substrat (linéaire) devraient être identifiés et étudiés afin de compléter ces données et confirmer le caractère intrinsèque de l'énergie d'activation. De même, l'ajout d'autres fibres avec des compositions chimiques différentes (% at. d'oxygène, d'hydrogène, élément de dopage...) ouvrirait de nouvelles perspectives dans le développement de ces matériaux et de leurs applications.

L'étude cinétique menée sur l'oxydation des fibres demanderait à être complétée avec des essais sous atmosphère contrôlée, avec des taux d'oxygène et d'humidité variables. Ce même travail devrait être réalisé en fatigue statique. Une étude plus complète par RMN de l'évolution du taux d'hydrolyse de la silice en fonction de la température d'oxydation permettrait de mieux appréhender les mécanismes d'oxydation dans les conditions d'application.

Dans le cadre d'une application industrielle du traitement de phosphatation, de nouvelles études plus fondamentales sur les relations entre mécanismes chimiques et propriétés des fibres devrait être réalisées pour optimiser les traitements. La stabilité thermique du revêtement devrait également être améliorée afin d'éviter l'élimination du phosphore durant les étapes de densification.

Concernant les essais de fatigue statique, l'étude de nouvelles fibres s'avère indispensable pour affiner les corrélations avec les propriétés des fibres et les méthodes MAZ pour, à terme, parvenir à estimer la durée de vie d'un composite virtuellement. Cela devrait se baser sur la poursuite des travaux sur l'origine de l'endommagement par oxydation, son éventuelle dépendance à la température, et les nouveaux diagrammes d'endurance qu'il entraînerait. La modélisation de la formation des pontages interfibres, et l'évolution de α_c qui s'ensuit, semble indispensable à l'échelle des fils pour modéliser l'effet structure. De même, l'évolution de K_{IC} et/ou Y durant les essais doit être modélisée et intégrée au modèle de prévision de la durée de vie.

Enfin, l'objectif industriel étant de mieux comprendre les phénomènes à l'échelle composite, l'effet structure dans le changement d'échelle fil/composite, intégrant les résultats de ce mémoire, est en cours d'étude. L'étude, à l'échelle composite, de l'influence de la phosphatation du renfort fibreux en CMCV semble être un axe prometteur dans l'amélioration de leur durée de vie.

Annexes

Annexe 1.	Optimisation des échantillonnages	273
Annexe 2.	Propriétés mécaniques des fibres	277
Annexe 3.	Propriétés mécaniques des fils (multifilamentaires)	289
Annexe 4.	Modèle de prédiction de la durée de vie	294
Annexe 5.	Propriétés mécaniques des fibres chlorées	296
Annexe 6.	Propriétés mécaniques du CDC : un moyen de caractérisation du carbone libre des fibres	302

Annexe 1. : Optimisation des échantillonnages

Les démarches expérimentales mises au point dans ces travaux, pour caractériser mécaniquement les matériaux, sont issues des résultats de l'optimisation des échantillonnages présentés ici. Il s'agit de déterminer l'incertitude d'une grandeur (contrainte à rupture moyenne, module de Weibull etc...) en fonction du nombre d'essais réalisés. Les outils utilisés ont été décrits dans la littérature sur d'autres types de matériaux ou dans d'autres conditions d'essais (flexion...). Ils sont ici adaptés aux essais de fatigue statique de fils, et par voie de conséquence à la détermination des propriétés mécaniques des fibres et des fils (données nécessaires au calcul de la contrainte appliquée aux fils).

Ce type de démarche a largement été utilisé sur les paramètres statistiques de Weibull (m et σ_0) [Gla84] [Zwa89] [Kha91] [Orl97] [Xu01]. La démarche consiste à tirer aléatoirement un certain nombre de valeurs, à partir desquelles sont calculées des grandeurs (statistiques, mécaniques...), et de répéter cette opération plusieurs fois (20 dans notre cas). L'écart maximal normalisé entre la valeur vraie et celle issue du tirage définit l'incertitude. En répétant cette même démarche sur des tirages aléatoires de séries plus ou moins grandes (10, 20, 30... valeurs aléatoires), l'impact de l'échantillonnage sur l'incertitude est mesuré [Gla84].

Cette annexe présente la méthode développée et utilisée pour définir les diagrammes d'incertitude sur les échantillonnages. Trois types d'essais sont ainsi analysés et, sur chacun d'entre eux, différentes grandeurs sont étudiées :

- la traction monofilamentaire : moyenne, médiane ou écart type des σ_r ou du module de Young, paramètres statistiques de Weibull (m , σ_0)
- la traction sur fils : moyenne ou médiane de γ ou α
- la fatigue statique : moyenne, médiane de la durée de vie, paramètres statistiques de Weibull (m , t_0), paramètres de prédiction (n , A), énergie d'activation de l'endommagement.

Dans les cas simples, l'incertitude est mesurée à partir d'une série de a valeurs expérimentales, entre 100 et 200. La dispersion naturelle des éprouvettes, qui parfois n'est pas correctement représentée statistiquement, est dans ce cas prise en compte, mais demande un investissement matériel et temporel plus important. En revanche, pour calculer l'incertitude sur les paramètres de prédiction de la durée de vie, les tirages aléatoires sont réalisés sur des séries de a valeurs elles-mêmes tirées aléatoirement à partir des données statistiques estimées. Réaliser cette démarche sur des valeurs expérimentales demanderait d'effectuer une centaine d'essais dans chacune des différentes conditions, ce qui ne peut être envisagé au cours d'un travail de thèse.

Démarche 1 : à partir d'une série

Dans cette annexe, la méthode et les interprétations qui en découlent sont exposées sur les tractions monofilamentaires. Pour cela, 100 essais sur fibre NL207 ont été exploités d'après le schéma de la figure A1-1 (exemple de détermination de l'incertitude du « module de Weibull » m) : sur la série de $a=100$ valeurs, $b = 10$ ou 50 valeurs sont tirées aléatoirement, ceci étant répété $c = 20$ fois. Pour chacun de ces 20 tirages, m est calculé et comparé à sa valeur vraie (sur NL207 : 5,05) et l'écart maximale est reporté sur un diagramme. Une même valeur de la série peut être tirée plusieurs fois.

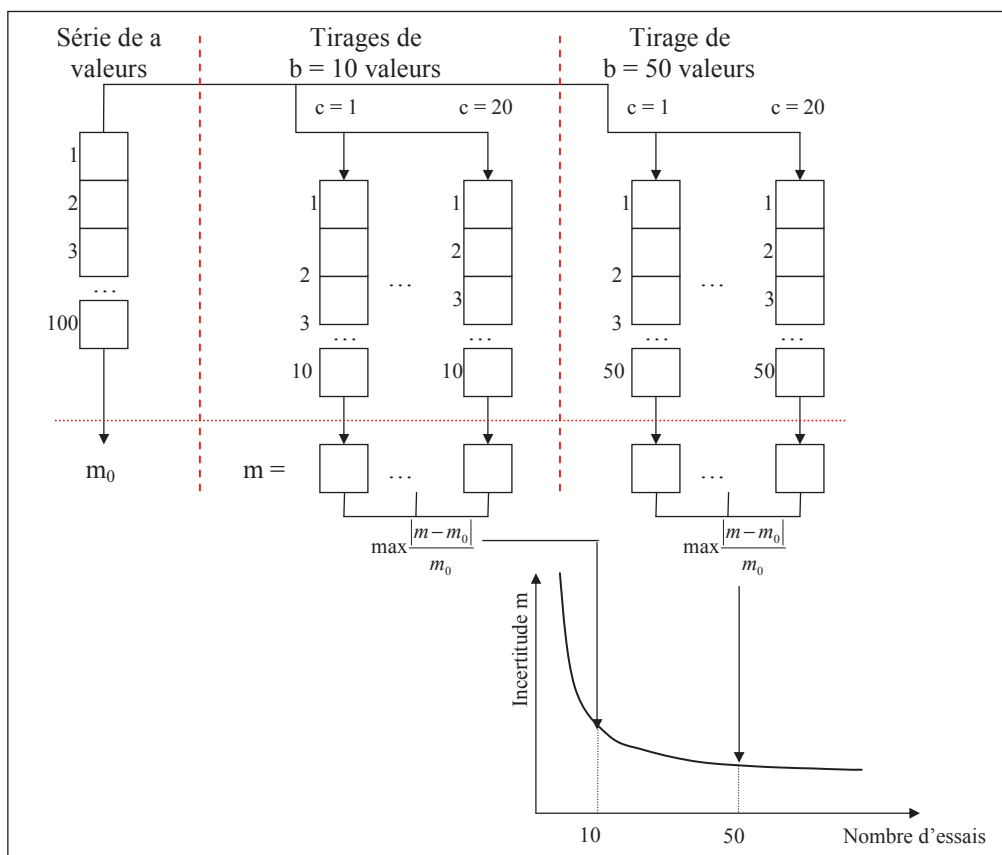


Figure A1-1 : Schéma du calcul de l'incertitude sur le module de Weibull mesuré par 10 ou 50 valeurs à partir d'une série initiale de 100 valeurs.

Application de la démarche 1

Les résultats de la démarche 1 sur les essais de traction monofilamentaire montrent qu'au-delà de 20 essais de traction, l'incertitude faite sur le module de Young n'évolue que faiblement (Figure A1-2.a). Ce même résultat est obtenu sur la moyenne ou la médiane des contraintes à rupture (Figure A1-2.b). La précision semble meilleure en prenant la médiane du module de Young (3,6 % pour 20 essais) et la moyenne des contraintes à rupture (11% pour 20 essais). Il est important de préciser qu'il s'agit de l'incertitude maximale parmi 20 séries, une surestimation est attendue.

Concernant les paramètres de Weibull, un autre comportement est obtenu. Bien que σ_0 ait la même précision que la moyenne des σ_r , le module est quant à lui moins précis, son incertitude atteint 42 % sur 20 essais. Ce résultat permet de nuancer les modules de Weibull calculés sur les fibres oxydées (cf. III-2.a) ou chlorées (Annexe A-5). Une précision convenable sur le module de Weibull est obtenue à partir de 50 ou 75 essais (incertitude de 20 % ou inférieure à 15 %) (Figure A1-2.b). La détermination de l'écart type demande elle aussi la réalisation de 50 essais pour être précise.

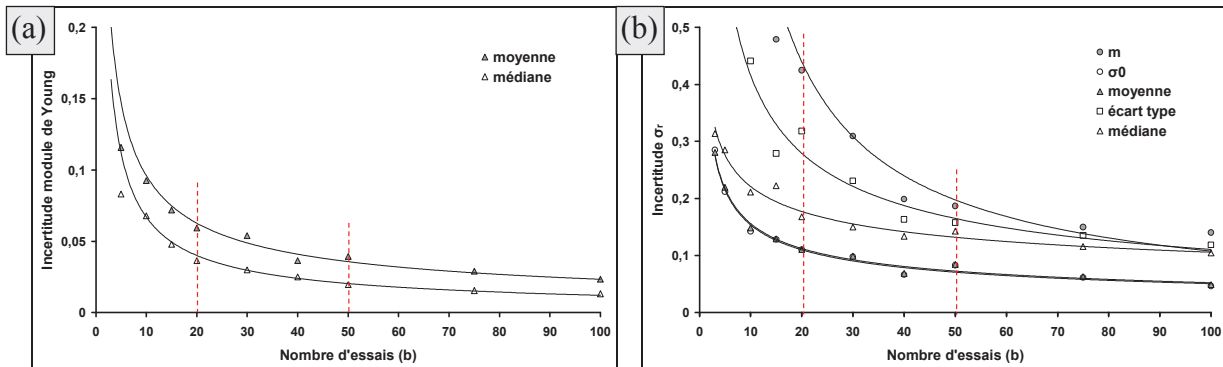


Figure A1-2 : Incertitude suivant l'échantillonnage dans la détermination du module de Young (a) ou de la contrainte à rupture (b) de fibres à partir de b essais de traction monofilamentaires.

De ces résultats sont issus les démarches de caractérisation mécanique des fibres SiC :

- lorsque la dispersion est caractérisée (écart type ou Weibull), plus de 40 essais sont réalisés
- lorsque seule la contrainte à rupture ou le module de Young moyens sont recherchés seuls 20 essais sont entrepris.

Cette démarche devrait en toute logique dépendre de la dispersion des valeurs d'origine. Il est alors intéressant de se rendre compte de l'impact qu'a le module de Weibull vrai (issus de la série de 100 valeurs) sur l'incertitude. Deux séries de 100 valeurs sont pour cela générées aléatoirement avec des modules de Weibull de 1 et 20 et une contrainte à rupture moyenne de 3000 MPa. Les résultats montrent que la valeur du module n'a aucun impact sur l'incertitude (Figure A1-3), ce qui est en accord avec les données de la littérature [Kha91] [Tru79]. Les résultats de cette technique peuvent donc être transposés à toutes les fibres SiC, il s'agit d'une démarche globale.

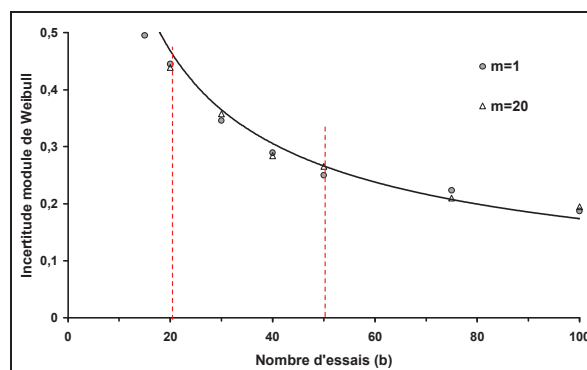


Figure A1-3 : Effet du module de Weibull réel (issu de la série de a valeurs) sur l'incertitude.

Démarche 2 : grandeur issue de l'évolution de plusieurs séries

Dans le cadre des essais de fatigue statique, les paramètres de prédiction sont issus de l'évolution des durées de vie moyenne avec la contrainte appliquée ou la température. L'incertitude sur ces grandeurs doit donc être déterminée à partir de plusieurs séries de a valeurs. L'exemple repris part de deux séries de $a = 100$ durées de vie de fils TS tirées aléatoirement (statistique de Weibull), chacune à une contrainte donnée et une même température. Sur chacune de ces séries, des tirages aléatoires de b valeurs, desquels sont extraits la durée de vie moyenne, sont effectués $c = 20$ fois. L'exposant n du modèle empirique de prédiction de la durée de vie est calculé sur chacun de ces c tirages. L'écart maximum normalisé (n vrai = 5,0 sur la TS) des 20 n correspond à son incertitude (Figure A1-4). Cette démarche est étendue à 11 contraintes différentes puis répétée à différentes températures pour évaluer l'incertitude sur l'énergie d'activation. Les résultats sont présentés au chapitre III.

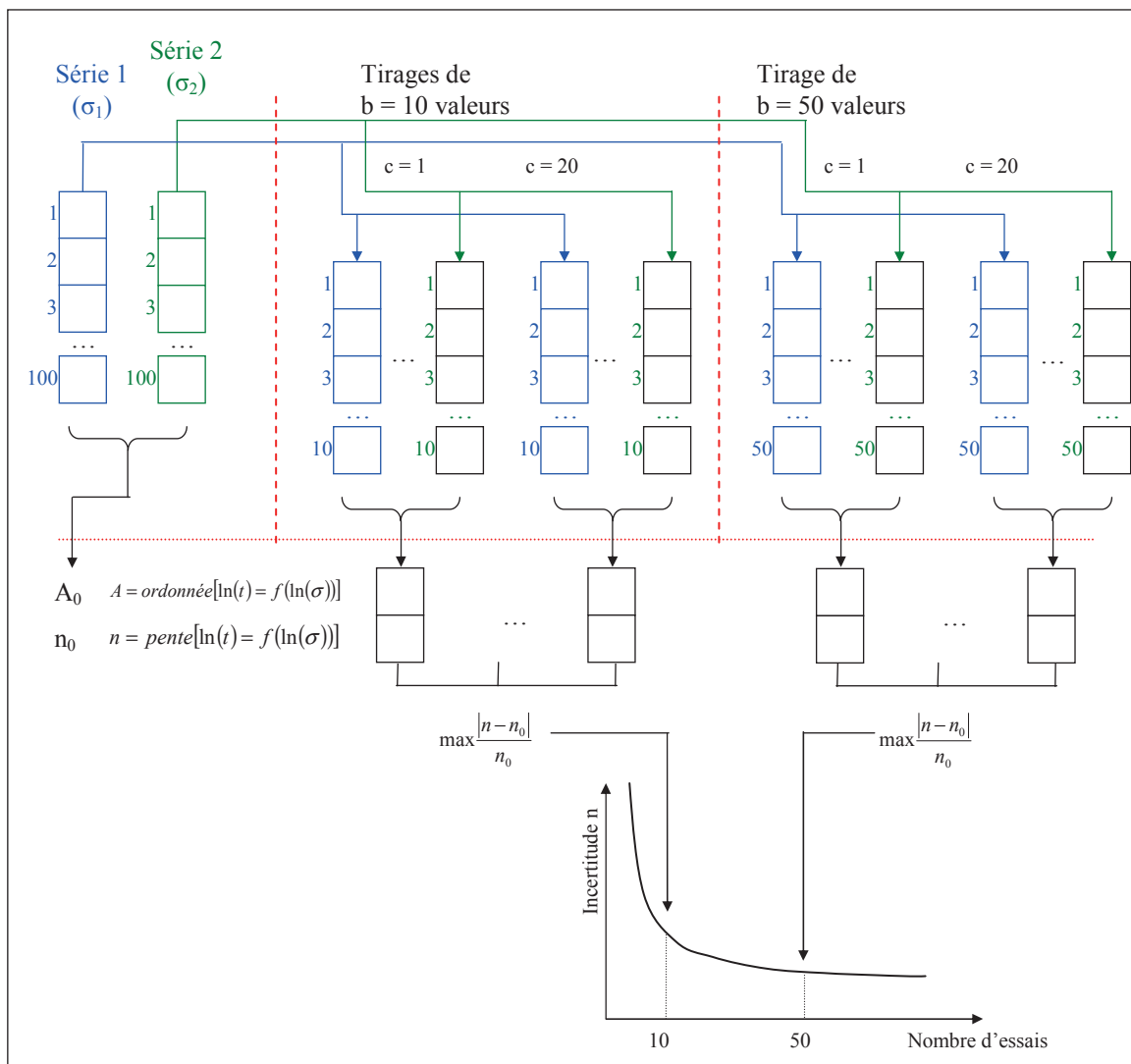


Figure A1-4 : Schéma de détermination de l'incertitude à partir de plusieurs séries (exemple de n déterminé à partir de deux contraintes).

Annexe 2. : Propriétés mécaniques des fibres

Les propriétés mécaniques des fibres sont résumées au chapitre I de ce mémoire. Cette annexe présente la procédure expérimentale utilisée pour obtenir ces résultats et apporte des éléments d'interprétation nouveaux. Plus de 40 essais de traction monotone (25 mm de jauge) monofilamentaires sont réalisés sur chaque fibre, extraite individuellement d'un fil ensimé d'environ 6 cm de longueur. Leurs extrémités sont fixées sur un cadre en papier à l'aide d'une colle type Loctite® (Figure A2-1.a).

5 essais, en plus des 40, sont réalisés à 10 et 40 mm de longueur de jauge, pour calculer la complaisance machine et corriger la valeur du module de Young et de la déformation à rupture. Cela consiste à éliminer la contribution du système (colle, système d'attache et machine) dans le calcul de ces grandeurs. La complaisance correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite reliant l'inverse de la pente ($\mu\text{m}/\text{N}$) au rapport de la longueur de jauge sur la section de la fibre. Le diamètre des fibres est mesuré par diffractométrie laser (avant essais) [Li90] ou au MEB sur le faciès de rupture (après essais). Avant l'essai, la fibre est délicatement enduite d'huile de paraffine afin d'absorber l'énergie de la rupture et la récupérer pour les analyses fractographiques.

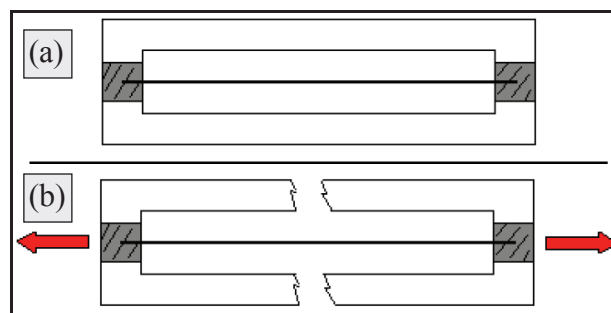


Figure A2-1 : Préparation des monofilaments avant essais de traction monotone.

Les essais sont réalisés sur une machine conçue à cet effet (Figure A2-2) avec une vitesse de déformation constante (0,5 %/min). Le cadre papier est disposé entre les mors métalliques (aluminium) puis découpé (Figure A2-1.b). La force est mesurée par un capteur d'étendue de mesure (0-2 N) et le déplacement par un capteur de type pont inductif. Ces essais répondent à la norme européenne [ENV 1007-4].

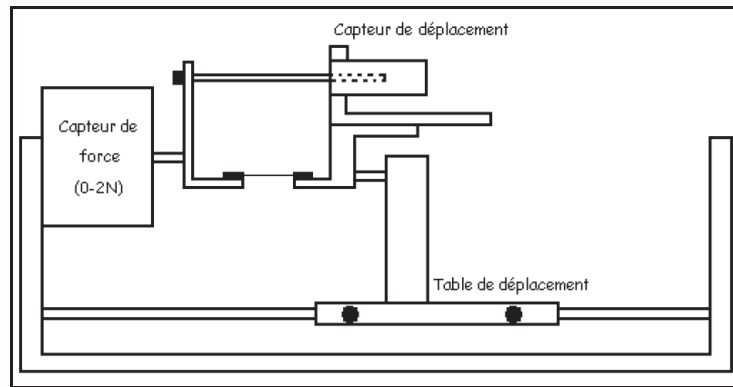


Figure A2-2 : Machine de traction monofilamentaire.

Un essai est considéré comme valide lorsque la fibre rompt entre les mors sans glisser dans la colle. Le comportement des fibres SiC est de type fragile, c'est-à-dire qu'elles rompent dans le domaine élastique. La contrainte à rupture est calculée à partir de la force maximale atteinte et de la section (Tableau A2-1), le module de Young est quant à lui déduit de la pente.

Fibre	Nb essais	Nb faciès	$\sigma_r \pm$ écart type (MPa)	m	σ_0 (MPa)	Γ (m)
NL101	50	53	2166 ± 559	4,28	2391	0,73
NL102	50	53	2563 ± 422	7,64	2720	0,83
NL207	100	168	2839 ± 667	5,05	3090	0,77
Hi-Ni	49	52	3136 ± 368	9,84	3295	0,86
Hi-Ni-S	44	36	2877 ± 414	8,42	3062	0,84
TS	72	39	3152 ± 624	5,90	3413	0,79
TS11	40	45	2776 ± 647	4,79	3034	0,76
Lox-M	44	31	2984 ± 695	4,63	3314	0,74
Lox-E	41	38	2939 ± 582	5,54	3238	0,77
ZMI	49	36	3076 ± 742	4,81	3372	0,76
ZM	46	37	3439 ± 751	5,29	3688	0,78
ZE	50	33	3250 ± 683	5,69	3521	0,79
AM	91	60	2816 ± 534	6,15	3031	0,80

Tableau A2-1 : Propriétés mécaniques des fibres testées durant ces travaux.

La dispersion sur les contraintes à rupture est élevée comme le montrent les écarts types. Une caractérisation plus juste de cette distribution est réalisée en utilisant la loi de Weibull [Wei51] (Equation A2-1) qui reprend le concept du maillon faible : le défaut le plus critique du volume testé entraîne la rupture. Les paramètres de Weibull sont calculés à partir de la droite affine reliant $\ln(-\ln(1-P_i))$ à $\ln(\sigma)$: la pente correspond au module m, l'ordonnée à l'origine au facteur d'échelle σ_0 (Equation A2-2).

$$P_i = 1 - e^{-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m} \quad \text{avec} \quad P_i = \frac{i-0,5}{N} \quad \text{eq. A2-1}$$

avec N le nombre d'éprouvettes testées, V leur volume, P_i la probabilité de rupture (rang i) dont l'expression est déduite de la bibliographie [Tru79] [Ber84] [Kha91], V_0 un volume de référence, σ la contrainte à rupture, m et σ_0 les paramètres de Weibull. Le volume des fibres n'a pas été considéré dans le calcul du module de Weibull ($V/V_0=1$) pour ces travaux.

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P_i} \right) \right] = m \ln(\sigma) - m \ln(\sigma_0) + \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad \text{eq. A2-2}$$

Des valeurs de m comprises entre 5 et 20 sont généralement rapportées pour les céramiques techniques dans la littérature. Plus ce module est grand, plus la dispersion des contraintes à rupture est resserrée. Les métaux, qui sont des matériaux non fragiles, ont des modules de Weibull de l'ordre de 100 par exemple. Dans le cas de la NL207, un module de 5,05 est calculé à partir d'une série de 100 valeurs (Figure A2-3).

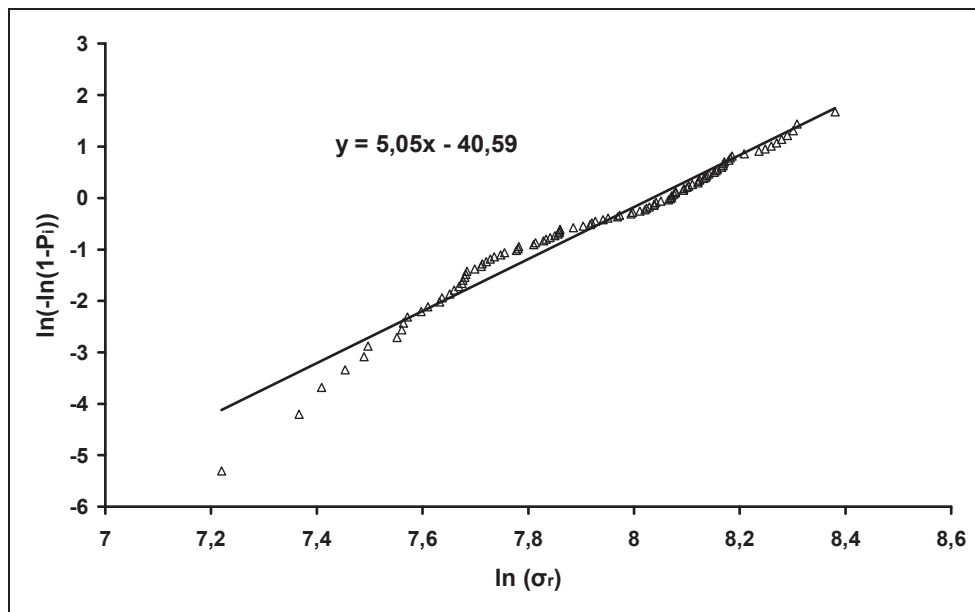


Figure A2-3 : Distribution de Weibull déduite des essais de traction monofilamentaire de la NL207.

Les paramètres de Weibull des fibres brutes sont repris au tableau A2-1. Par convention il est choisi de ne pas prendre en compte le volume des fibres ($V = V_0$). Il existe une relation reliant σ_0 et σ_r [Kha91] (Equation A2-3).

$$\sigma_r = \sigma_0 \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \quad \text{eq. A2-3}$$

avec $\Gamma(m)$ variant entre 0,7 et 0,8 pour les gammes de m étudiées (Tableau A2-1).

D'autres analyses peuvent être réalisées sur ces essais de traction par observation des faciès de rupture. Les deux cotés des fibres rompues sont récupérés, nettoyés dans l'acétone (élimination de la résine), disposés délicatement sur une plaque métallique et collée par de la laque d'argent. Ces plaques sont ensuite observées en microscopie électronique à balayage.

Un grand nombre d'auteurs se sont intéressés à la morphologie du faciès de rupture d'un matériau fragile. La plupart de ces travaux ont été réalisés sur le verre [Joh66] [Mec74] [Abd77] [Ban77] [Kir79] [Cho98c] [Qui99] [Cas02], mais aussi sur des fibres SiC [Saw85] [Saw87] [Eck89] [Nor93] [Lis94] [Tay98a] [Tay98b] [Dav01] [You01] [Dav02] [Mor05b] [Mor06a] [Mor06b] ou d'autres matériaux [Mec76] [Mec78]. 4 zones sont généralement identifiées sur ces faciès, avec parfois une 5^{ème} zone correspondant à la zone de grande striation [Cho98c] [Qui99] (Figure A2-4) :

- défaut
- zone miroir (smooth, mirror)
- zone grenue (mist)
- zone de petite striation (hackle)
- zone de grande striation (branching)

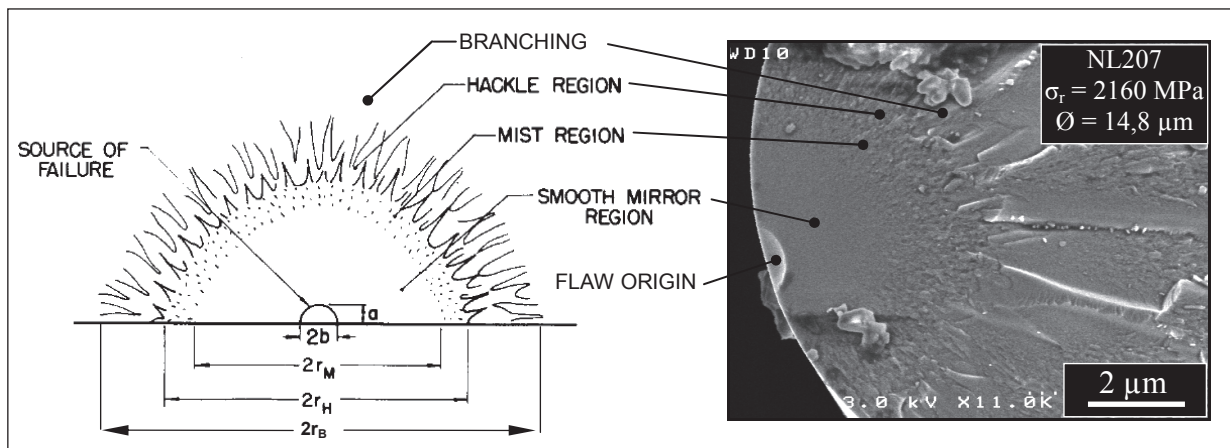


Figure A2-4 : Morphologie de la rupture d'un matériau fragile.

L'observation des faciès de rupture apporte trois éléments de caractérisation supplémentaires :

- il permet de mesurer le diamètre réel de la fibre à l'endroit précis de la rupture et d'ajuster la contrainte à rupture [Lis97]
- il permet de localiser et d'identifier le défaut critique
- les rayons des différentes zones peuvent être utilisés pour mesurer certaines propriétés de propagation des fissures au sein des fibres telles que la ténacité ou la constante miroir et de mesurer des surcontraintes surfaciques.

Identification des défauts critiques

Dans le cas des fibres SiC non traitées, deux populations de défauts existent : les défauts internes (intrinsèques) ou surfaciques (extrinsèques). Ces populations se subdivisent respectivement en 2 et 5 types de défauts, soit un total de 7 [Mor05b] [Mor06a] (Figure A2-5) :

- s-a défaut non observable
- s-b entaille de la surface
- s-c particule ou trou à la surface de la fibre
- s-d écaillage de la surface par manipulation
- s-e inhomogénéité de structure
- i-a porosité ou inhomogénéité de structure au cœur de la fibre
- i-b entaille en bord de défaut i-a (uniquement pris en compte sur la Hi-Ni).

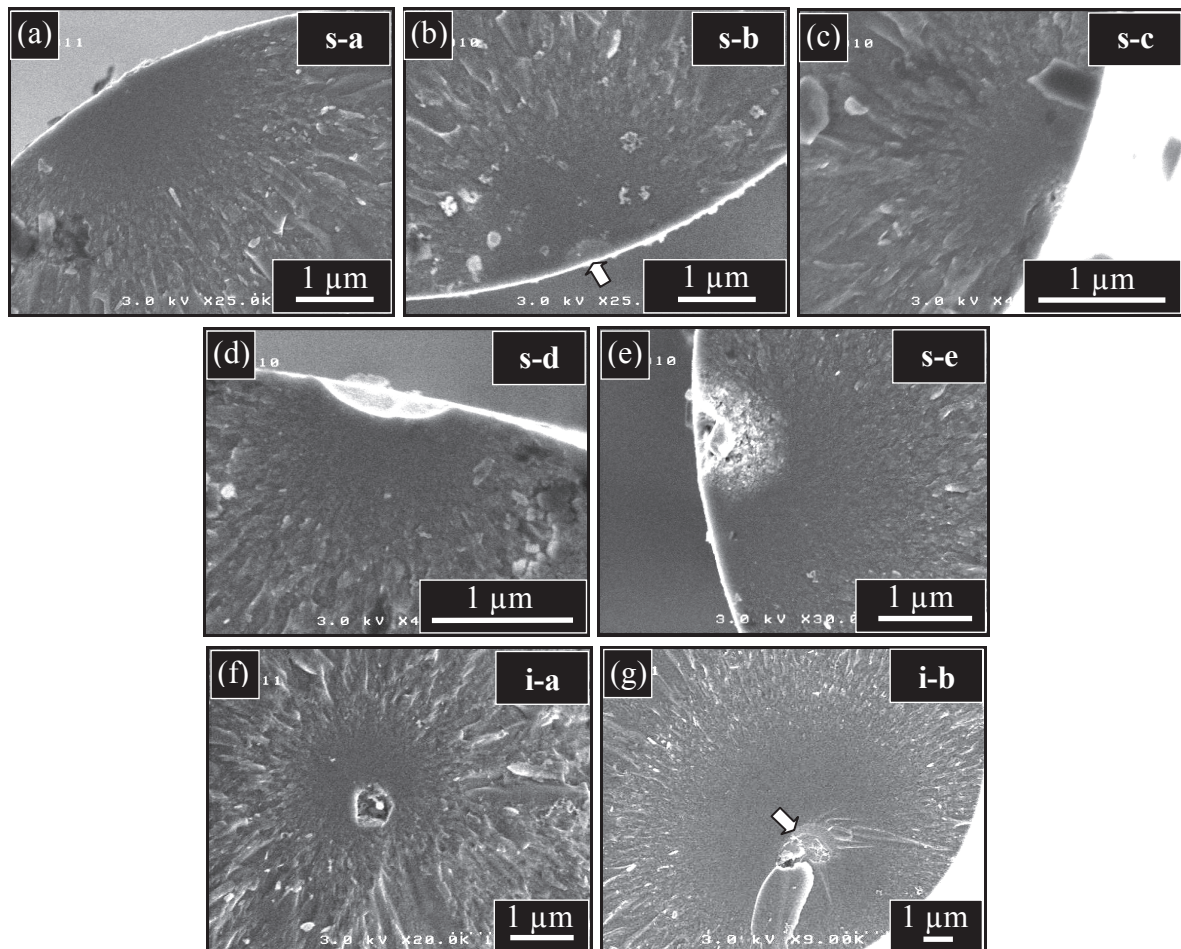


Figure A2-5 : Types de défauts rencontrés en analyse fractographique des fibres SiC.

Les défauts s-a correspondent généralement à des types s-b sur lesquels l'entaille n'est pas repérable par manque de contrastes. Suivant la fibre étudiée, la proportion du type de défaut varie notablement ce qui peut provenir de leur précurseur, de la synthèse ou de la manipulation. Une étude statistique de la fréquence d'apparition des types de défauts selon la fibre est entreprise sur des séries d'environ 40 faciès (Tableau A2-1).

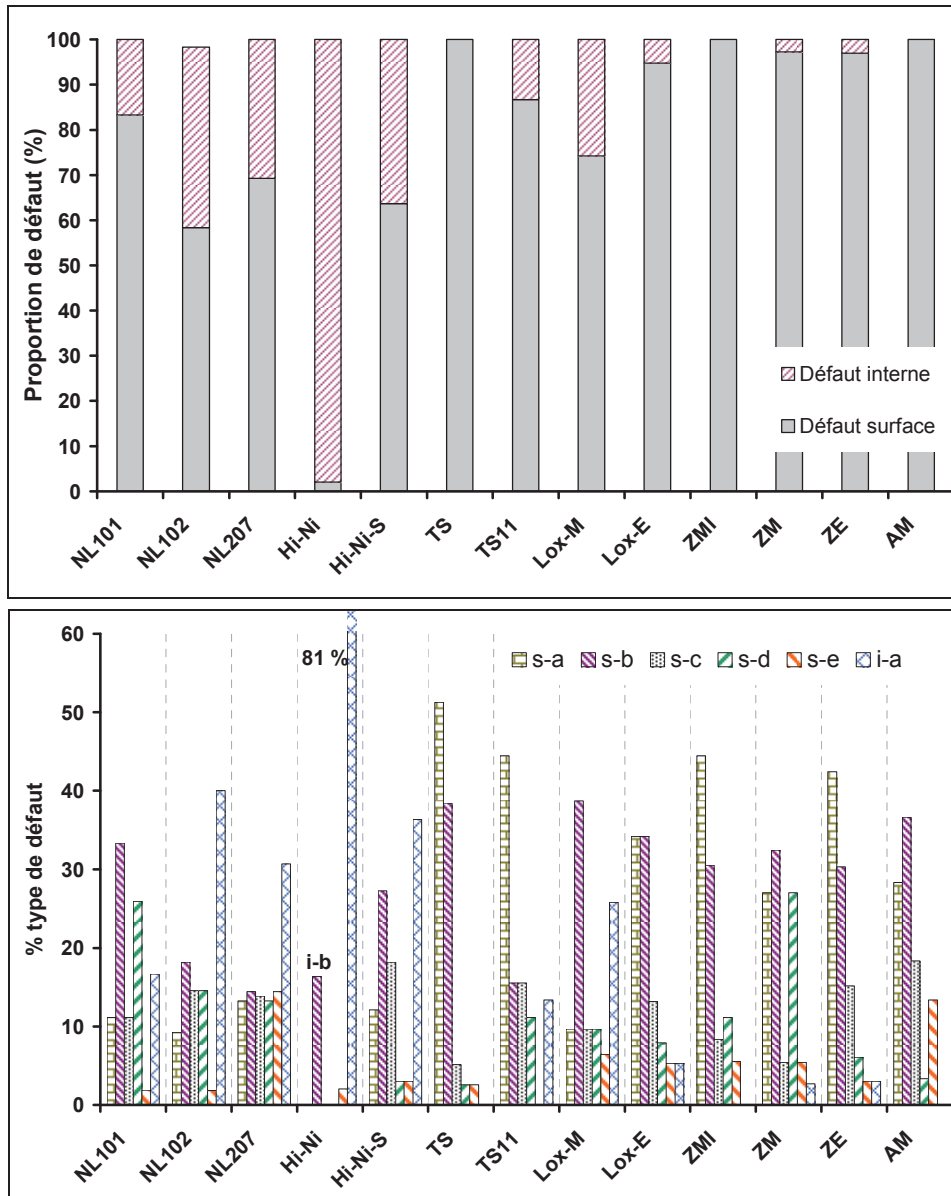


Figure A2-6 : Proportion du type de défaut critique selon les fibres pour une longueur de jauge de 25mm.

Les fibres Nicalon (Nippon Carbon) ont une proportion de défauts internes plus élevée que les fibres Tyranno (UBE Industries) (Figure A2-6). Cette différence vient certainement du précurseur PCS des fibres Nicalon, qui a une masse moléculaire plus faible et s'avère plus fragile. La Hi-Ni atteint 98% de défauts internes, ce qui la distingue clairement des autres fibres et s'avère cohérent avec la littérature qui en rapporte 60 [Hur96] et 100% [You01].

Ces résultats sont d'une grande importance en fatigue statique, puisque le phénomène de fissuration lente est initié au niveau des défauts de surface. En effet, des travaux antérieurs ont montré que les défauts internes ont une criticité plus faible : la contrainte nécessaire à leur propagation est plus élevée [Lar97] [Mor05a]. Le défaut activé en fissuration sous-critique (surface) est donc plus petit que prévu par sa contrainte de rupture, ce qui conduit à une surestimation de la durée de vie par le modèle.

Il semble important de distinguer ces deux populations dans la détermination des propriétés mécaniques et statistiques des fibres. Cette démarche est réalisée sur les 168 faciès de rupture observés sur les fibres NL207. La contrainte à rupture moyenne de toutes ces fibres vaut 2768 MPa contre 2975 et 2692 pour les fibres à défaut critique interne et surfacique respectivement. L'influence de la population des défauts n'est, d'après ce résultat, pas avérée. Un résultat identique est obtenu avec le module de Weibull (Figure A2-7) ce qui signifie que les deux populations n'en forment en réalité qu'une seule.

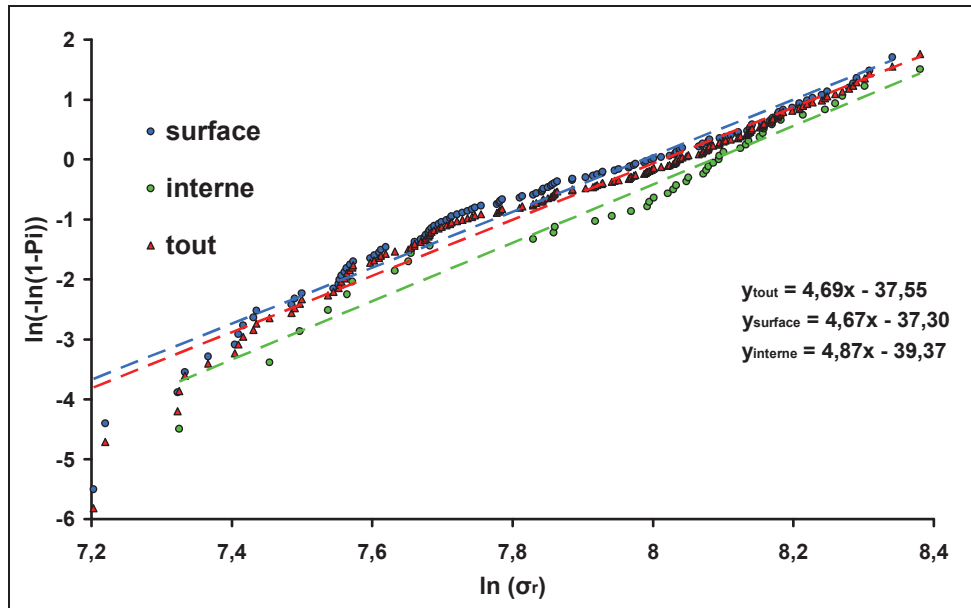


Figure A2-7 : Influence du type de défaut critique sur le module de Weibull de la fibre NL207.

Identification des zones fractographiques

La dernière exploitation de ces fractographies concerne la mesure du rayon des zones précédemment identifiées :

- rayon miroir (r_m), limite entre les zones miroir et grenue
- rayon grenu (r_h), limite entre la zone grenue et la zone de petite striation
- rayon de striation (r_b), limite entre les zones de petite et de grande striation.

De nombreux auteurs rapportent une relation de proportionnalité entre l'inverse de la racine carré de ces rayons et la contrainte à rupture du matériau fragile (Equations A2-4) [Lev58]. Ils définissent ainsi les constantes miroirs (A_m), grenues (A_h) et de striation (A_b).

$$\sigma_r = \frac{A_m}{\sqrt{r_m}} \quad \sigma_r = \frac{A_h}{\sqrt{r_h}} \quad \sigma_r = \frac{A_b}{\sqrt{r_b}} \quad \text{eq. A2-4}$$

Une autre grandeur remarquable est la taille du défaut ayant entraîné la ruine (a_c). Dans ce cas, seuls les défauts d'entaille (s-b), en forme de demi-cercle (penny-shaped), peuvent être exploités, ce qui réduit considérablement le nombre de mesures possibles sur une série. Ce rayon est proportionnel à la contrainte à rupture selon la loi Griffith-Irwin [Gri20] (Equation A2-5). Il s'agit ici d'une méthode directe de mesure de la ténacité d'une fibre, par opposition aux méthodes indirectes, dont l'une sera décrite ultérieurement.

$$K_{IC} = Y\sigma_r\sqrt{a_c} \quad \text{ou} \quad \sigma_r = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{a_c}} \quad \text{eq. A2-5}$$

avec Y le facteur de forme ($Y = \frac{2}{\sqrt{\pi}}$ dans le cas de fissures en demi-cercle).

Les analyses fractographiques permettent donc d'accéder à 4 constantes matériau (A_m , A_h , A_b et K_{IC}) (Tableaux A2-2 et A2-3). La similarité entre les équations A2-4 et A2-5 laisse supposer une origine commune. Lorsqu'une fissure commence à se propager, sa vitesse croît jusqu'à atteindre une limite correspondant à la propagation des ondes dans le matériau (Equation A2-6). Lorsque la vitesse maximale de propagation est atteinte, l'excès d'énergie est dissipé par nucléation de microfissure entraînant la formation de la zone grenue. Ensuite, l'énergie de la fissure croissant continuellement, des fissures se propagent sur de plus grandes distances : zone de petite striation. La fissure devient enfin instable et se propage à l'échelle macroscopique (zone de grande striation) [Mec78].

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \approx 8.10^7 \text{ m.s}^{-1} \quad \text{eq. A2-6}$$

Certain auteurs ont assimilé le facteur d'intensité de contrainte à la constante de striation (A_b) mais trouvent ainsi des valeurs trop élevées, c'est pourquoi cette hypothèse a été remise en cause par McKinney [McK73]. Les constantes miroirs, grenues et de striation sont dispersées sur des mêmes matériaux, ce qui peut venir de la méthode d'essai (flexion, traction) [Abd77] (Tableau A2-2). Sur les matériaux massifs, la ténacité est mesurée par des essais de double torsion d'échantillons entaillés. Cette technique ne peut cependant pas être appliquée à l'échelle des fibres.

Matériau	Technique	A_m	A_h	A_b	K_{IC}	Y	$\frac{A_m}{K_{IC}}$	$\frac{r_m}{a_c}$	Réf.
Verre		1,74			0,75	1,35	2,32		
Vitrocéramique	Flexion	5,7			2,38		2,39		[Ban77]
Al ₂ O ₃ pressé		9,8			4,19		2,34		
Al ₂ O ₃ fritté		9,0			3,84		2,34		
Fibre verre	Traction	1,83							[Cas02]
Fibre verre		2,1			0,75		2,05	10-13	
Si ₃ N ₄	Flexion	9,4		5,7	4,64				
Si ₃ N ₄	Traction	11,8		10,3	5,23		2,25		[Cho98c]
SiC- α	Flexion			5,45	2,41				
Al ₂ O ₃	Flexion	7,64		7,24	3,10		2,46		
Al ₂ O ₃		10,3						15,6	
SiC pressé	Flexion	11,4			4,8				[Kir76]
Si ₃ N ₄ pressé		9,1			4,5			9,2	
	Flexion	2,33		2,55					[Kir79]
Verre		1,82	2,03	2,28				5,0	[Mar80]
		1,87	2,10			0,89		10	[Mec74]
	Flexion	1,96	2,12	2,28					[Qui99]
	Traction	1,47							[Nor93]
Fibre verre	Traction	1,72							
	Flexion 3 pts	3,15							[Abd77]
	Flexion 4pts	2,74							
Verre		1,9	2,1		0,65	1,12		10	
Carbone vit.		1,2	1,7		0,59			5	
B ₄ C		4,8	9,27		3,45		2,86	4	[Mec76]
Al ₂ O ₃			6,5		2,14			4	
Fibre ex-PAN	Traction	2,2			1,1	1,32	2	7	[Hon03]
	Traction	2							[Saw87]
	Traction	3,5			1		3,5	4,55	[Tho89]
	Traction	2,51							[Eck89]
Nicalon	Traction			1,0					[Kon89]
	Traction	2,45							[Lis94]
	Traction	1,81							[Nor93]
	Traction	2,51						5,26	[Tay98a]
	Traction	2,33							[Del08]
	Traction	4,0			4-5				[Hur96]
Hi-Ni	Traction	3,4							[Ber98]
	Traction	2,99			1,1	0,64	2,72	3	[You01]
Lox-M	Traction	2,50			1,43	1,13	2,15		[Dav01]
ZMI	Traction				1,4				[Mat93]
	Traction	2,32							[Mor05b]
SA3	Traction				2,7				[Mor06b]
SCS6	Traction				3,3				[Guo98]
	Traction				3,5				[Och99]

Tableau A2-2 : Valeurs fractographiques tirées de la littérature.

Pour calculer la ténacité des fibres, les auteurs ont deux solutions. Mesurer la taille du défaut, ce qui s'avère délicat en raison de sa petite taille. La seconde méthode, indirecte, est basée sur l'association des équations A2-4 et A2-5 (Equation A2-7). Une nouvelle constante matériau est ainsi définie : B_m (Tableau A2-2), correspondant au coefficient de proportionnalité entre la constante miroir et la ténacité. Une valeur de 2,35 a souvent été considérée dans la littérature [Ber98] [Del08] [Laf09].

$$B_m = \frac{A_m}{K_{IC}} = \frac{1}{Y} \sqrt{\frac{r_m}{a_c}} \quad \text{eq. A2-7}$$

Les valeurs de la ténacité des fibres SiC paraissent dispersées. Cela peut provenir de la valeur donnée au facteur de forme Y , qui varie selon les auteurs. Elles sont dans l'ensemble plus faibles que les céramiques techniques, traduisant un comportement plus fragile (Tableau A2-2). Les constantes des miroirs de rupture des premières générations sont en revanche proches de celles du verre, ce qui semble cohérent avec la présence d'une phase amorphe en leur sein, s'apparentant à un état vitrifié.

Les analyses fractographiques peuvent enfin être utilisées pour estimer des surcontraintes d'origine chimique ou thermique dans les matériaux (Equation A2-8) [Sha67] [Mec78]. B. J. Norman et al. ont ainsi calculé une surcontrainte de compression de 280 MPa à la surface des fibres Nicalon [Nor93]. En raison de la grande incertitude sur la mesure des constantes des miroirs de rupture (de l'ordre de 10 % [Ros88]), cette méthode n'a pas été appliquée dans ces travaux.

$$\sigma_r + \Delta\sigma = \frac{A_m}{\sqrt{r_m}} \quad \text{eq. A2-8}$$

L'analyse fractographique a été menée de manière systématique sur l'ensemble des fibres SiC étudiées. Les résultats sont présentés au tableau A2-3 et sont en bon accord avec les données bibliographiques. Les constantes des miroirs de rupture des fibres SiC sont comprises entre 1,6 et 3 MPa.m^{1/2} et le rapport des rayons miroir/taille des fissures entre 2,6 et 5,2, avec une valeur moyenne de 4,3. Le calcul de la ténacité se base sur les défauts d'entaille uniquement. Dans le cas contraire, une surestimation de cette valeur de 20 % est attendue d'après l'exemple de la figure A2-8. La ténacité est comprise entre 1 et 1,9 MPa.m^{1/2} et permet de calculer des constantes B_m entre 1,5 et 2, ce qui est en revanche inférieur aux données bibliographiques et à 2,35 souvent rapporté. Ces résultats pourraient être utilisés pour estimer la contrainte à rupture des fibres au sein d'un composite post-mortem par exemple [Jam84] [Eck89] [Nor93] [Dav99] [Dav01] [Dav02] [Laf09] [Los10].

	A_m	A_h	A_b	K_{IC}	$\frac{A_m}{K_{IC}}$	$\frac{r_m}{a_c}$
NL101	2,40	2,75	3,43	1,20	2,00	4,71
NL102	2,37	2,69	3,31	1,22	1,94	5,10
NL207	2,37	2,82	3,32	1,20	1,98	5,17
Hi-Ni	2,93	3,62	4,69	1,66	1,77	4,51
Hi-Ni-S	2,63	3,71	4,64	1,86	1,41	2,60
TS	1,68	1,95	2,50	1,11	1,51	2,92
TS11	2,00	2,53	2,99	1,12	1,79	4,50
Lox-M	1,94	2,26	2,88	1,11	1,75	4,37
Lox-E	1,82	2,24	2,82	0,97	1,88	4,39
ZMI	1,85	2,25	2,97	1,01	1,83	4,75
ZM	1,94	2,51	3,30	1,01	1,92	5,38
ZE	2,25	2,78	3,57	1,27	1,77	3,52
AM	2,00	2,33	2,99	1,20	1,67	3,89

Tableau A2-3 : Données fractographiques des fibres SiC.

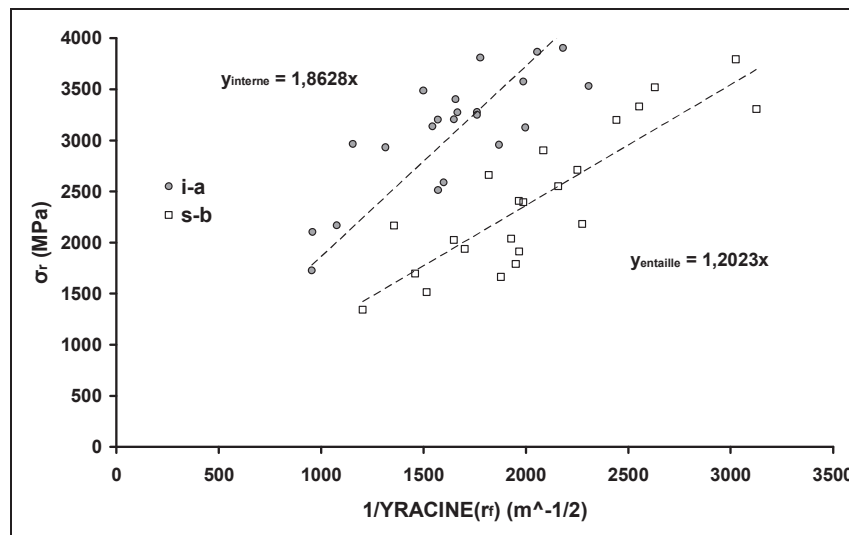


Figure A2-8 : Influence du type de défaut sur la valeur de la ténacité.

Dans l'optique de corrélérer les propriétés des fibres entre elles, un travail sur la ténacité est ici entrepris. Cette grandeur caractérise la résistance à la propagation des fissures. Dans le cas des fibres SiC, s'agissant d'un matériau composite à l'échelle microscopique, la ténacité pourrait être influencée par la proportion des phases Si-C-O et carbone libre. Ce dernier pourrait par exemple augmenter K_{IC} sur le principe de l'interphase pyrocarbone. Ceci est effectivement observé sur les fibres Hi-Ni-S, Hi-Ni et ZE qui sont dépourvues de phase d'oxycarbure de silicium ($K_{IC} > 1,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$).

En revanche, les fibres contenant un réseau carboné percolé (conductrices électrique) et une phase Si-C-O ont des ténacités plus faibles (environ $1,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$) : ZMI, ZM, Lox-E. Cette grandeur est légèrement plus élevée sur les fibres isolantes électriques et contenant plus de 10% atomique d'oxygène ($1,1-1,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$) : NL101, NL102, NL207, TS, TS11, Lox-M et AM (Figure A2-9). Dans ces deux derniers groupes, le taux d'oxygène ne semble pas avoir d'impact sur la ténacité. Les hétéroéléments ne semblent pas avoir d'influence sur cette grandeur.

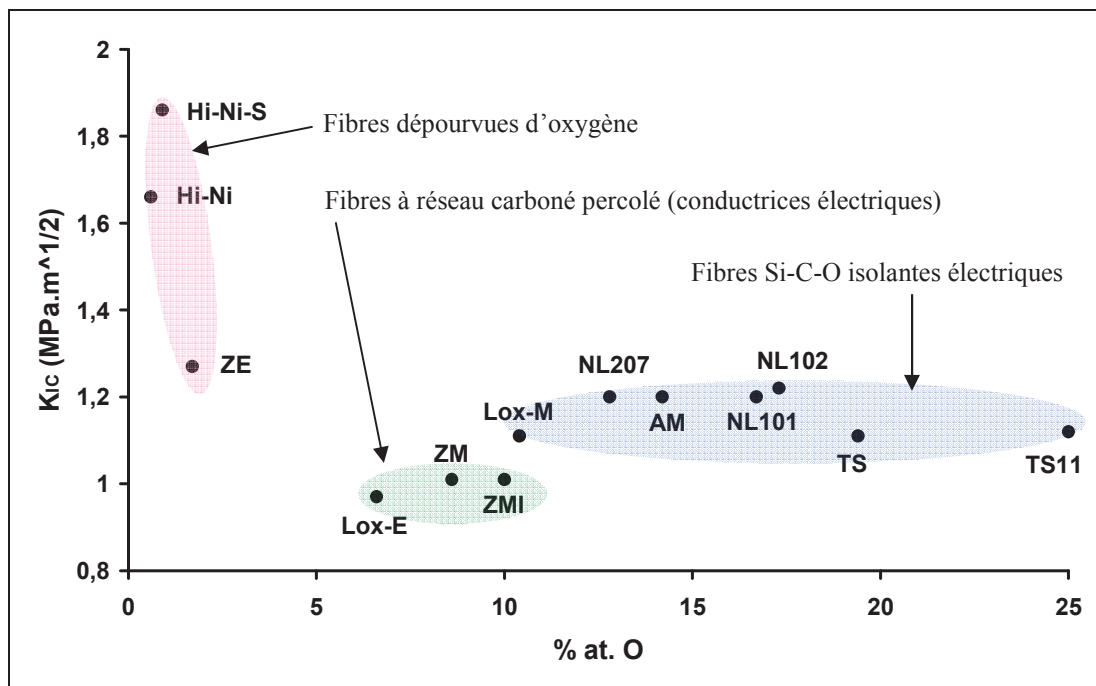


Figure A2-9 : Evolution de la ténacité en fonction du taux d'oxygène des fibres.

Annexe 3. : Propriétés mécaniques des fils (multifilamentaires)

Lors d'un essai de traction monotone sur un fil, des ruptures aléatoires de fibres se produisent sans entraîner la ruine, le comportement à la rupture est dit « contrôlé ». A partir de ce type d'essais et en considérant la charge uniformément répartie entre les N fibres du fil [Dan45], il est possible de caractériser les fibres les plus faibles d'une population en comptant plusieurs centaines, d'où une dispersion plus resserrée [Cal98]. La méthode d'exploitation de ce type d'essais a été décrite par N. Lissart [Lis94] et est détaillée par une norme européenne [ENV 1007-5].

L'objectif de ce travail est d'avoir une meilleure appréhension du comportement mécanique à l'ambiante des fils testés en fatigue statique. Les essais de traction ont pour cela été menés dans des conditions identiques à celles de la fatigue statique, à l'exception près de la température qui est celle ambiante dans ce cas. Les fils sont collés dans des tubes alumine à l'aide d'une colle structurale à base d'aluminophosphate. Une fixation « rotulée » est utilisée pour lier l'appareil de traction aux mors en alumine. Cette fixation est utilisée pour que les mors s'alignent avec le fil, parfois décentré dans le tube. Une fixation plus conventionnelle entraînerait des efforts de flexion à la limite de la colle (très rigide) et diminuerait drastiquement, au lieu d'augmenter, les contraintes à rupture aux faibles longueurs de jauge. Cependant, la fixation rotule se réaligne progressivement au cours de l'essai et entraîne une surestimation du déplacement et de la déformation du fil. Il existe en réalité un déplacement initial venant de l'installation des essais. Cette valeur dépend de la force qui a été appliquée au fil, elle est déterminée dans le domaine linéaire à partir d'une boucle de charge-décharge (Figures A3-1 et A3-2a).

Un minimum de 30 essais de traction sont réalisés avec une longueur de jauge de 25 mm, afin d'intégrer un aspect statistique aux résultats. Ce nombre d'essais est issu de l'estimation de l'incertitude en fonction de l'échantillonnage, présentée en Annexe A-1 et appliquée à une série de 100 tractions sur fils TS. 6 essais supplémentaires sont réalisés sur des fils de 60 et 100 mm, afin de déterminer la complaisance machine. Dans un souci de reproductibilité une seule machine de traction a été utilisée pour l'ensemble de cette étude. De plus, les 36 essais à réaliser sur un type de fil sont effectués en série, de sorte que la configuration appareil reste identique. Une campagne regroupe plusieurs séries d'essais, seulement trois campagnes ont été réalisées durant ces travaux, chacune regroupant plus d'une centaine d'essais.

A une longueur de jauge de 25 mm, les fils présentent généralement une rupture brutale (fragile et non contrôlée) (Figure A3-1.a). Dans ces conditions, il est difficile d'extraire la loi statistique des contraintes à rupture monofilamentaires [Lis94]. La démarche adoptée par W. Gauthier est d'utiliser les paramètres statistiques extraits de fils de 50 mm pour interpréter des essais de fatigue statique à 25 mm. Dans ce travail, nous nous sommes attachés à garder une longueur de 25 mm pour toutes les exploitations. C'est pourquoi les paramètres statistiques de Weibull ont été déterminés à l'échelle monofilamentaire décrit dans l'annexe précédente, et non sur fils. Ce type de travail est plus laborieux mais apporte d'autres informations utiles (A_m , K_{IC} ...).

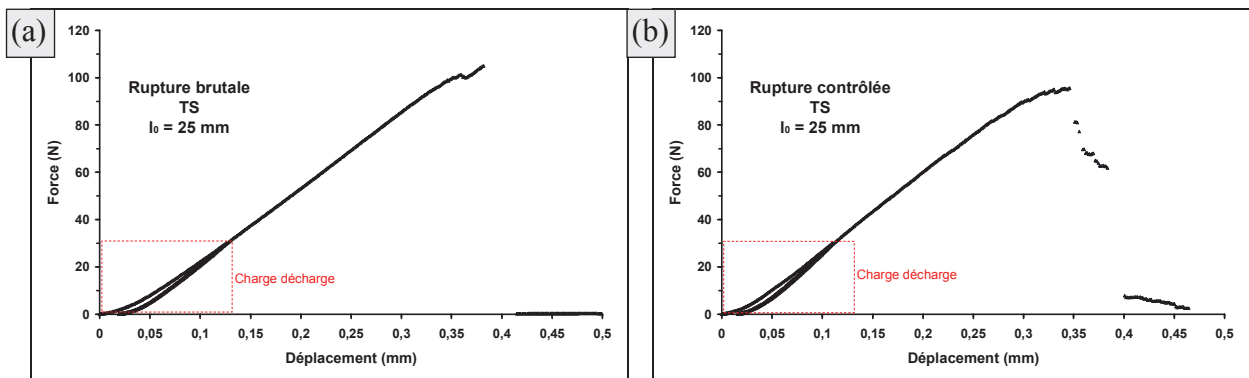


Figure A3-1 : Courbes de traction monotone de fil TS (1600 fibres / fil) présentant une rupture brutale (a) ou contrôlée (b).

Les essais de traction suivent le cycle suivant : 0-30-0 N-rupture ou 0-15-0 N-rupture pour les fils les plus faibles. Ces forces (30 ou 15 N) appartiennent au domaine linéaire : aucune fibre du fil n'a rompu. Deux pentes sont ainsi identifiées, la première à une force inférieure à 30 N ou 15 N (pente du début de la seconde charge) traduit le comportement intrinsèque du fil (elle ne varie pas selon le nombre de cycles), la seconde, plus faible, à une force supérieure à 30 N intègre en plus l'alignement de la fixation (Figure A3-2). Il s'ensuit certaines précautions dans l'exploitation de ces courbes :

- la première pente (P1) est utilisée pour déterminer les propriétés initiales du fil (module de Young, γ)
- la seconde pente (P2) sert à déterminer les propriétés à rupture du fil (σ_r , ϵ_r , α_c)

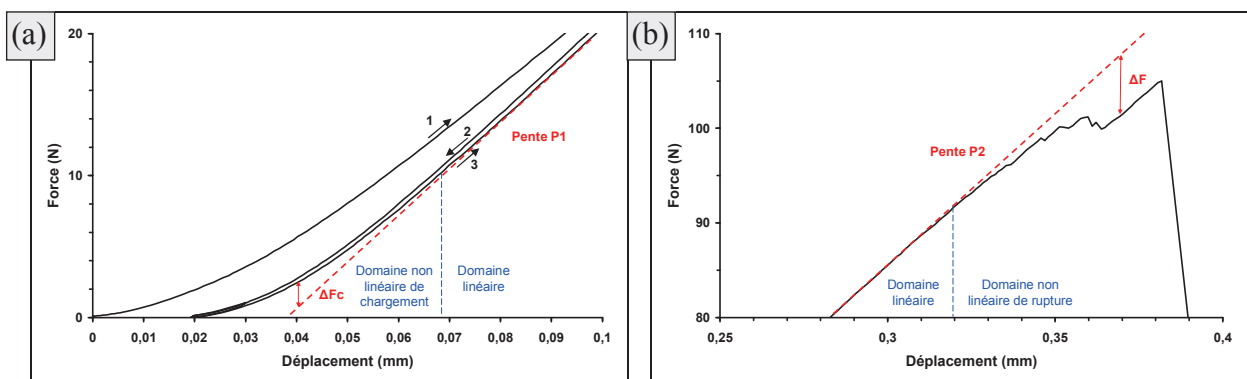


Figure A3-2 : Zoom sur le chargement (a) et la rupture (b) d'un fil (Figure A3-1.a).

Domaine linéaire de traction

A partir de la pente de la courbe de comportement entre 0 et 30 N (P1), il est possible d'estimer le module de Young du fil (Equation A3-1).

$$E_{fil} = \frac{l_0}{(C_t - C_s)A_0} \quad \text{ou} \quad E_{fil} = \frac{l_0}{\left(\frac{1}{P1} - C_s\right)A_0} \quad \text{eq. A3-1}$$

avec E le module de Young (MPa) d'un fil de longueur de jauge l_0 (25 mm) et de section A_0 (mm²) calculée à partir de la masse d'un fil (m_0) de longueur L_0 (mm) et de masse volumique ρ (g.mm⁻³) (Equation A3-2). C_s est la complaisance système (N.mm⁻¹), P1 la pente entre 0 et 30 N (N.mm⁻¹) et C_t la complaisance totale (N.mm⁻¹).

$$A_0 = \frac{m_0}{L_0\rho} \quad \text{eq. A3-2}$$

La complaisance système correspond à l'ordonnée à l'origine de la complaisance totale en fonction de l_0/A_0 . Elle permet de retrancher la déformation du système de traction (colle structurale, talons, fixation, machine) pour calculer la déformation réelle du fil.

Le module de Young du fil apparaît inférieur à celui des fibres. Ceci s'explique par une surestimation de la section du fil, ce qui se traduit par la charge d'une partie seulement des fibres. Le paramètre γ (Equation A3-3) correspond à la proportion des fibres non chargées ; elle peut atteindre 30 % sur certains fils, ce qui n'est pas négligeable. Il s'ensuit une sous estimation de la contrainte réellement appliquée au fil. Dans la littérature, ceci est attribué à une proportion de fibres initialement rompues, ce que ne révèlent pas les observations macroscopiques. Il s'agit plus probablement de fibres distendues, mal arrangées, au sein du fil. Deux origines peuvent être trouvées à cette proportion (γ) :

- origine fabricant : fibres rompues par filage ou tissage, mauvais alignement
- origine manipulateur : mauvaise préparation du fil ou mauvais collage.

$$\gamma = 1 - \frac{E_{fil}}{E_{fibre}} \quad \text{eq. A3-3}$$

Ce taux de fibres non chargées a un impact directe sur les essais de fatigue statique, c'est pourquoi un intérêt tout particulier lui a été porté dans ces travaux. Pour le calculer, l'incertitude sur le module de Young des fibres et des fils doit être minimale, d'où la nécessité de réaliser un grand nombre d'essais sur monofilaments ou sur mèche pour caractériser la durée de vie des fils.

Chargement du fil, exploitation de la non linéarité

Pour les faibles déformations (0-10 N), l'enregistrement n'est pas linéaire et traduit un phénomène de chargement progressif des fibres au sein du fil. N. Lissart néglige ce phénomène qui implique pourtant une surtension sur certaines fibres et une sous-tension sur certaines autres [Pho72] [Moe85] [Lis94]. Au-delà de ce domaine de chargement, le comportement est parfaitement linéaire : l'ensemble des $N(1-\gamma)$ fibres sont chargées et testées, mais la distribution des efforts au sein du fil demeure et ne peut, en toute rigueur, être négligée, surtout quand il s'agit d'interpréter l'endommagement des fibres, fortement dépendant de la contrainte appliquée.

Il est possible, à partir du régime non linéaire au chargement, d'estimer simplement la distribution des contraintes appliquées aux fibres d'un fil. Cette méthode a été mise en place durant ces travaux et n'a été appliquée qu'à certains essais pour valider son potentiel. La démarche appliquée se résume de la manière suivante : l'enregistrement est décomposé en unités de déplacement (ou de temps). A chaque instant, la proportion de fibres chargées (δ) est estimée et augmente, jusqu'à atteindre 100 % lorsque toutes les $N(1-\gamma)$ fibres sont chargées. (Equation A3-4). L'incrément de déplacement est alors appliqué aux $N(1-\gamma)(1-\delta_{(t)})$ fibres sous tension. En considérant un module de Young global, ceci se traduit par un incrément de contrainte sur le groupe de fibres chargées à l'instant t .

$$\delta_{(t)} = 1 - \frac{\Delta F_{c(t)}}{F_{(t)} + \Delta F_{(t)}} \quad \text{eq. A3-4}$$

avec $\Delta F_{c(t)}$ l'écart entre la force appliquée ($F_{(t)}$) et la force théorique d'après la droite de pente P1 (Figure A3-2.a).

Par exemple, au temps t , 20 fibres sont chargées. A $t + \Delta t$, 10 nouvelles fibres sont chargées à leur tour. L'instant suivant ($t + 2 \Delta t$), 5 autres fibres sont chargées. A cet instant ($t + 2 \Delta t$) les 20 fibres d'origine ont une déformation de $\varepsilon + \Delta\varepsilon$, les 10 suivantes ont une déformation $\Delta\varepsilon$ et les 5 dernières ne sont pas encore déformées. En considérant un module de Young constant, ces déformations correspondent à des contraintes connues. Sur cet exemple, les 20 premières fibres seront plus chargées que les 10 suivantes, elles-mêmes plus chargées que les 5 dernières. L'écart de contrainte appliqué entre ces trois groupes demeure constant jusqu'à la rupture : la distribution des contraintes est identique à 30 ou à 100 N, pour peu que toutes les fibres soient chargées et qu'aucune n'ait encore rompue. Une loi normale est utilisée pour représenter la dispersion des contraintes appliquées.

Le résultat montre que la distribution des fils varie d'un fil à un autre (Figure A3-3.a). Pour une contrainte appliquée au fil de 1000 MPa, certaines fibres supportent jusqu'à 1500 MPa (Figure A3-3.b). Un tel écart peut avoir une grande influence sur la durée de vie des fils en fatigue statique puisque se sont les fibres faibles et surchargées qui pilotent la rupture (la fibre la plus critique ne sera pas nécessairement la première à rompre si elle est moins chargée). La distribution normale indique que certaines fibres ne sont pas encore chargées à 30 N (asymétrie de la distribution aux faibles contraintes) ce qui n'est pas observé expérimentalement et traduit simplement la mauvaise représentativité de la distribution normale (surestimation de l'écart type utilisé).

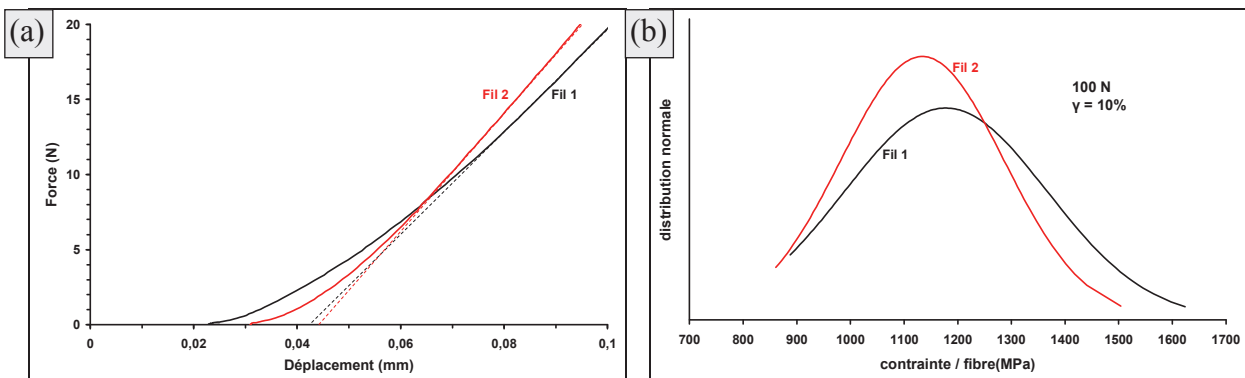


Figure A3-3 : Distribution des contraintes appliquées aux fibres au sein d'un fil

Rupture du fil, exploitation de la non linéarité

Au cours du chargement, des fibres rompent successivement. La proportion de fibres rompues ($\alpha_{(t)}$) durant l'essai est visible sur l'enregistrement par l'écart entre les comportements linéaire (pente P2) et non linéaire de rupture (Figure A3-2.b et Equation A3-5). A la rupture, leur effort est instantanément réparti sur les fibres survivantes [Cal98] qui peuvent soit le supporter, soit rompre à leur tour. Il existe ainsi un taux critique de fibres rompues (α_c) à partir duquel les fibres survivantes ne peuvent plus supporter la recharge, une rupture en cascade se produit et conduit à la ruine du fil. Ce taux (α_c) correspond à la valeur de α à l'instant du chargement maximal (Equation A3-5).

$$\alpha_{(t)} = \frac{\Delta F_{(t)}}{F_{(t)} + \Delta F_{(t)}} \quad \text{et} \quad \alpha_c = \frac{\Delta F_{(t)}}{\max F_{(t)} + \Delta F_{(t)}} \quad \text{eq. A3-5}$$

La valeur de α_c n'excède généralement pas les 10 %, ce qui signifie que la rupture d'une cinquantaine de fibres au sein d'un fil entraîne sa rupture. Ce taux décroît lorsque des pontages interfibres se créent, d'où certaines difficultés dans l'utilisation du modèle développé de prédiction de la durée de vie (Equation A4-6). La contrainte à rupture du fil est évaluée au point de chargement maximal par deux méthodes :

- en prenant la moyenne des γ et α_c : $\sigma_{\bar{\gamma}\bar{\alpha}_c} = \frac{F}{A_0(1-\bar{\alpha}_c)(1-\bar{\gamma})}$
- en prenant uniquement la moyenne des γ : $\sigma_{\bar{\gamma}} = \frac{F}{A_0(1-\bar{\gamma})}$

Annexe 4. : Modèle de prédiction de la durée de vie

La fissuration sous-critique d'une fibre correspond à une croissance lente d'une fissure surfacique préexistante (de taille C_j) jusqu'à atteindre une taille critique (a_c). La vitesse de la fissuration (v) est empiriquement proportionnelle au facteur d'intensité de contrainte (K_I) élevé à une puissance n . La durée de vie d'une fibre se résume ainsi à l'intégrale reflétant la croissance du défaut depuis sa taille initiale jusqu'à sa taille critique (Equation A4-1).

$$v = \frac{da}{dt} = A_1 K_I^n \quad \text{soit} \quad t = \int_{C_j}^{a_c} \frac{da}{A_1 K_I^n} \quad \text{eq. A4-1}$$

A l'échelle du fil, la ruine se produit lorsque les fibres survivantes ne supportent plus la recharge (Annexe A-3). La durée de vie du fil est, sur ce principe, rapportée à celle de la fibre critique de rang (α_c), soit $a_c = a_{ac}$ et $C_j = C_{jac}$. a_{ac} et C_{jac} sont calculées d'après la relation de Griffith (Equation A4-2). L'hypothèse d'un chargement uniforme et l'absence de contacts interfibres est ici implicite, bien que critiquable.

$$a_{\alpha_c} = \frac{K_{IC}^2}{\sigma_{app(\alpha_c)}^2 Y^2} \quad \text{et} \quad C_{j\alpha_c} = \frac{K_{IC}^2}{\sigma_{r(\alpha_c)}^2 Y^2} \quad \text{eq. A4-2}$$

avec $\sigma_{app(\alpha_c)}$ la contrainte appliquée à la fibre de rang α_c , $\sigma_{r(\alpha_c)}$ sa contrainte à rupture (MPa), K_{IC} la ténacité (MPa.m^{1/2}) et Y le facteur de forme $\left(Y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right)$. Ces deux dernières grandeurs sont considérées constantes, ce qui semble incorrecte au regard de certains résultats (cf. III-2.a).

L'intégration de l'équation A4-1 donne la relation A4-3 qui, associée à l'équation A4-2, forme la relation A4-4. De nombreux auteurs négligent la taille du défaut initial, ce qui revient à ignorer le terme $\sigma_{app(\alpha_c)}$ [Dav73] [Eva75a] [Dor80] [Jak81] [Ses82] [Fet85].

$$t = \frac{1}{A_1 \sigma^n Y^n} \frac{2}{2-n} \left[C_{j\alpha_c}^{\frac{2-n}{2}} - a_{c\alpha_c}^{\frac{2-n}{2}} \right] \quad \text{eq. A4-3}$$

$$t = \frac{2K_{IC}^{2-n}}{(n-2)A_1 Y^2 \sigma^n} \left[\sigma_{r(\alpha_c)}^{n-2} - \sigma_{app\alpha_c}^{n-2} \right] \quad \text{eq. A4-4}$$

La contrainte à rupture de la fibre de rang α_c est issue de la statistique de Weibull (Equation A4-5), qui une fois intégré à l'équation A4-4 donne l'équation A4-6 [Gau06]. A noter que pour ces travaux, le rapport V/V_0 a été considéré égal à 1, ce qui simplifie l'équation A4-6, simplification reprise au chapitre III (eq. III-6). Pour reprendre une remarque faite à l'annexe précédente, du fait de la distribution des contraintes appliquées aux fibres au sein du fil et des pontages interfibres, il est peu probable que la fibre de rang α_c soit réellement la fibre critique en fatigue statique.

$$\sigma_{r(\alpha_c)} = \left[\ln\left(\frac{1}{1-\alpha_c}\right) \right]^{\frac{1}{m}} \sigma_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{1}{m}} \quad \text{eq. A4-5}$$

$$t = \frac{2K_{IC}^{2-n}}{(n-2)A_1Y^2\sigma^n} \left[\left[\ln\left(\frac{1}{1-\alpha_c}\right) \right]^{\frac{n-2}{m}} \sigma_0^{n-2} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{n-2}{m}} - \sigma_{app\alpha_c}^{n-2} \right] \quad \text{eq. A4-6}$$

Deux paramètres doivent être déterminés à partir des résultats expérimentaux :

- n calculé avec le modèle empirique ($t = A\sigma^{-n}$)
- A_1 calculé en faisant tendre la contrainte appliquée au fil vers 0 (la taille de défaut à atteindre tend vers l'infini) (Equation A4-7).

$$A\sigma^n = t_{\sigma_{app\alpha_c} \rightarrow 0} = \frac{2K_{IC}^{2-n}}{(n-2)A_1Y^2\sigma^n} \left[\left[\ln\left(\frac{1}{1-\alpha_c}\right) \right]^{\frac{n-2}{m}} \sigma_0^{n-2} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{n-2}{m}} \right]$$

$$\Rightarrow A_1 = \frac{2K_{IC}^{2-n}}{(n-2)AY^2} \left[\left[\ln\left(\frac{1}{1-\alpha_c}\right) \right]^{\frac{n-2}{m}} \sigma_0^{n-2} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{n-2}{m}} \right] \quad \text{eq. A4-7}$$

A partir du modèle développé, il est enfin possible de calculer la vitesse de fissuration issue de l'équation A4-1 normalisée par K_{IC} (Equation A4-7), dans la première zone d'endommagement, en négligeant les zones II et III (cf. I-3).

$$v = v^* \left(\frac{K_I}{K_{IC}} \right)^n \quad \text{soit} \quad A_1 = \frac{v^*}{K_{IC}^n} \quad \text{eq. A4-7}$$

Connaissant n et K_{IC} ainsi que A_1 à une température donnée, la valeur de v^* se calcul simplement. Il est alors possible de tracer l'évolution de la vitesse de fissuration en fonction de K_I/K_{IC} (cf. III-1.d).

Annexe 5. : Propriétés mécaniques des fibres chlorées

A. Delcamp a montré qu'une transformation surfacique des fibres NL202 et ZMI par chloration conduit à une nette amélioration de leurs propriétés mécaniques [Del08] [Pla10]. Il s'ensuit une augmentation significative de la durée de vie de ces fils par diminution de la taille des défauts initiaux (Cj). Ce travail a ici été complété en étudiant les fibres Hi-Ni, Hi-Ni-S, TS, TS11 et Lox-M, toutes commercialisées, transformées en CDC sur différentes épaisseurs (50 nm - 2 μm). Pour chaque fil traité, 20 fibres sont extraites et tractées avec le CDC. Les faciès de ruptures sont strictement récupérés et observés afin d'en tirer :

- le diamètre du cœur non transformé de la fibre, utilisé pour calculer la contrainte à rupture
- le type de défaut ayant conduit à la rupture
- les constantes miroir.

A l'exception des fibres Hi-Ni et Hi-Ni-S, une nette augmentation des contraintes à rupture avec l'épaisseur du CDC est observée dès les premières centaines de nanomètres. La contrainte maximale atteinte et l'épaisseur du CDC optimale semblent dépendre du type de fibre : sur les TS et ZMI une contrainte à rupture proche de 4000 MPa est obtenue dès 300 nm tandis qu'il faut respectivement transformer les Lox-M et les TS 11 sur 800 et 1000 nm pour n'atteindre que 3500 MPa (Figure A5-1, Tableau A5-1). La contrainte à rupture des Hi-Ni n'augmente que pour des épaisseurs supérieures à 1,5 μm , tandis que celle des Hi-Ni-S chutent dramatiquement après chloration. Les propriétés mécaniques de chaque série sont regroupées au Tableau A5-1.

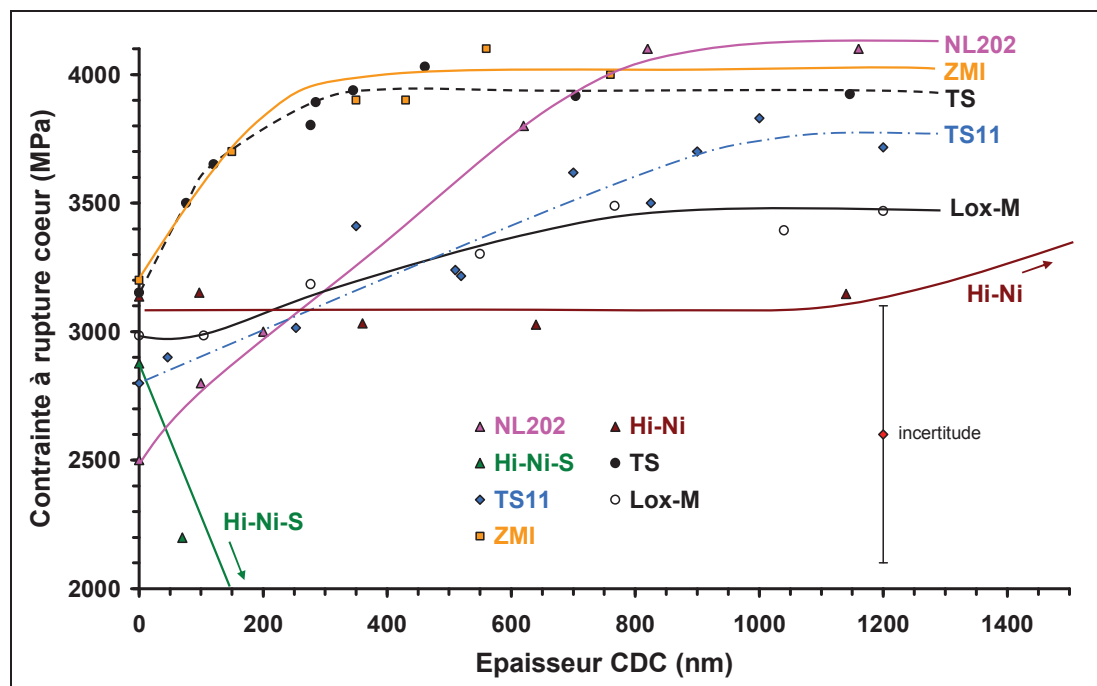


Figure A5-1 : Evolution de la contrainte à rupture du cœur non transformé des fibres en fonction de l'épaisseur du CDC (chaque point correspond à la moyenne sur une série de 20 essais de traction monotone).

Fibre	e CDC (nm)	Fibre + CDC		Fibre - CDC				Réf.
		σ_r (MPa)	E (GPa)	σ_r (MPa)	E (GPa)	m	σ_0 (MPa)	
NL202	0	-	-	2500	230	4,1	2500	[Del08]
	47	2500	230	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	
	100	2800	230	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	
	200	3000	220	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	
	620	3100	190	3800	230	9,1	4600	
	820	2800	170	4100	220	8,6	4600	
	1160	2300	13	4100	220	9,1	4600	
	2130	1500	80	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	
	2630	920	60	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	
	4000	310	30	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	
Hi-Ni	0	-	-	3100	300	9,8	3300	
	100	3100	300	3200	280	9,0	3200	
	360	2700	300	3000	340	5,5	3300	
	640	2200	220	3000	300	5,7	3300	
	1100	2200	200	3100	290	6,0	4100	
	2100	1500	130	3400	300	4,8	4700	
	3200	900	80	4100	330	6,0	4400	
Hi-Ni-S	0	-	-	2900	470	8,4	3100	
	70	2100	430	2200	480	4,0	2400	
	130	1800	420	1900	470	2,2	2400	
	210	1600	400	1800	470	1,8	2100	
	400	830	330	1200	480	3,3	1200	
TS	0	-	-	3200	180	5,9	3400	
	80	3500	170	3500	180	7,4	3800	
	120	3500	170	3900	180	9,9	2300	
	230	3500	160	3800	180	9,1	3900	
	280	3200	150	3900	180	9,9	4100	
	340	3200	150	3900	180	8,0	4200	
	460	2900	130	4000	180	10	4300	
	780	2200	100	3900	180	7,8	4000	
	1100	1700	80	3900	180	7,9	4200	
TS11	0	-	-	2800	180	4,8	3000	
	50	2800	160	2900	170	5,8	3100	
	250	2800	170	3000	180	6,3	2300	
	350	2900	160	3400	180	7,8	3600	
	520	2700	140	3200	170	5,2	3500	
	700	2600	120	3600	180	9,3	3800	
	820	2400	130	3500	180	9,1	3700	
	900	2500	120	3700	180	8,7	3900	
	1000	2000	100	3800	180	6,1	4100	
	1200	1700	90	3700	190	7,1	4000	
Lox-M	0	-	-	3000	200	4,6	3300	
	100	3000	190	3000	190	5,8	3300	
	280	2900	180	3200	190	5,2	3500	
	550	1500	150	3300	200	5,3	3600	
	1000	2100	120	3500	190	7,2	3700	
	1200	2100	120	3400	200	6,6	3700	
ZMI	0	-	-	3200	210	5,1	3400	[Del08]
	150	3600	210	3700	210	10,2	4200	
	350	3800	190	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	
	430	3400	180	3900	210	10,7	4600	
	560	3100	160	4100	210	11,8	4800	
	760	3000	150	4000	220	10	4600	
1100	2700	140	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.		

Tableau A5-1 : Propriétés mécaniques des fibres chlorées (séries de 20 essais).

Ces données montrent que le module de Young du cœur des fibres n'évolue pas selon l'épaisseur de surface éliminée, ce qui signifie que la composition chimique et la microstructure des fibres est constante sur les 2 premiers μm . En considérant le diamètre totale des fibres (avec le CDC) en revanche, ce module diminue ce qui se modélise par la loi des mélange en prenant un module du CDC négligeable par rapport à celui des fibres (de l'ordre d'une dizaine de GPa, Annexe A-6).

Le module de Weibull a tendance à augmenter avec l'épaisseur du CDC sur les fibres de première génération, ce qui s'interprète par une homogénéisation des tailles des défauts critiques. Au contraire, ce module chute sur les fibres Hi-Ni et Hi-Ni-S. Le nombre de fibres utilisées pour calculer ce module est, d'après l'Annexe A-1, insuffisant pour tirer de réelles conclusions. L'augmentation de la contrainte à rupture des fibres chlorée pourrait être modélisée à partir de l'équation de Weibull en considérant que les défauts sont aléatoirement positionnés dans le volume des fibres (Equation A5-1) :

$$m \cdot \ln\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_b}\right) = \ln\left(\frac{V_b}{V_c}\right) \Rightarrow \sigma_c = \sigma_b \left(\frac{\varnothing_b}{\varnothing_b - 2e_{\text{CDC}}}\right)^{\frac{2}{m}} \quad \text{eq. A5-1}$$

avec σ_b , V_b et σ_c , V_c les contraintes à rupture et les volumes des fibres brutes et de leur cœur non transformé respectivement, \varnothing_b le diamètre moyen des fibres brutes (14, 11 ou 8,5 μm) et m le module de Weibull.

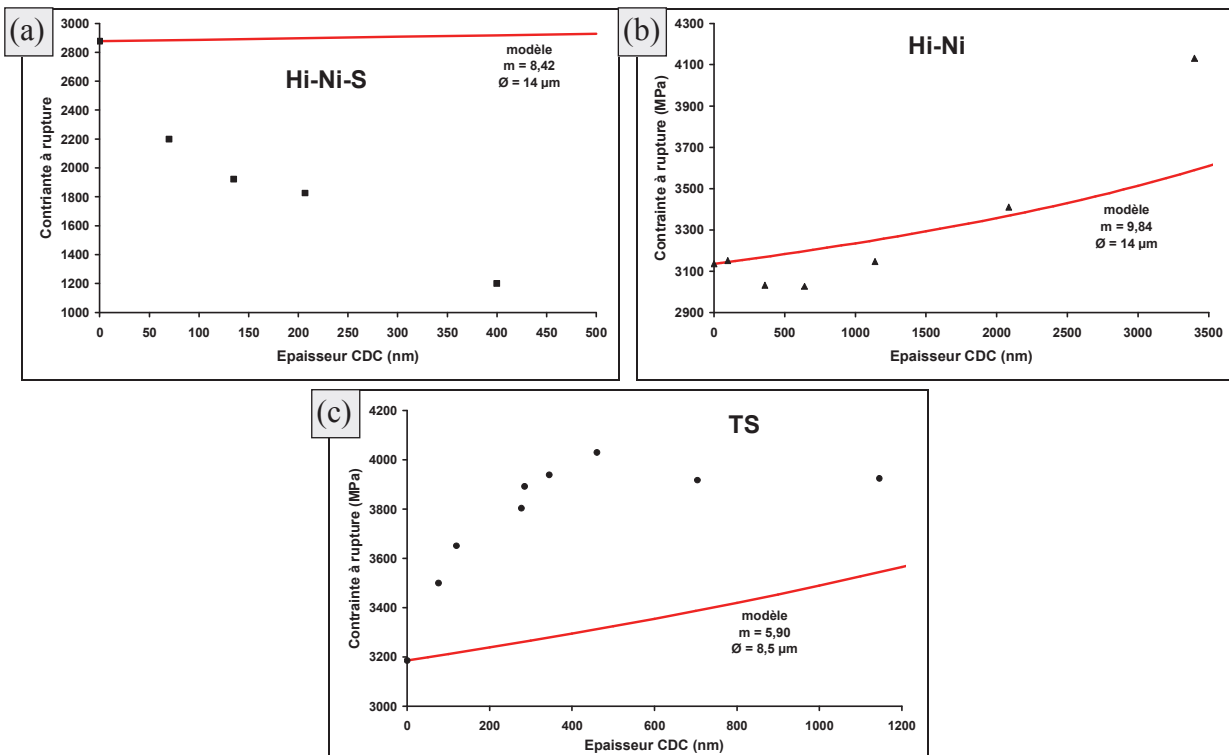


Figure A5-2 : Comparaison des contraintes à rupture expérimentales et théoriques des fibres Hi-Ni-S (a), Hi-Ni (b) et TS (c) chlorées.

Les contraintes à rupture calculées par ce modèle ne correspondent cependant pas aux résultats expérimentaux (Figure A5-2) ce qui traduit trois possibilités :

- apparition d'une nouvelle population de défauts critiques (Hi-Ni-S)
- pas d'évolution dans la population des défauts critiques (Hi-Ni)
- disparition d'une population de défauts critiques (NL202, TS, TS11, Lox-M et ZMI)

Ces résultats sont cohérents avec les observations fractographiques. En effet, aux épaisseurs étudiées et sur les fibres de première génération, les défauts s-a, s-b, s-c et s-d (Annexe A-2) ne sont plus observés. La population des défauts surfaciques de ces fibres est éliminée, probablement par émoussement (diminution drastique de la concentration de contrainte au front de fissure), ce qui explique que les contraintes à ruptures soient supérieures à la théorie (Figure A5-2.c). Les défauts de surface s-e (inhomogénéité de structure) sont en revanche présents lorsque l'épaisseur du CDC est inférieure à leur taille, qui excède généralement les 100 nm.

Les défauts internes ne sont bien entendu pas altérés par les modifications de surface. La contrainte à rupture des fibres Hi-Ni est pilotée à 98 % par des défauts internes (Annexe A-6), c'est pourquoi elle n'évolue pas sur les premières centaines de nanomètres puis, lorsque les défauts internes sont transformés et émoussés, augmente fortement.

Concernant les fibres Hi-Ni-S, une transformation préférentielle aux joints des grains de SiC explique la création de nouveaux défauts critiques et la diminution des contraintes à rupture. Lorsque l'épaisseur du CDC excède les 100 nm, ce phénomène s'amplifie sur de gros volumes ce qui montre que l'accès du chlore au sein des fibres est localement facilité (Figure A5-4). La transformation de ces fibres ne suit d'ailleurs pas une loi linéaire avec le temps : les joints de grains sont transformés dans tout le volume rapidement, le chlore a alors accès à toute la surface de chacun des grains.

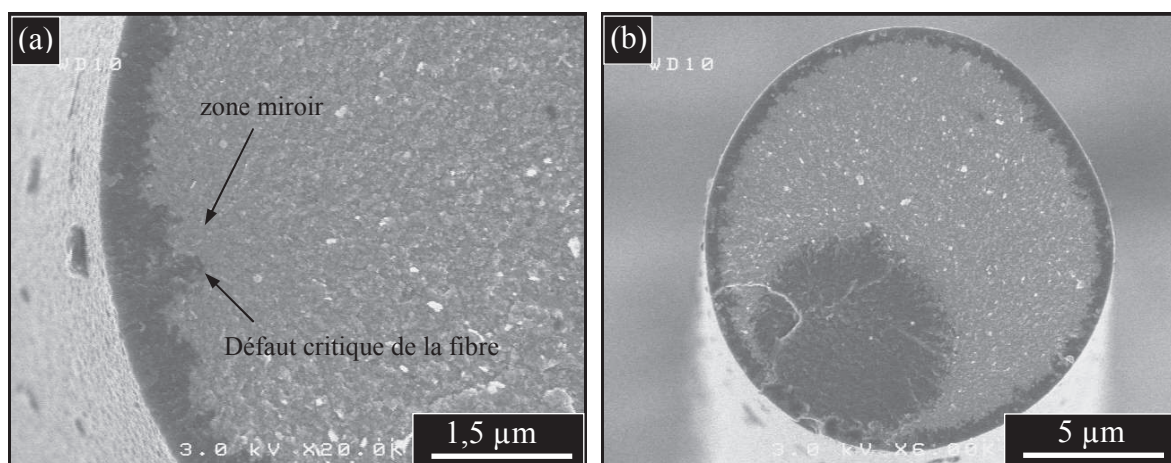


Figure 5-3 : Types de défauts critiques rencontrés sur les fibres Hi-Ni-S chlorées.

D'après les observations, deux nouveaux types de défauts sont répertoriés (Figure A5-4) :

- is-a porosité interne devenue surfacique
- is-b hétérogénéité d'attaque entraînée par une porosité interne.

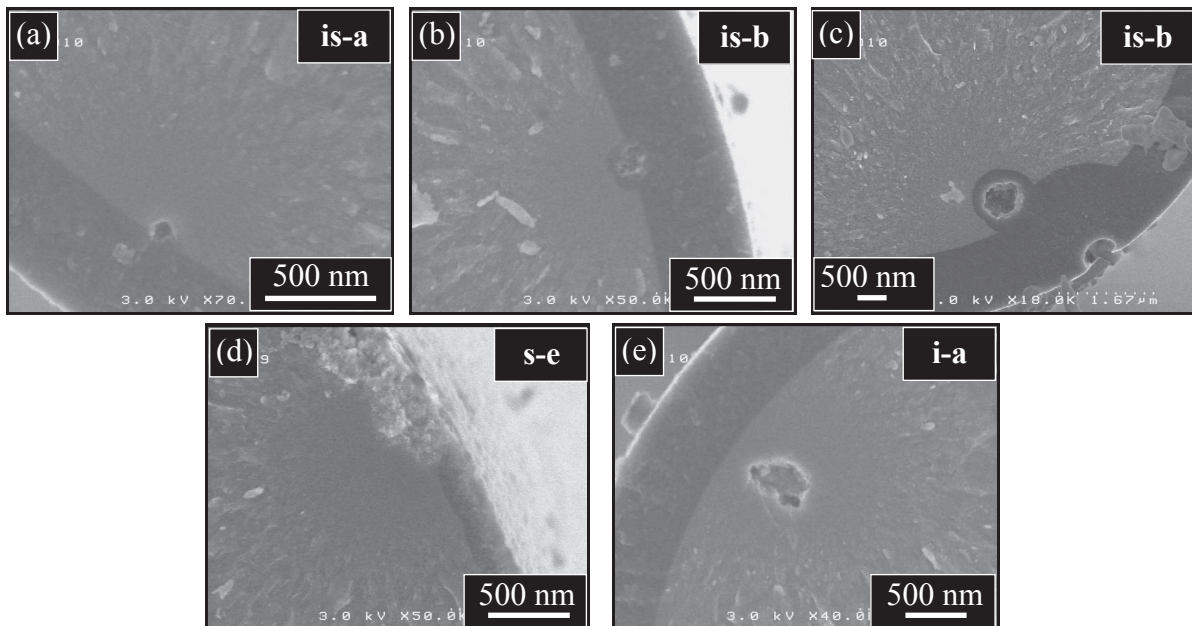


Figure A5-4 : Types de défauts critiques rencontrés sur les faciès de rupture de fibres partiellement chlorées.

Les défauts is-b correspondent en réalité à des défauts is-a plus matures (ayant subi une chloration plus longue) (Figure A5-4.b). Ils sont moins critiques que les is-a en raison de leur émoussement par la transformation. Ces observations révèlent donc que, mis à part les hétérogénéités de composition (s-e), les défauts critiques des fibres sont ou étaient tous internes aux fibres mais, pour la plupart, non critiques. Leur « ouverture » par élimination la surface augmente drastiquement leur criticité.

La contrainte à rupture maximale obtenue sur chacune des fibres pourrait révéler des différences dans la taille ou la géométrie des défauts internes (concentration des contraintes). L'épaisseur optimale, correspondant à l'obtention des contraintes à rupture maximales, pourrait quant à elle révéler les différences de positions des défauts internes dans les fibres. Les analyses fractographiques ne révèlent cependant pas d'évolution dans la proportion du type de défauts ou leur géométrie selon l'épaisseur de transformation. Une étude statistique, basée sur une centaine de faciès, serait ici nécessaire.

Les mesures des rayons miroir sont réalisées sur certaines séries de chaque fibre. Cette étude révèle que les constantes des miroirs de rupture (calculées à partir des contraintes à rupture du cœur des fibres) ne sont pas modifiées durant le traitement de chloration, ce qui a également été constaté avec la phosphatation. Les nouveaux défauts formés appartiennent donc à la même population que ceux des fibres brutes, mêmes s'ils ont une criticité plus faible, ce que révèle également la distribution de Weibull (Figure A5-5).

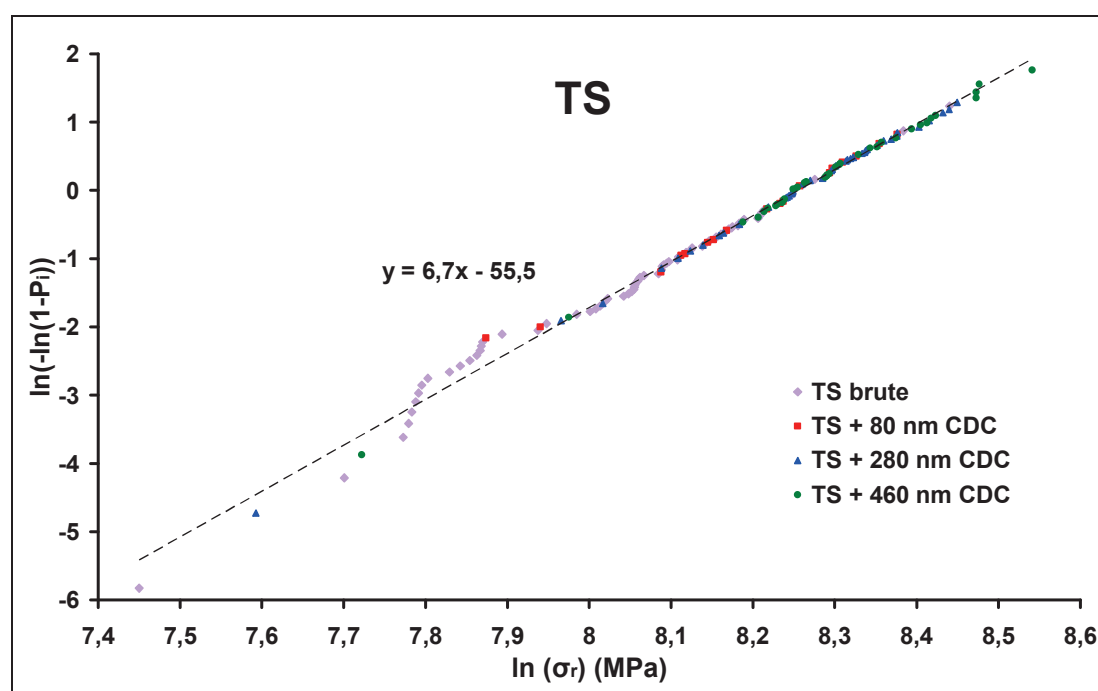


Figure A5-5 : Représentation de la distribution des contraintes à rupture des fibres TS brutes et chlorées selon une distribution de Weibull.

Ce résultat est en désaccord avec les observations d'A. Delcamp, qui calcule une constante miroir des fibres NL202 chlorées deux fois plus faible que sur les fibres brutes. Il convient toutefois de préciser que la représentation qu'il propose est affine et non linéaire. Cela qui signifie qu'implicitement, il identifie des surcontraintes de 80 et plus de 1500 MPa sur les fibres brutes et chlorées respectivement [Del08] sans les commenter.

Une augmentation de K_{IC} aurait été attendue dans le cas des défauts is-b en raison de leur émoussement. Cette évolution pourrait être compensée par une diminution du facteur de forme par exemple. La ténacité n'a cependant pas pu être mesurée directement, comme dans le cas des fibres brutes (Annexe A-2) en raison de l'absence de défauts d'entaille (s-b).

Annexe 6. : Propriétés mécaniques du CDC : un moyen de caractérisation du carbone libre des fibres

L'objectif de cette sixième annexe est d'étudier les propriétés mécaniques du CDC et de les corrélérer à son aire spécifique ou au réseau carboné des fibres. Des séries de 20 essais de traction monotone sur 11 fibres totalement transformées dans les mêmes conditions de chloration (2h à 850°C sans désorption) sont utilisées.

Les aires spécifiques équivalentes des CDC, calculées à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K (Figure A6-1) et de la méthode BET ne semblent pas corrélées à ces propriétés mécaniques (Tableau A6-1).

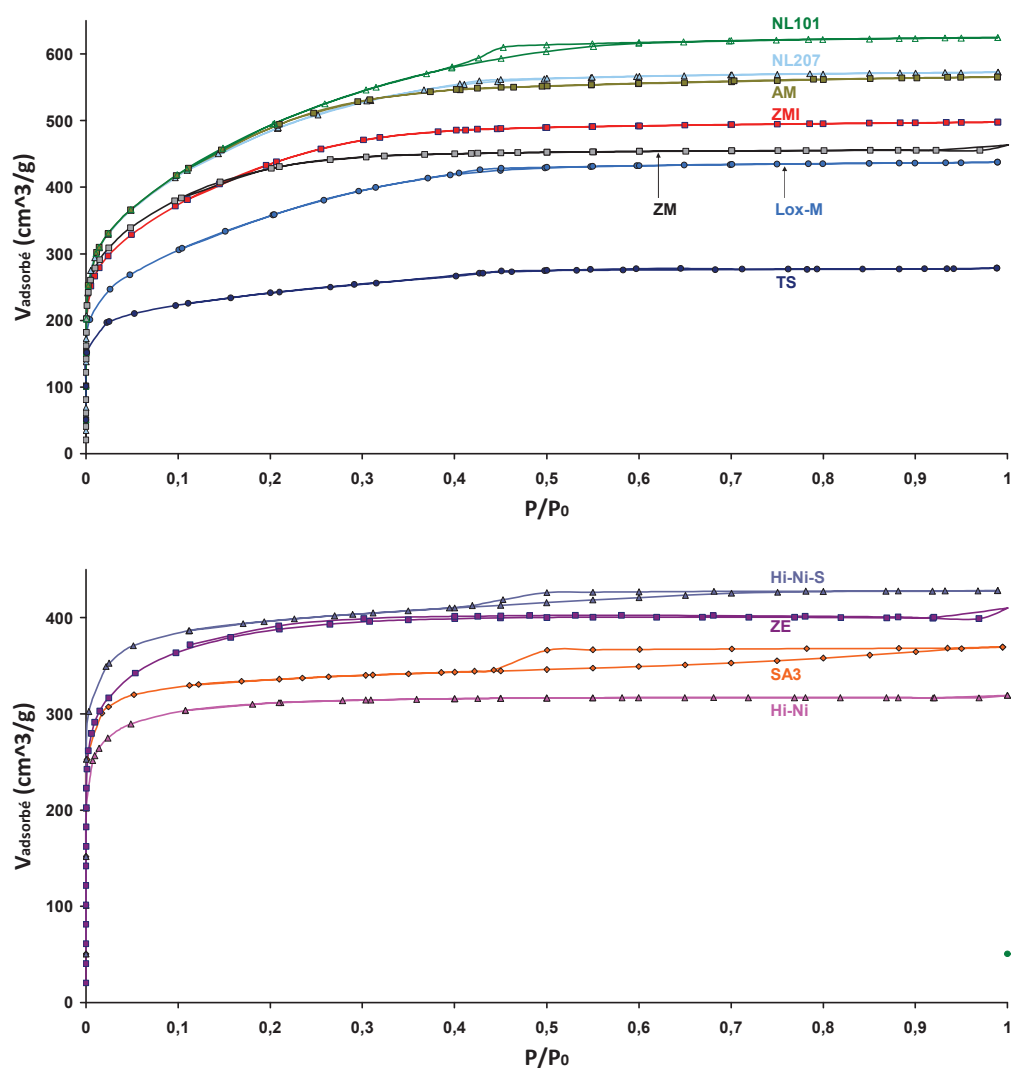


Figure A6-1 : Isothermes d'adsorption des fibres SiC transformées en CDC via traitement de chloration [Lac10].

Fibre	Fibre brute		Fibre totalement transformée en CDC			Calcul E (GPa)	Porosité CDC As eq. (m ² .g ⁻¹)
	% vol. C _{libre}	σ (S.m ⁻¹)	σ_r (Ma)	ε_r (%)	E (GPa)		
NL101	43,6	0,02	168	1,5	11	12	1780
NL207	39,2	0,006	130	1,5	11	11	1730
Hi-Ni	38,8	23	510	2,8	11	11	1185
Hi-Ni-S	15,0	0,14	370	2,5	16	3	1550
TS11	54,2	0,09	130	0,9	14	15	885
Lox-M	50,8	2,6	310	2,1	13	14	1280
ZMI	51,8	16	330	2,8	12	14	1570
ZM	54,7	47	480	3,0	16	15	1555
ZE	55,2	380	670	4,0	16	15	1410
AM	55,2	0,15	240	3,5	6,7	15	1730
SA3	15,2	80	420	2,4	16	4	1340

Tableau A6-1 : Propriétés mécaniques et physiques des fibres totalement transformées en CDC via un traitement de chloration.

En considérant que les propriétés mécaniques du SiC et du Si-C-O transformés en CDC sont négligeables par rapport à celles du carbone libre, demeurant intact quant à lui, deux exploitations peuvent être envisagées :

- relier la contrainte à rupture du CDC à l'organisation et la percolation du réseau carboné
- loi des mélanges sur le module de Young en prenant $E_{SiC-CDC}$ et $E_{Si-C-O-CDC}$ nuls.

La première exploitation se base sur la conductivité électrique des fibres brutes, qui permet de caractériser l'état de percolation et l'organisation du réseau de carbone libre [Cho98a]. Il paraît effectivement exister une relation exponentielle entre cette propriété et la contrainte à rupture des fibres (Figure A6-2) [Sar11]. La Hi-Ni-S ne semble pas alignée sur cette droite, ce qui pourrait s'expliquer par l'absence de percolation de son carbone libre (faible conductivité électrique), uniquement présent aux joints triples.

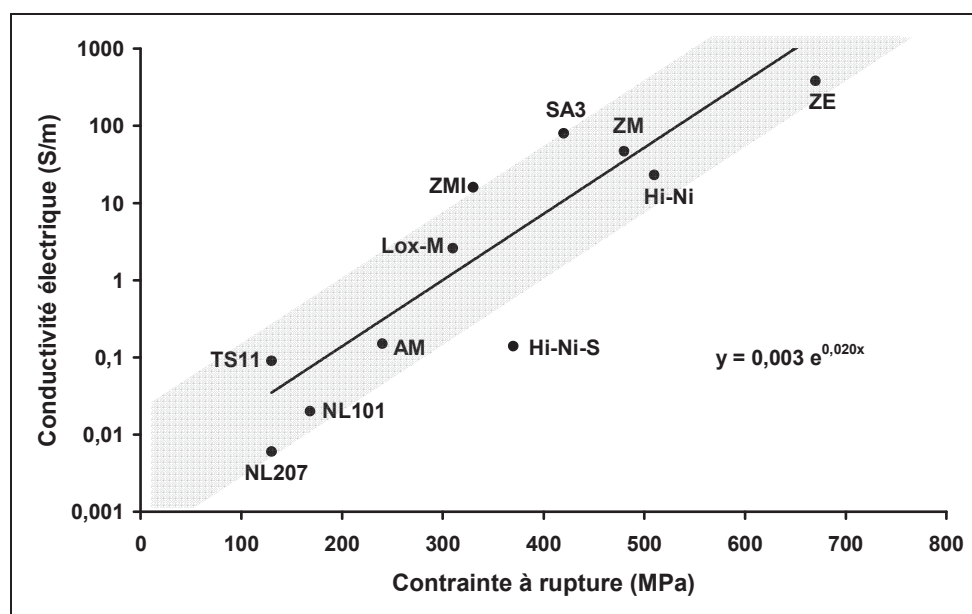


Figure A6-2 : Relation entre conductivité électrique des fibres brutes et contrainte à rupture de leur CDC [Sar11].

La seconde exploitation consiste à calculer le module de Young théorique des CDC en appliquant une loi des mélanges sur le seul réseau carboné à partir de sa proportion volumique. Le module de Young du carbone libre a été estimé précédemment à 28 GPa. Les modules ainsi estimés sur les fibres de première ou seconde génération sont proches voire égaux aux valeurs expérimentales à l'exception de la AM (Tableau A6-1). Cette méthode s'avère judicieuse.

En ce qui concerne les fibres Hi-Ni-S et SA3, ce calcul ne correspond pas aux valeurs mesurées. Cependant, ces fibres sont pyrolysées à très haute température, ce qui entraîne la graphitisation des USB et augmente significativement leur module de Young. Ce module est estimé à 90 GPa en considérant des USB aléatoirement disposées au sein des fibres et $E_{\text{plans}} = 150$ GPa et $E_{\text{hors plan}} = 30$ GPa. Dans ce cas, la loi des mélanges donne un module théorique égal à 14 GPa pour ces deux fibres, ce qui est à nouveau proche des valeurs expérimentales.

Il est donc possible, à partir de la composition des fibres et de leur conductivité électrique, d'estimer les propriétés mécaniques des CDC correspondants. Cette méthode offre la possibilité de caractériser directement le réseau carboné des fibres de manière indirecte, et ouvre de nouvelles perspectives d'exploitation des fibres.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [Abd77] A. I. A. Abdel-Latif, C. Bradt, R. E. Tressler, **Dynamics of fracture mirror boundary formation in glass**, International Journal of Fracture, vol. 13 [3], 1977, p. 349-359.
- [Ach93] A.G. Acheson, **Production of artificial crystalline carbonaceous materials**, US. Patent N° 492767, 1893.
- [Ale74] E. I. Alessandrini, D. R. Campbell, **Catalized crystallization in SiO₂ thin films**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 121 [8], 1974, p. 1115-1118
- [And56] J.N. Andersen, **Silicon Tetrachloride Manufacture**, U.S; Patent N° 2739041, 1956.
- [Aro05] A. Arones, M. Turco, G. Bagnasco, P. Pernice, M. Di Serio, N. J. Clayden, E. Marena, E. Fanelli, **Synthesis of high surface area phosphosilicate glasses by a modified sol-gel method**, Chemistry of Materials, vol. 17, 2005, p. 2081-2090.
- [Atk85] A. Atkinson, **Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature**, The American Physical Society, vol. 57 [2], 1985, p. 437-470.
- [Aud21] J. A. Audley, **Silica and the silicates**, Editors Baillièere, Tindall, London, 1921, 375 p..
- [Ave96] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, **Topics in phosphate chemistry**, Editors World Scientific, 1996.
- [Avi06] D. Avila-Brandé, N. A. Katcho, E. Urones-Garrote, A. Gomez-Herrero, A. R. Landa-Canovas, L. C. Otero-Diaz, **Nano-structured carbon obtained by chlorination of NbC**, Carbon, vol. 44, 2006, p. 753-761.
- [Bab84] O. E. Babkin, G. K. Ivakhnyuk, N. F. Fedorov, **Porous structure of carbon adsorbents from zirconium carbide**, Z. Prikladnoi Khimii, vol. 57, 1984, p. 504-508.

- [Bab10] F. Babonneau, N. Baccile, G. Laurent, J. Mauet, T. Azaïs, C. Gervais, C. Bonhomme, **Solid-state nuclear magnetic resonance : a valuable tool to explore organic-inorganic interfaces in silica-based hybrid materials**, Comptes Rendus Chimie, vol. 13, 2010, p. 58-68.
- [Bac06] N. Baccile, J. Maquet, F. Babonneau, **Etude par des expériences HETCOR ^1H - ^{29}Si des interfaces tensioactif/silice dans des matériaux mésostructurés à porosité ordonnée**, C. R. Chimie, vol. 9, 2006, p. 478-484.
- [Bak04] N. I. Baklanova, T. M. Zima, T. M. Naimushina, S. V. Kosheev, **The formation of refractory oxide coatings on Nicalon fiber by sol-gel process**, Journal of the European Ceramic Society, vol. 26, 2006, p. 1725-1736.
- [Bal75] A. A. Baldoin, **Phosphorus hermeticus, magnes luminaris**, G; Helmer, Franckfort, 1675.
- [Ban77] G. K. Bansal, **On fracture mirror formation in glass and polycrystalline ceramics**, Philosophical Magazine, vol. 35 [4], 1977, p. 935-944.
- [Ban98] N. P. Bansal, Y. L. Chan, **Chemical, mechanical and microstructural characterization of low-oxygen containing silicon carbide fibers with ceramic coatings**, Journal of Materials Science, vol. 33, 1998, p. 5277-5289.
- [Bar51] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, **The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms**, Journal American Chemical Society, vol. 73, 1951, p.373-380.
- [Bas87] S. Baskaran, H. L. Lee, D. P. H. Hasselman, **Role of crack size in the bi-modal static fatigue failure of a cordierite glass and glass-ceramic**, Journal of Materials Science, vol. 22, 1987, p. 871-876.
- [Bat10] N. Batische, K. Guérin, M. Dubois, A. Hamwi, L. Spinelle, E. Tomasella, **Fluorination of silicon carbide thin films using pure F_2 gas or XeF_2** , Thin Solid Films, vol. 518 [23], 2010 p. 6746-6751
- [Bat11] N. Batische, K. Guérin, M. Dubois, A. Hamwi, **The synthesis of microporous carbon by the fluorination of titanium carbide**, Carbon, vol. 49 [9], 2011, p. 2998-3009.

- [Bec10] P. Becker, F. Glenk, M. Kormann, N. Popovska, B. J. M. Etzold, **Chlorination of titanium carbide for the processing of nanoporous carbon: A kinetic study**, Chemical Engineering Journal vol. 159 [1-3], 2010, p. 236-241.
- [Ben06] A. Bentzen, **Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells**, PhD Thesis, University of Oslo, 2006.
- [Ber24] J. J. Berzelius, Annalen der Physik, vol. 1 [2] 1824, p. 169.
- [Ber81] B. Bergman, **On the probability of failure in the chain-of-bundles model**, Journal of Composites Materials, vol. 15, 1981, p. 92-98.
- [Ber84] B. Bergman, **On the estimation of the Weibull modulus**, Journal of Materials Science Letters, vol. 3, 1984, p. 689-692.
- [Ber98a] M. H. Berger, N. Hochet, A. R. Bunsell, **Microstructure and high temperature mechanical behavior of new polymer derived SiC based fibers**, Ceramic engineering and science proceedings, vol. 19 [3], 1998, p. 39-46.
- [Ber98b] S. Bertrand, **Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphase nanoséquencée (PyC/SiC)_n et (BN/SiC)_n**, Thèse de Doctorat, N0 d'Ordre 1927, Université Bordeaux I, 1998.
- [Bis70] G. Bissert, F. Liebau, **Die Kristallstruktur von monoklinem Siliziumphosphat SiP₂O₇·III: Eine Phase mit [SiO₆]-Oktaedern**, Acta Crystallographica, vol. B26, 1970, p. 233-240.
- [Bo00] L. Bo, S. Liya, L. Xiaozhen, W. Tianmin, K. Ishii, Y. Sasaki, Y. Kashiwaya, H. Takahashi T. Shibayama, **Structure and morphology transition of CePO₄ coatings on alumina fibers**, Journal of the Materials Science Letter, vol. 19, 2000, p. 343-347.
- [Boa06] E. E. Boakye, P. Mogilevsky, T. A. Parthasarathy, R. S. Hay, J. Welter, R. J. Kerans, **Monazite coatings on SiC fibers I: fiber strength and thermal stability**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 89 [11], 2006, p. 3475-3480.

- [Boc79] W. Bocker, H. Landfermann, H. Hausner, **Sintering of alpha silicon carbide with additions of aluminium**, Powder Metallurgy International, vol. 11 [2], 1979, p. 83-85.
- [Bod95] R. Bodet, X. Bourrat, J. Lamon, R. Naslain, **Tensile creep behaviour of a silicon carbide-based fibre with a low oxygen content**, Journal of Materials Science, vol. 30, 1995, p. 661-677.
- [Bod96] R. Bodet, J. Lamon, N. Jia, R. E. Tressler, **Microstructural stability and creep behavior of Si-O-C (Nicalon) fibers in carbon monoxide and argon environments**, Journal of Materials Science, vol. 30, 1995, p. 2241-2253.
- [Bon02] A. Bongiorno, A. Pasquarello, **Energetics of oxygen species in crystalline and amorphous SiO₂: a first -principles investigation**, Solid-State Electronics, vol. 46, 2002, p. 1873-1878.
- [Bon10] G. Bonnet, Y. S. Brou, J. L. Grousseau-Poussard, **Mecanisme d'action d'un traitement à l'acide phosphorique sur le comportement en oxydation à haute température de TiAl**, Matériaux 2010.
- [Bou91] E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege, P. V. Huong, J. C. Sarthou, A. Delpuech, C. Laffon, P. Lagarde, M. Monthieux, A. Oberlin, **Conversion mechanisms of a polycarbosilane precursor into an SiC-based ceramic material**, Journal of Materials Science, vol. 26, 1991, p. 1333-1345.
- [Bou02] X. Bourrat, A. Fillon, R. Naslain, G. Chollon, M. Brendlé, **Regenerative laminar pyrocarbon**, Carbon, vol. 40, 2002, p. 2931-2945.
- [Boy05] M. Boyer, **Oxydation /corrosion de composites à matrice céramique dans des atmosphères de type aéronautique**, Rapport de Stage Ingénieur ENSCF interne au LCTS, 2005.
- [Box05] G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, **Statistics for experimenters**, John Wiley New York, 2005.
- [Bri09] M. Brisebourg, **Etude de la réactivité des matériaux SiOC à haute température**, Rapport de Stage Ingénieur, LCTS, 2009.

-
- [Bro88] C. E. Bronnimann, R. C. Zeigler, G. E. Maciel, **Proton NMR study of dehydration of the silica gel surface**, Journal of the American Chemical Society, vol. 110 [7], 1988, p. 2023-2026.
- [Bro00] R. K. Brow, **Review: the structure of simple phosphate glasses**, Journal of Non-Crystalline Solids, vols. 263-264, 2000, p. 1-28.
- [Bro07] S. Y. Brou, R. Siab, G. Bonnet, J. L. Grosseau-Poussard, **On dipping of γ -TiAl in low-concentration phosphoric acid solution and consecutive oxidation resistance at 800°C**, Scripta Materialia, vol. 56, 2007, p. 517-520.
- [Bru38] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, **Adsorption of gases in multimolecular layers**, Journal of the American Chemical Society, vol. 60, 1938, p. 309.
- [Bud01] G. A. Budnitskii, N. N. Machalaba, **Some research trends at the institute**, Fibre Chemistry, vol. 33 [2], 2001, p. 85-95.
- [Bun99] A. R. Bunsell, M. H. Berger, **Fine ceramic fibres**, CRC Press, 1999.
- [Bun00] A. R. Bunsell, M.-H. Berger, **Fine diameter ceramic fibres**, Journal of the European ceramic society, vol. 20, 2000, p. 2249-2260.
- [Bun02] A. R. Bunsell, **Fiber fracture**, M. Elices and J. Iorca, 2002, p. 75-87.
- [Bun05] A. R. Bunsell, J. Renard, **Fundamentals of fibre reinforced composite materials**, Taylor & Francis, 2005.
- [Bun06] A. R. Bunsell, A. Piant, **A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres**, Journal of Materials Science, vol. 41, 2006, p. 823-839.
- [Bur11] R. A. Burton, **Carbide-derived-carbon-based oxygen carriers**, US Patent N° 0151007, 2011
- [Cal98] V. Calard, **Approches statistiques - probabiliste du comportement mécaniques des composites à matrice céramique**, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, N° d'Ordre 1948, 1998.

-
- [Cal04] V. Calard, J. Lamon, **Failure of fiber bundles**, Composites Science and Technology, vol. 64, 2004, p. 701-710.
- [Cam06] Z. G. Cambaz, G. N. Yushin, Y. Gogotsi, **Formation of carbide-derived carbon on β -silicon carbide whiskers**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 89 [2], 2006, p. 509-514.
- [Cap00] M. A. Capano, R. Santhakumar, R. Venugopal, M. R. Melloch, J. A. Cooper, **Phosphorus implantation into 4H-silicon carbide**, Journal of the Electronic Materials, vol. 29 [2], 2000, p. 210-214.
- [Cap01] M. A. Capano, **A modified oxidation procedure for ion-implanted silicon carbide devices annealed at low temperature**, Applied Surface Science, vol. 184, 2001, p. 317-322.
- [Cas02] R. J. Castellone, G. S. Glaesemann, T. A. Hanson, **Relationship between mirror dimension and failure stress for optical fibers**, Proceedings of SPIE, vol. 4639, 2002, p. 11-20.
- [Cav09] J. C. Cavalier, I. Berdoyes, E. Bouillon, **Composites in aerospace industry**, Industrial Ceramics, vol. 29, 2009, p. 119-126.
- [Cha58] R. J. Charles, **Static fatigue of glass II**, Journal of applied physics, vol. 29 [11], 1958, p. 1554-1560
- [Cha62] R. J. Charles, W. B. Hillig, **The kinetics of glass failure by stress corrosion**, Symposium on Mechanical of Glass and Ways of Improving it, Union Scientifique du Verre, Charleroi, 1962, p. 511-527.
- [Cha85a] D. Y. C. Chan, R. G. Horn, **The drainage of thin liquid films between solid surfaces**, Journal of Chemical Physics, vol. 83 [10], 1985, p. 5311-5325.
- [Cha85b] I. N. Chakraborty, R. A. Condrate, **The vibrational spectra of glasses in the $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system with a 1:1 $\text{SiO}_2\text{:P}_2\text{O}_5$ mol ratio**, Physics and Chemistry of Glasses, vol. 26 [3], 1985, p. 6873.

- [Cha87] I; N. Chakraborty, R. A. Condrate, J. R. Ferraro, C. F. Chenuit, **The vibrational spectra and normal coordinate analyses of cubic and monoclinic SiP_2O_7** , Journal of Solid State Chemistry, vol. 68, 1987, p. 94-105.
- [Che03a] L. Chen, G. Behlau, Y. Gogotsi, M. J. McNallan, **Carbide derived carbon (CDC) coatings for Tyranno ZMI SiC fibers**, Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 24, 2003, p. 57-62.
- [Che03b] L. Chen, H. Ye, Y. Gogotsi, **Carbothermal synthesis of boron nitride coatings on silicon carbide**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 86 [11], 2003, p. 1830-1837.
- [Che04a] L. Chen, **Carbothermal synthesis of coatings on SiC fibers**, Thèse de Doctorat, University of Drexel, 2004.
- [Che04b] L. Chen, H. Ye, Y. Gogotsi, **Structure of nanocrystalline BN and BN/C coatings on SiC**, Proceedings of Nanostructured Materials and Nanotechnology, vol. 148, 2004, p. 109-119.
- [Che04c] L. Chen, Y. Gogotsi, **Carbothermal synthesis of Al-O-N coatings increasing strength of SiC fibers**, International Journal of Applied Ceramic Technology, vol. 1 [1], 2004, p. 68-75.
- [Che07] Z. Y. Chen, X. D. Li, J. Wang, W. F. Li, **Preparation of continuous Si-Fe-C-O functional ceramic fibers**, Transaction on Nonferrous Metals Society of China, vol. 17, 2007, p. 987-991.
- [Chm06] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, **Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer**, Science, vol. 313, 2006, p. 1760-1763.
- [Cho95] G. Chollon, **Fibres céramiques à base de carbure de silicium et à faible taux d'oxygène**, Thèse de Doctorat, N° d'ordre 1280, Université Bordeaux I, 1995.
- [Cho97a] G. Chollon, R. Pailler, R. Naslain, F. Laanani, M. Monthieux, P. Orly, **Thermal stability of a PCS-derived SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon)**, Journal of Materials Science, vol. 32, 1997, p. 327-347.

- [Cho97b] G. Chollon, M. Czerniak, R. Pailler, X. Bourrat, R. Naslain, J. P. Pillot, R. Cannet, **A model SiC-based fibre with a low oxygen content prepared from a polycarbosilane precursor**, Journal of Materials Science, vol. 32, 1997, p. 893-911.
- [Cho98a] G. Chollon, R. Pailler, R. Canet, P. Delhaes, **Correlation between microstructure and electrical properties of SiC-based fibres derived from organosilicon precursors**, Journal of the European Ceramic Society, vol. 18, 1998, p. 725-733.
- [Cho98b] S. R. Choi, J. A. Salem, N. N. Nemeth, **High-temperature slow crack growth of silicon carbide determined by constant-stress-rate and constant-stress testing**, Journal of Materials Science, vol. 33, 1998, p. 1325-1332.
- [Cho98c] S. R. Choi, J. P. Gyekenyesi, **Crack branching and fracture mirror data of glasses and advanced ceramics**, NASA, 206536, 1998, p. 1-19.
- [Cho00] G. Chollon, **Oxidation behaviour of ceramic fibres from the Si-C-N-O system and related sub systems**, Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, 2000, p. 1959-1974.
- [Cho05] S. R. Choi, N. N. Nemeth, J. P. Gyekenyesi, **Slow crack growth of brittle materials with exponential crack-velocity formulation – static fatigue**, Journal of Materials Science, vol. 40, 2005, p. 1647-1654.
- [Chr77] F. Christin, R. Naslain, P. Hagenmuller, J. J. Choury, **Pièce poreuse carbonée densifiée in-situ par dépôt chimique en phase vapeur de matériaux réfractaires autres que le carbone et procédé de fabrication**, Brevet 77/26979, 1977.
- [Chr79] F. Christin, **Les composites carbone-carbone-carbure de silicium : une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température**, Thèse de doctorat, N° d'ordre 641, Université Bordeaux I, 1979.
- [Chr01] S. C. Christiansen, D. Zhao, M. T. Janicke, C. C. Landry, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, **Molecular ordered inorganic frameworks in layered silicate surfactant mesophases**, Journal of the American Chemical Ceramic Society, vol. 123, 2001, p. 4519-4529.

-
- [Chr05] F. Christin, **A global approach to fiber and architectures and self-sealing matrices: from research to production**, International Journal of Applied Ceramic Technology, vol. 2 [2], 2005, p. 97-104.
- [Chu93] I. S. Chuang, D. R. Kinney, G. E. Maciel, **Interior hydroxyls of the silica gel system as studied by ^{29}Si CP-MAS NMR spectroscopy**, Journal of the American Chemical Society, vol. 115, p. 1993, p. 8695-8705.
- [Chu03] D. D. L. Chung, **Review Acid aluminium phosphate for the binding and coating of materials**. Journal of Materials Science vol. 38, 2003, p. 2785-2791.
- [Cic09] M. Ciccotti, **Stress corrosion mechanisms in silicate glasses**, Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 42, 2009, p. 1-18.
- [Cim07] V. Cimalla, J. Pezoldt, O. Ambacher, **Group III nitride and SiC based MEMS and NEMS: materials properties, technology and applications**, Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 40, 2007, p. 6386-6434.
- [Cla87] D. R. Clarke, K. T. Faber, **Fracture of ceramics and glasses**, Journal of Physics and Chemistry of solids, vol. 48 [11], 1987, p. 1115-1157.
- [Cof95] C. G. Cofer, J. Economy, **Oxidation and hydrolytic stability of boron nitride - a new approach to improving the oxidation resistance of carboneous structures**, Carbon, vol. 33, 1995, p. 389-395.
- [Col58] B. D. Coleman, **Statistics and time dependence of mechanical breakdown in fibers**, Journal of Applied Physics, vol. 29 [6], 1958, p. 968-983.
- [Con11] A. J. Connelly, K. P. Travis, R. J. Hand, N. C. Hyatt, **Composition-structure relationships in simplified nuclear waste glasses: 2. The effect of ZrO₂ additions**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 94 [1], 2011, p. 137-144.
- [Cor63a] R. L. Cormia, J. D. Mackenzie, D. Turnbull, **Kinetics of melting and crystallisation of phosphorus pentoxide**, Journal of Applied Physics, vol. 34 [8], 1963, p. 2239-2244.
- [Cor63b] R. L. Cormia, J. D. Mackenzie, D. Turnbull, **Viscous flow and melt allotropy of phosphorus pentoxide**, vol. 34 [8], 1963, 2245-2248.

- [Cor08] S. A. Correa, C. Radtke, G. V. Soares, I. J. Baumvol, C. Krug, F. C. Stedile, **Presence and resistance to wet etching of silicon oxycarbide at the SiO₂/SiC interface**, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 11 [9], 2008, H258-H261
- [Cos81] J. A. Costello, R. E. Tressler, **Oxidation kinetics of hot-pressed and sintered α -SiC**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64 [6], 327-331.
- [Cos85] J. A. Costello, R. E. Tressler, **Oxygen penetration into silicon carbide ceramics during oxidation**, *Ceramics International*, vol. 11 [2], 1985, p. 39-44.
- [Cos86] J. Costello, R. E. Tressler, **Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: I, in dry oxygen**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69 [9], 1986, p.674-681.
- [Dan45] H. E. Daniels, **The statistical theory of the strength of bundles of threads. I**, *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 138, p. 405-435, 1945.
- [Das05] R. K. Dash, G. Yushin, Y. Gogotsi, **Synthesis, structure and porosity analysis of Microporous and Mesoporous carbon derived from zirconium carbide**, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 86, 2006, p. 50-57.
- [Dav73] R. W. Davidge, J. R. McLaren, G. Tappin, **Strength-probability-time (SPT) relationships in ceramics**, *Journal of Materials Science*, vol. 8, 1973, p. 1699-1705.
- [Dav99] I. J. Davies, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hirokawa, **Fibre strength parameters measured in situ for ceramic matrix composites tested at elevated temperature in vacuum and air**, *Composites Science and Technology*, vol. 59 [6], 1999, p. 801-811.
- [Dav01] I. J. Davies, T. Ishikawa, **Estimation of the fracture toughness of Tyranno Si-Ti-C-O fibres from flaw size and "fracture mirror" data measured in situ a 3-D woven SiC/SiC composite**, *International Journal of Materials and Product Technology*, vol. 16 [1-3], 2001, p. 189-196.
- [Dav02] I. J. Davies, T. Ishikawa, **Mirror constant for Tyranno silicon-titanium-carbon-oxygen fibers measured in situ in a three-dimensional woven silicon carbide.silicon carbide composite**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85 [3], 2002, p. 691-693.

-
- [Dea65a] B. E. Deal, A. S. Grove, **General relationship for the thermal oxidation of silicon**, Journal of Physics, vol. 36 [12], 1965, p. 3770-3778.
- [Dea65b] B. E. Deal, M. Sklar, **Thermal oxidation of heavily doped silicon**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 112 [4], 1965, p. 430-435.
- [Del08] A. Delcamp, **Protection de fibres base SiC pour composites à matrice céramique**, thèse de doctorant, No d'ordre, Université de Bordeaux I, 2008.
- [Del10a] A. Delcamp, L. Maille, B. Rufino, S. Mazerat, R. Pailler, A. Guette, P. Weisbecker, H. Plaisantin, E. Philippe, S. Loison, **In-situ processing of carbon coating on the surface of SiC-based fibers**, Surface and Coatings Technology, vol. 205 [3], 2010, p. 703-709.
- [Del10b] A. Delcamp, L. Maille, S. Saint Martin, R. Pailler, A. Guette, **Al-O-N and Al-O-B-N thin films applied on Si-O-C fibers**, Composite Science and Technology, vol. 70 [4], 2010, p. 622-626.
- [Don01] S. M. Dong, G. Chollon, C. Labrugère, M. Lahaye, A. Guette, J. L. Bruneel, M. Couzi, R. Naslain, D. L. Jiang, **Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres**, Journal of Materials Science, vol. 36, 2001, p. 2371-2381.
- [Dor69] R. H. Doremus, **The diffusion of water in fused silica**, I Reactivity of Solids, Mitchell, DeVries, Roberts and Cannon, Edition Wiley, 1969, p. 667-673.
- [Dor76] R. H. Doremus, **Oxidation of silicon by water and oxygen and diffusion in fused silica**, The Journal of Physical Chemistry, vol. 80 [16] 1976, p. 1773-1775.
- [Dor80] R. H. Doremus, **Modification of the Hillig-Charles theory for static fatigue of glass**, Engineering Fracture Mechanics, vol. 13, 1980, p. 945-953.
- [Dor07] D. H. van Dorp, J. L. Weyher, J. J. Kelly, **Anodic etching of SiC in alkaline solutions**, Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 17, 2007, p. S50-S55.
- [Dro96] C. Droillard, J. Lamon, **Fracture toughness of 2D woven SiC/SiC CVI composites with multilayered interphases**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 79 [4], p. 849-858.

- [Dup87] R. Dupree, D. Holland, M. G. Mortuza, **Six-coordinated silicon in glasses**, Nature, vol. 328, 1987, p. 416-417.
- [Dup88] R. Dupree, D. Holland, M. G. Mortuza, **The role of small amounts of P₂O₅ in the structure of alkali disilicate glasses**, Physics and Chemistry of Glasses, vol. 29 [1], 1988, p. 18-21.
- [Dup89] R. Dupree, D. Holland, M. G. Mortuza, J. A. Collins, M. W. G. Lockyer, **Magic angle spinning NMR of alkali phospho-alumino-silicate glasses**, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 112, 1989, p. 111-119.
- [Dur95] A. Durif, **Crystal chemistry of condensed phosphates**, Springer-Verlag New York, 1995,
- [Eck89] A. J. Eckel, R. C. Bradt, **Strength distribution of reinforcing fibers in a Nicalon fiber/chemically vapor infiltrated silicon carbide matrix composites**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 72 [3], 1989, p. 455-458.
- [Eld68] J. M. Eldridge, P. Balk, **Formation of phosphosilicate glass films on silicon dioxide**, Transactions of the Metallurgical Society of Aime, vol. 242, 1968, p. 539-545.
- [Ell60] R. C. Ellis, **Silicon carbide: A High Temperature Semiconductor**, Editors O'Connor, J. Smiltens, Pergamon Press, New York, 1960, p. 420.
- [EIM11] J. El Morsli, **Etude de l'endommagement de fibre SiC en conditions d'oxydation statique**, Rapport de stage interne au LCTS, 2011
- [ENV 1007-4] European Prestandard, advanced technical ceramics - **Ceramic composites - Method of test for reinforcements - Part 4: determination of tensile properties of filament at ambient temperature**, ENV 1007-5, 1994.
- [ENV 1007-5] European Prestandard, advanced technical ceramics - **Ceramic composites - Method of test for reinforcements - Part 5: determination of distribution of tensile strength and of tensile strain to failure of filaments within a multifilament tow at ambient temperature**, ENV 1007-5, 1998.

- [Ers01] D. A. Ersoy, M. J. McNallan, Y. Gogotsi, **Carbon coatings produced by high temperature chlorination of silicon carbide ceramics**, *Mat Res Innovation*, vol. 5, 2001, p. 55-62.
- [Eto81] M. Eto, F. B. Growcock, **Effect of oxidizing environment on the strength and oxidation kinetics of HTGR graphites**, U. S. Nuclear energy, Brookhaven National Laboratory, 1981.
- [Eva75a] A. G. Evans, F. F. Lange, **Crack propagation and fracture in silicon carbide**, *Journal of Materials Science*, vol. 10, 1975, p. 1659-1664.
- [Eva75b] A. G. Evans, L. R. Russell, D. W. Richerson, **Slow crack growth in ceramic materials at elevated temperatures**, *Metallurgical Transaction*, vol. 6A, 1975, p. 707-715.
- [Far65] E. Farber, **History of phosphorus**, US National Museum, vol. 240, 1965, p. 177-200.
- [Far91a] F. Farges, G. Calas, **Structural analysis of radiation damage in zircon and thorine; an X-ray absorption spectroscopic study**, *The American mineralogist A.*, vol. 76 [1-2], 1991, p. 60-73.
- [Far91b] F. Farges, C. W. Ponader, G. E. Brown, **Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melts systems: I. Zirconium at trace levels**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 55, 1991, p. 1563-1574
- [Fau60] J. W. Faust, **Silicon carbide A High Temperature Semiconductor**, Editors O'Connor, J. Smiltens, Pergamon Press, New York, 1960, p. 403.
- [Fer00] A. C. Ferrari, J. Robertson, **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**, *Physical Review B*, vol. 61 [20], 2000, p. 14 095-14 107.
- [Fet85] T. Fett, D. Munz, **Determination of v-KI curves by a modified evaluation of lifetime measurements in static bending tests**, *Journal of the American Ceramics Society*, vol. 68 [8], 1985, p. C-213-215.
- [Fet97] T. Fett, D. Munz, K. Keller, G. Himsolt, **Subcritical crack growth in silicon carbide**, *Journal of Materials Science Letters*, vol. 16, 1997, p. 324-327.

- [Fil91] L. Filipuzzi, **Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique**, thèse de doctorant, n° d'ordre 593, Université Bordeaux I, 1991.
- [Fis05] J. G. Fisher, P. F. James, J. M. Parker, **Soda lime zirconia silicate glasses as prospective host for zirconia-containing radioactive wastes**, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 351, 2005, p. 623-631.
- [Fit74] E. Fitzer, R. Ebi, **Silicon Carbide**, R. C. Marshall, J. W. Faust, C. E. Ryan, University of South Carolina Press, 1974, p. 320-328.
- [Fle91a] J. R. Flemish, R. E. Tressler, **P_xO_y evaporation from SiP₂O₇ and its relationship to phosphosilicate glass films**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 138, no. 12, 1991, p. 3743-3747.
- [Fle91b] J. R. Flemish, R. E. Tressler, J. Ruzyllo, **Phosphorus doping of silicon using a solid planar diffusion source at reduced pressures**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 138, no. 1, 1991, p. 233-238.
- [Fle97] M. E. Fleet, S. Muthupari, M. Kasrai, S. Prabakar, **Sixfold coordinated Si in alkali and alkali-CaO silicophosphate glasses by Si K-edge XANES spectroscopy**, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 220, 1997, p. 85-92.
- [For00] P. Forio, **Comportement thermomécanique et durée de vie d'un composite SiC/SiC à matrice séquencée et autocicatrisante**, Thèse de Doctorat, N° d'Ordre 2171, Université Bordeaux I, 2000.
- [For04] P. Forio, F. Lavaire, J. Lamon, **Delayed failure at intermediate temperature (600°-700°C) in air in silicon carbide multifilament tows**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 87, 2004, p. 888-893.
- [Fri88] B. Frisch, W. R. Thielen R. Drumm, B. Münnich, **On the oxidation mechanisms of silicon carbide in the 300°C to 1300°C temperature range**, Ceramic forum international A., vol. 65 [8-9], 1988, p. 277-284.

-
- [Gar04] T. Garcia, **Caractérisation à température ambiante et étude de la durée de vie en fatigue statique à haute température de fils multifilamentaires en carbure de silicium**, Rapport de Stage LCTS, 2004.
- [Gar07] E. Garitte, **Etude de l'oxydation/corrosion des composites céramiques**, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, N° d'Ordre : 3484, 2007.
- [Gau06] W. Gauthier, **Rupture différée en fatigue statique aux températures intermédiaires (<800°C) de fils et de fibres à base de carbure de silicium**, Thèse de Doctorat, N° d'Ordre 3303, Université de Bordeaux I, 2006.
- [Gau09a] W. Gauthier, J. Lamon, **Delayed Failure of Hi-Nicalon and Hi-Nicalon S multifilament tows and single filaments at intermediate temperatures (500°-800°C)**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 92 [3], 2009, p. 702-709.
- [Gau09b] W. Gauthier, F. Pailler, J. Lamon, R. Pailler, **Oxidation of silicon carbide fibers during static fatigue in air at intermediate temperatures**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 92 [9], 2009, p. 2067-2073.
- [Ger01] C. Gervais, F. Babonneau, N. Dallabonna, G. D. Soraru, **Sol-gel-derived silicon-boron oxycarbide glasses containing mixed silicon oxycarbide ($\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$) and boron oxycarbide ($\text{BC}_y\text{O}_{3-y}$) units**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 84 [10], 2001, p. 2160-2164.
- [Gho74] R. N. Ghoshtagore, **Model of doped-oxide-source diffusion in silicon**, Solid State Electronics, vol. 17, 1974, p. 1065-1073.
- [Gho75a] R. N. Ghoshtagore, **Phosphorus diffusion processes in SiO_2 film**, Thin Solid Films, vol. 25, 1975, p. 501-513.
- [Gho75b] R. N. Ghoshtagore, **Silicon dioxide masking of phosphorus diffusion in silicon**, Solid State Electronics, vol. 18, 1975, p. 399-406.
- [Gla84] J. C. Glandus, P. Boch, **Uncertainty on the mean strength and Weibull's modulus of an alumina batch as a function of number of samples**, Journal of Materials Science Letters, vol. 3, 1984, p. 74-76.

-
- [Gog94] Y. Gogotsi, M. Yoshimura, **Oxidation and properties degradation of SiC fibers below 850°C**, Journal of Materials Science, vol. 13, 1994, p.680-683.
- [Gog95] Y. Gogotsi, M. Yoshimura, **Low-temperature oxidation, hydrothermal corrosion, and their effects on properties of SiC (Tyranno) fibers**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 78 [6], 1995, p.1439-1450.
- [Gog97] Y. Gogotsi, I.-D. Jeon, M. J. McNallan, **Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine-containing gases**, Journal of Material Chemistry, vol. 7, 1997, p. 1841-1848.
- [Gog98] Y. Gogotsi, S. Welz, J. Daghfal, M. J. McNallan, I.-D. Jeon, K. G. Nickel, **Formation of carbon coating on SiC fibers by selective etching in halogens and supercritical water**, Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 19 [3], 1998, p. 87-94.
- [Gog01] Y. Gogotsi, S. Weltz, D. A. Ersoy, M. J. McNallan, **Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure**, Nature, vol. 411, 2001, p. 283-287.
- [Gog05a] Y. Gogotsi, R. K. Dash, G. Yushin, T. Yildirim, G. Laudisio, J. E. Fischer, **Tailoring of nanoscale porosity in carbide-derived carbons for hydrogen storage**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 127 [46], 2005, 16006-16007.
- [Gog05b] Y. Gogotsy, M. J. McNallan, **Boron nitride-aluminium nitride (BAN) interfaces and coatings and methods for their production and use**, WO 2005/092610, 2005.
- [Gog06] Y. Gogotsi, **Nanomaterials Handbook**, Y. Gogotsi, Editor. 2006, CRC Press.
- [Gou01] G. Gouadec, **Analyse (micro)-mécanique et (nano)-structurale de solides hétérogènes par spectroscopies raman**, Thèse de Doctorat, N° d'Ordre 2493, Université de Rennes I, 2001.
- [Gre97] O. Greck, J. P. Viricelle, D. Bahloul-Hourlier, P. Goursat, M. Dalbin, S. Thomin, A. M. Flank, **SiC-based ceramic fibres : thermal stability and oxidation behaviour**, Key Engineering Materials, vols. 132-136, 1997, p. 1950-1953.

- [Gre99] M. Grenet, **Recherches sur la résistance mécanique des verres**, Société de l'Encouragement pour l'Industrie nationale, vol. 4, 1899, p. 838-848.
- [Gri20] A. Griffith, **Phenomena of rupture and flow in solids**, Philosophical Transaction of the Royal Society of London, Part A, vol. 221, 1920, p. 163-198.
- [Gro64] A. S. Grove, O. Leistiko, C. T. Sah, **Redistribution of acceptor and donor impurities during thermal oxidation of silicon**, Journal of Applied Physics, vol. 35 [9], 1964, p. 2695-2701.
- [Gru00] H. Grussaute, L. Montagne, G. Palavit, J. L. Bernard, **Phosphate speciation in Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂ and Na₂O-TiO₂-P₂O₅-SiO₂ glasses**, Journal of Non-Crystalline Solids, vols. 263-264, 2000, p. 312-317.
- [Guo98] S. Q. Guo, Y. Kagawa, Y. Tanaka, C. Masuda, **Microstructure and role of outermost coating for tensile strength of SiC fiber**, Acta Materialia, vol. 46 [14], 1998, p. 4941-4954.
- [Gup07] P. Gupta, M. J. McNallan, **Water vapour absorption on nanostructured carbide derived carbon (CDC)**, ECS Transactions, vol. 6 [11], 2007, p. 71-81.
- [Har75] R. C. A. Haris, **Oxidation of 6H alpha silicon platelets**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 58 [1-2], 1975, p. 7-9.
- [Har96] P. Hartmann, C. Jana, J. Vogel, C. Jäger, **³¹P MAS and 2D exchange NMR of crystalline silicon phosphates**, Chemical Physics Letters, vol. 258, 1996, p. 107-112.
- [Has00] A. Hasegawa, A. Kohyama, R. H. Jones, L. L. Snead, B. Riccardi, P. Fenici, **Critical issues and current status of SiC/SiC composites for fusion**, Journal of Nuclear Materials, vols. 283-287, 2000, p. 128-137.
- [Har95] G. L. Harris, **Properties of silicon carbide**, Institution of Electrical Engineers, 1995, p. 134.
- [Hat89] G. R. Hatfield, K. R. Carduner, **Review, solid state NMR: application in high performance ceramics**, Journal of the Material Science, vol. 24, 1989, p. 4209-4219.

- [Hau83] P-G Hautefeuille, M. Margottet, **Sur une combinaison d'acide phosphorique et de silice**, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, t. 96, 1883, p. 1052-1054
- [Hau84] P-G Hautefeuille, M. Margottet, **Sur le polymorphisme du phosphate de silicium**, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, t. 99, 1884, p. 789-792
- [Hau87] P-G Hautefeuille, M. Margottet, **Sur un phosphate de silice hydraté**, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, t. 104, 1887, p. 56
- [Hay83] T. Hayashi, T. Yamada, H. Saito, **Preparation of titania-silica glasses by the gel method**, Journal of Materials Science, vol. 18, 1983, p. 3137-3142.
- [Hen76] K. D. McHenry, T. M. Yonushonis, R. E. Tressler, **Low temperature subcritical crack growth in SiC and Si₃N₄**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 59, 1976, p. 262-263.
- [Hen77] K. D. McHenry, R. E. Tressler, **Subcritical crack growth in silicon carbide**, Journal of Materials Science, vol. 12, 1977, p. 1272-1278.
- [Hen79] J. L. Hensal, D. J. Rowcliffe, **K_{Ic} and delayed fracture measurements on hot-pressed SiC**, Journal of the American Ceramic Society, vol 62 [1-2], 1979, p. 36-41.
- [Hen80] K. D. McHenry, R. E. Tressler, **Fracture toughness and high-temperature slow crack growth in SiC**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 63 [3-4], 1980, p. 152-156.
- [Hes79] K.-F. Hesse, **Refinement of the crystal structure of silicon diphosphate, SiP₂O₇ AIV – A phase with six-coordinated silicon**, Acta Crystallographica, vol. B35, 1979, p. 724-725.
- [Heu96] F. Heurtevent, **Matériaux multicouches nanoséquencés (PyC/SiC)_n. Application en tant qu'interphases dans les composites thermostructuraux**, Thèse de Doctorat, N° d'Ordre : 1476, Université Bordeaux I, 1996.
- [Hil43] W. L. Hill, G. T. Faust, S. B. Hendricks, **Polymorphism of phosphoric oxide**, Journal of the American Chemical Society, vol. 65, 1943, p. 794-82.

- [Hil06] W. B. Hillig, **The C-H delayed failure mechanism** revisited, International Journal of Fracture, vol. 139, 2006, p. 197-211.
- [Ho78] C. P. Ho, J. D. Plummer, J. D. Meindl, B. E. Deal, **Thermal oxidation of heavily phosphorus-doped silicon**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 125 [4], 1978, p. 665-671.
- [Ho79] C. P. Ho, J. D. Plummer, **Si/SiO₂ interface oxidation kinetics: a physical model for the influence of high substrate doping levels I theory**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 126 [9], 1979, p. 1516-1522.
- [Hoc97] N. Hochet, M. H. Berger, A. R. Bunsell, **Microstructural evolution of the latest generation of small-diameter SiC-based fibres tested at high temperatures**, Journal of Microscopy, vol. 185, 1997, p. 243-258.
- [Hof05] E. Hoffman, G. Yushin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, **Synthesis of carbide-derived carbon by chlorination of Ti₂AlC**, Chemistry of Materials, vol. 17, 2005, p. 2317-2322.
- [Hoh81] K. Hoh, M. Saitoh, Y. Miura, **The effect of heat-treatments on the chemical state of phosphorus in SiO₂**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 128, 1981, 1613-1614.
- [Höl02] W. Hölland, G. Beall, **Glass ceramic technology**, American Ceramic Society, 2002
- [Hom92] W. Homberg, **Memories Academie 1666-1699**, vol. 10, 1692, p. 57.
- [Hon03] K. Honjo, **Fracture toughness of PAN-based carbon fibers estimated from strength-mirror size relation**, Carbon, vol. 41, 2003, p. 979-984.
- [Hor83] G. Horvath, K. Kawazoe, **Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon**, Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 16[6], 1983, p. 470-475.
- [Hug93] M. Huger, S. Souchard, C. Gault, **Oxidation of Nicalon SiC fibres**, Journal of Materials Science Letters, vol. 12, 1993, p. 414-416.

- [Hun87] M. Hunger, J. Kärger, H. Pfeifer, J. Caro, B. Zibrowius, M. Bülow, R. Mostowicz, **Investigation of internal silanol groups as structural defects in ZSM-5-type**, Journal of the Chemical Society, vol. 83, 1987, p. 3459-3468
- [Hur96] J. Hurst, H.-M. Yun, D. Gorican, **Advances in ceramic-matrix composites III**, Editors N. P. Bansal, J. P. Singh, CT 74, 1996, p. 3.
- [Hut18] O. Hutchins, **Method for production of silicon tetrachloride**, US Patent : 1271713, 1918.
- [Ich00] H. Ichikawa, **Recent advances in Nicalon ceramic fibres including Hi-Nicalon type S**, Annales de Chimie-Science des Matériaux, vol. 25, 2000, p. 523-528.
- [Iga03] K. Igashira, **Decomposition and oxidation resistance of Si-M(Ti, Zr)-C-O fibers at elevated temperature**, Journal of the American society, 2003, p. 255-260
- [Ire77] E.A. Irene R. Ghez, **Silicon Oxidation Studies: The Role of H₂O**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 124 [11], 1977, p. 1757-1761.
- [Ire82] E. A. Irene, E. Tierney, J. Angilello, **A viscous flow model to explain the appearance of high density thermal SiO₂ at low oxidation temperatures**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 129 [11], 1982, p. 2594-2597.
- [Ish87] T. Ishikawa, H. Ishikawa, H. Teranishi, **Strength and structure of SiC fiber after exposure to high temperature**, Journal of the Society of Materials Science, vol. 36. 1987, p. 205-217.
- [Ish94] T. Ishikawa, **Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature**, Composites Science and Technology, vol. 51, 1994, p. 135-144.
- [Ish98] T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura, T. Nagasawa, **High-Strength Alkali-Resistant Sintered SiC Fibre Stable to 2200°C**, Nature vol. 391, 1998 p. 773-775.
- [Jac95] S. Jacques, **Elaboration et caractérisation de matériaux C(B) : application en tant qu'interphases dans les composites SiC/SiC**, Thèse de doctorat, N° d'ordre 1398, 1995.

-
- [Jac97] N. S. Jacobson, E. J. Opila, **Environmental effects on non-oxide ceramics**, ID : 20010059036, 1997.
- [Jak81] K. Jakus, J. E. Ritter, JR. Sullivan, J. M. Sullivan, **Dependency of fatigue predictions on the form of the crack velocity equation**, Journal of American Ceramic Society, Vol. 64 [6], 1981, p.372-374.
- [Jam84] J. F. Jamet, D. Lewis, E. Y. Luh, **Characterization of mechanical behavior and fractographic observations on compglas SiC/LAS composites**, Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, 1984, p. 625-642.
- [Jän07] A. Jänes, T. Thomberg, E. Lust, **Synthesis and characterisation of nanoporous carbide-derived carbon by chlorination of vanadium carbide**, Carbon, vol. 45, 2007, p. 2717-2722.
- [Jer00] G. G. Jernigan, R. E. Stahlbush, N. S. Saks, **Effect of oxidation and reoxidation on the oxide-substrate interface of 4H- and 6H-SiC**, Applied Physics Letters, vol. 77 [10], 2000, p. 1437.
- [Joh66] J. W. Johnson, D. G. Holloway, **On the shape and size of the fracture zones on glass fracture surfaces**, Philosophical Magazine, vol. 14 [130], 1966, p. 731-743.
- [Jon76] N Jones, D. M. Metz, J. Stach, R. E. Tressler, **A solid planar source for phosphorus diffusion**, Journal of Electrochemical Society, vol. 123, no. 10, 1976, p. 1565-1569.
- [Jon00] R. E. Jones, D. Petrak, J. Rabe, A. Szweda, **Sylramic SiC fibers for CMC reinforcement**, Journal of Nuclear Materials, vol. 283-287, 2000, p. 556-559.
- [Kää08] M. Käärik, M. Arulepp, M. Karelson, J. Leis, **The effect of graphitization catalyst on the structure and porosity of SiC derived carbons**, Carbon, vol. 46, 2008, p. 1579-1587.
- [Kaj10] K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, **Diffusion of oxygen molecules in fluorine-doped amorphous SiO₂**, Materials Science and Engineering B, vol. 173, p. 158-161, 2010.

- [Kak95] K. Kakimoto, T. Shimoo, K. Okamura, **The oxidation behaviour of Si-Ti-C-O fiber with a low oxygen content**, Nippon seramikku kyokai gaku jutsu ronbunshi, vol. 103 [6], 1995, p. 557-562.
- [Kam11] M. Kamal, I. K. Battisha, M. A. Salem, A. M. S. El Nahrawy, **Structural and thermal properties of monolithic silica-phosphate (SiO₂-P₂O₅) gel glasses prepared by sol-gel technique**, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011.
- [Kar06] R. Karell, J. Kraxner, M. Chromciokova, **Properties of selected zirconia containing silicate glasses**, Ceramics Silikaty, vol. 50 [2], 2006, p. 78-82.
- [Kar08a] S. N. Karlsdottir, J. W. Halloran, **Formation of oxide scales on zirconium diboride-silicon carbide composites during oxidation: relation of subscale recession to liquid oxide flow**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 91 [11], 2008, p. 3652-3658.
- [Kar08b] R. Karell, M. Chromciokova, M. Liska, **Structure and properties of selected zirconia silicate glasses**, Advanced Materials Research, vols. 39-40, 2008, p. 173-176
- [Kel03] K. A. Keller, T.-I. Mah, T. A. Parthasarathy, E. E. Boakye, P. Mogilevsky, M. K. Cinibulk, **Effectiveness of monazite coatings in oxide/oxide composites after long-term exposure at high temperature**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 86 [2], 2003, p. 325-332.
- [Ker68] E. L. Kern, D. W. Hamill, K. A. Jacobson, **Fabrication SiC parts by chemical vapor deposition**, Advanced Techniques for Material Investigation and Fabrication, vol. 14, 1968, II-2B-3.
- [Ker02a] R. J. Kerans, R. D. Hay, T. A. Parthasarathy, M. K. Cinibulk, **Interface design for oxidation-resistant ceramic composites**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 85 [11], 2002, p. 2599-2632.
- [Ker02b] F. Kern, R. Gadow, **Liquid phase coating process for protective ceramic layer on carbon fibers**, Surface and Coatings Technology, vols. 151-152, 2002, p. 418-423.
- [Kha91] A. Khalili, K. Kromp, **Statistical properties of Weibull estimators**, Journal of Materials Science, vol. 26, 1991, 6741-6752.

-
- [Kha91] A. Khalili, K. Kromp, **Statistical properties of Weibull estimators**, Journal of Materials Science, vol. 26, 1991, 6741-6752.
- [Kha91] A. Khalili, K. Kromp, **Statistical properties of Weibull estimators**, Journal of Materials Science, vol. 26, 1991, 6741-6752.
- [Kha02] T. K. Khalil, A. R. Boccaccini, **Heating microscopy study of the sintering behaviour of glass powder compacts in the binary system SiO₂-TiO₂**, Materials Letters, vol. 56, 0202, p. 317-321.
- [Kim91] H. -E. Kim, A. J. Moorhead, **Strength of Nicalon silicon carbide fibers exposed to high-temperature gaseous environments**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 74 [3], 1991, p. 666-669.
- [Kim96a] Y. M. Kim, J. G. Lee, M. S. Kim, J. H. Park, **Effect of multilayer coating on mechanical properties of Nicalon-fibre-reinforced silicon carbide composites**, Journal of Materials Science, vol. 31, 1996, p. 335-338.
- [Kim96b] K.-D. Kim, T. Khalil, **Sintering behaviour of gel powder in binary glass-forming SiO₂-TiO₂ system**, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 195, 1996, p. 218-222.
- [Kir60] G. F. Kirillova, G. A. Meerson, A. N. Zelikman, **Kinetics of chlorination of titanium and niobium carbides**, Izvestiya vuzov, Tsetnaya Metallurgiya, vol. 3, 1960, p. 90-96.
- [Kir76] H. P. Kirchner, R. M. Gruver, W. A. Sotter, **Fracture stress-mirror size relations for polycrystalline ceramics**, Philosophical Magazine, vol. 33 [5], 1976, p. 775-780.
- [Kir79] H. P. Kirchner, J. W. Kirchner, **Fracture mechanics of fracture mirror**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 62 [3-4], 1979, p. 198-202.
- [Kit09] N. Kitamura, K. Fukumi, J. Nishii, N. Ohno, **Effect of hydroxyl impurity on temperature coefficient of refractive index of synthetic silica glasses**, Journal of Non Crystalline Solids, vol. 355 [45-47], 2009, p. 2216-2219.

- [Kol84] V. A. Kolesova, A. E. Mal'shikov, **ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКО ФОСФАТНЫХ И ГЕРМАНОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ И КРИСТАЛЛОВ СОСТАВА $P_2O_5-SiO_2$, $P_2O_5-GeO_2$ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ**, *Infrared spectroscopic investigation of two-component silicophosphate and germanophosphate glasses and $P_2O_5-SiO_2$, $P_2O_5-GeO_2$ crystals*, Fizika i himiâ stekla , vol. 10, 1984, p. 641-648
- [Kon89] M. Kondo Y. Imai H. Tezuka A. Kohyama, **Fracture Strength of PCS- SiC Fibers Extracted from Metal Matrix Composite : Effects of Surface Defects and a New Evaluation Method**, Testu-to-Hagane, vol. 75, 1989, p. 1463-1469.
- [Koo64] E. Kooi, **Formation and composition of surface layers and solubility limits of phosphorus during diffusion in silicon**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 111 [12], 1964, p. 1383-1387.
- [Kor08] M. Kormann, H. Ghanem, H. Gerhard, N. Popovska, **Processing of carbide-derived carbon (CDC) using bimorphic porous titanium carbide ceramics**, Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, 2008, p. 1297-1303.
- [Kor09a] M. Kormann, H. Gehard, C. Zollfrank, H. Scheel, N. Popovska, **Effect of transition metal catalysts on the microstructure of carbide-derived carbon**, Carbon, vol. 47, 2009, p. 2344-2351.
- [Kor09b] M. Kormann, H. Gehard, N. Popovska, **Comparative study of carbide-derived carbons obtained from biomorphic TiC and SiC structures**, Carbon, vol. 47, 2009, p. 242-250.
- [Kor10] M. Kormann, N. Popovska, **Processing of carbide-derived carbons with enhanced porosity by activation with carbon dioxide**, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 130, 2010, p. 167-173.
- [Kra00] T. Kraft, K. G. Nickel, **Carbon formed by hydrothermal treatment of α -SiC crystals**, Journal of Materials Chemistry, vol. 10, 2000, p. 671-380.
- [Kum97] K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya, T. Yamamura, **Thermal stability and chemical corrosion resistance of newly developed continuous Si-Zr-C-O Tyranno fiber**, Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 18, 1997, p. 113-118.

-
- [Kum98] K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya, T. Yamamura, **Fabrication and mechanical properties of new improved Si-M-C-(O) Tyranno fiber**, Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 19, 1998, p. 65-72.
- [Kum00a] K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya, M. Suzuki, T. Yamamura, **Fabrication and mechanical properties of Si-M-C-(O) Tyranno fibers**, Ceramic engineering and science proceedings, vol. 21 [4], 2000, p. 291-298.
- [Kum00b] K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya, K. Okamura, **Development of Si-M-C-(O) fiber from a new pre-ceramic polymer prepared by the reaction between polycarbosilane and the sol-gel-derived oxide sol**, Journal of the Japan Institute of Metals, vol. 64 [11], 2000, p. 1100-1105.
- [Kum01] K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya, T. Yamamura, **Development of Si-M-C-(O) Tyranno fiber containing a small amount of sol-gel-derived oxide**, Ceramic Engineering and Science Proceedings A, vol. 22 [3], 2001, p. 399-406
- [Kun16] J. Kunckel, **Laboratorium chymicum**, chapter 34, J. C. Engelleder, Hamburg, 1716, p. 649.
- [Kur89] C. R. Kurkjian, J. T. Krause, M. J. Matthewson, **Strength and fatigue of silica optical fibers**, Journal of Lightwave Technology, vol. 7 [9], 1989, p. 1360-1370.
- [Kut02] M. Kutz, **Handbook of materials selection**, Myer Kutz, 2002
- [Kyu99] R. N. Kyutt, E. A. Smorgonskaya, A. M. Danishevskii, **Structural study of nanoporous carbon produced from polycrystalline carbide materials: small-angle x-ray scattering**, Physics of the Solids State, vol. 41 [8], 1999, 1359-1363.
- [Lab98] S. Labruquère, R. Pailler, R. Naslain and B. Desbat, **Oxidation Inhibition of Carbon Fibre Preforms and C/C Composites by H₃PO₄** Journal of the European Ceramic Society, vol. 18, Issue 13, 1998, p. 1953-1960.
- [Lac10] J. Lacroix, **Elaboration de composites fibres SiC/ matrice SiC à longue durée de vie**, Rapport de Stage Ingénieur interne au LCTS, 2010.

-
- [Laf89] C. Laffon, A. M. Flank, P. Lagarde, M. Laridjani, R. Hagege, P. Orly, J. Cotteret, J. Dixier, J. L. Miquel, H. Hommel, A. P. Legrand, **Study of Nicalon-based ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods**, Journal of Materials Science, vol. 24, 1989, p. 1503-1512.
- [Laf09] A. Laforet, **Rupture différée en fatigue statique aux très hautes températures (800°C-1300°C) des fils Hi-Nicalon, des composites Hi-Nicalon/type PyC/SiC et des composites Hi-Nicalon/type PyC/B₄C**, Thèse de Doctorant, N° d'Ordre 3783, Université de Bordeaux I, 2009.
- [Lam86] P. J. Lamicq, G. A. Bernhart, M. M. Dauchier, J. G. Mace, **SiC/SiC composite ceramics**, American Ceramic Society Bulletins, vol. 65 [2], 1986, p. 336-338.
- [Lam92] F. Lamouroux, **Etude du comportement en environnement oxydant des matériaux composites 2D C/SiC**, Thèse de Doctorat, N° d'Ordre 860, Université Bordeaux I, 1992.
- [Lam93] J. Lamon, N. Lissart, C. Rechiniac, D. H. Roach, J. M. Jouin, **Micromechanical and statistical approach to the behavior of CMC's**, Proceeding of the 17th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics, 1993, p. 1115-1123.
- [Lam99] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, M. Cataldi, **Oxidation resistant carbon-fiber-reinforced ceramic matrix composites**, Composites Sciences and Technology, vol. 59, 1999, p. 1073-1085.
- [Lam01] F. Lamouroux, **An improved long life duration CMC for jet aircraft engine applications**, HT-CMC 4, Editors W. Krenkel, R. Naslain, 2001, p. 783-788.
- [Lam05] J. Lamon, **Les composites à matrice céramique**, Annales de Chimie-Science des Matériaux, vol. 30 [6], 2005, p. 541-546.
- [Lan74] F. F. Lange, **High-Temperature Strength Behavior of Hot-Pressed Si₃N₄: Evidence for Subcritical Crack Growth**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 57 [2], 1974, p. 84-87.

- [Lan93] K. B. Langille, D. Nguyen, J. O. Berent, D. E. Veinot, M. K. Murthy, **Constitution and properties of phosphosilicate coatings, Part I Influence of sodium phosphates on the constitution of sodium silicate coatings**, Journal of Materials Science, vol. 28, 1993, p. 4175-4182.
- [Lar97a] E. Lara-Curzio, P. F. Tortorelli, K. L. More, **Stress-rupture of Nicalon™/SiC at intermediate temperatures**, Ceramic Engineering and Science Proceedings. vol. 18 [4], 1997, p. 209-219.
- [Lar97b] E. Lara-Curzio, **Stress-rupture of Nicalon/SiC continuous fiber ceramic composites in air at 950°C**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 80 [12], 1997, p. 3268-3272.
- [Lau02] M. Laube, F. Schmid, G. Pensl, G. Wagner, M. Linnarsson, M. Maier, **Electrical activation of high concentrations of N⁺ and P⁺ ions implanted into 4H-SiC**, Journal of Applied Physics, vol. 92 [1], 2002, p. 549-554.
- [Lav99] F. Lavaire, **Etude de la durée de vie de minicomposites SiC/PyC/SiC à haute température**, Rapport de Stage LCTS, 1999.
- [Lea41] A. C. Lea, **III-silicon carbide and its use as a refractory material**, Transactions and Journal of the British Ceramic Society, vol. 40 [4], p. 93-118.
- [LeC90] P. Le Costumer, M. Monthieux, A. Oberlin, **Mécanisme de dégradation d'une fibre Nicalon Série 200**, Comptes Rendus des Journées AMAC-CODEMAC, éditeur R. Naslain, J. Lamalle, J. L. Zulian, Bordeaux, 1990, p. 43-53.
- [LeC93] P. Le Coustumer, M. Monthieux, A. Oberlin, **Understanding Nicalon Fibre**, Journal of the European Ceramic Society, vol. 11, 1993, p. 95-103.
- [Lee03] Y. J. Lee, L. R. Radovic, **Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics**, Carbon, vol. 41 [10], 2003, p. 1987-1997.
- [lee06] A. Lee, R. Zhu, M. McNallan, **Kinetics of conversion of silicon carbide to carbide derived carbon**, Journal of Physics: Condensed Mater, vol. 18, 2006, p. 1763-1770.

- [Lef08] J. Lefevre, **Etude des effets d'irradiation dans le polytype cubique du carbure de silicium par les techniques spectroscopiques de photoluminescence et de résonance paramagnétique électronique**, Thèse de Doctorat, école polytechnique, Plaiseau, 2008.
- [Lei02] J. Leis, A. Perkson, M. Arulepp, P. Nigu, G. Svensson, **Catalytic effects of metals of the iron subgroup on the chlorination of titanium carbide to form nanostructural carbon**, Carbon, vol. 40, 2002, p. 1559-1564.
- [Lev35] G. R. Levi, G. Peyronel, **Struttura cristallografica del gruppo isomorfo (Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Hf^{4+}) P_2O_7** , Zeitschrift Kristallographie, vol. 92, 1935, p. 190-209
- [Lev58] W. C. Levengood, **Effect of origin flaw characteristics on glass strength**, Journal of Applied Physics, vol. 29, 1958, p. 820-827.
- [Li90] C. T. Li, J. V. Tietz, **Statistical analysis of failure of SiC fibers in the presence of bimodal flaw populations**, Journal of Materials Science, vol. 25, 1990, p. 4694-4698.
- [Li94] D. Li, G. M. Bancroft, M. Kasrai, M. E. Fleet, X. H. Feng, K. H. Tan, **High resolution Si and P K- and L-edge XANES spectra of crystalline SiP_2O_7 and amorphous $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$** , American Mineralogist, vol. 79, 1994, p. 785-788.
- [Li95] D. Li, M. E. Fleet, G. M. Bancroft, M. Kasrai, Y. Pan, **Local structure of Si and P in $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses: a XANES study**, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 188, 1995, p. 181-189.
- [Li96] D. Li, M. G. M. Bancroft, E. Fleet, **Coordination of Si in $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses using Si K- and L-edge XANES**, American Mineralogist, vol. 81, 1996, p. 111-118.
- [Lic40] F. Licetus, Lithophosphorus, **Sive de lapide bononiensi lucem in se conceptam ab ambiente claro mox**, Tenebris. Mire Conservante, Utini, 1640.
- [Lie68] F. Liebau, G. Bissert, N. Köppen, **Synthese und Kristallographische Eigenschaften einiger Phasen im System $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$** , Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, vol. 359, 1968, 113-224.
- [Lie69] F. Liebau, K. F. Hesse, **Kristallstruktur eines zweiten monoklinen Siliciumdiphosphats, SiP_2O_7** , Naturwissenschaften, vol. 56, 1969, p. 634-635.

- [Lip95] J. Lipowitz, J. A. Rabe, K.T. Nguyen, L. D. Orr, R. R. Androl, **Structure and properties of polymer-derived stoichiometric SiC fiber**, Ceramic engineering and science proceedings, vol. 16 [4], 1995, p. 55-62.
- [Lis94] N. Lissart, **Probabilité de rupture et fiabilité des composites à matrice céramique**, Thèse de Doctorat, No d'Ordre 1207, Université de Bordeaux I, 1994
- [Lis97] N. Lissart, J. Lamon, **Statistical analysis of failure of SiC fibres in the presence of bimodal flaw populations**, Journal of Materials Science, vol. 32, 1997, p. 6107-6117.
- [Lit03] I. Litas, **Etude de la durée de vie de fils SiC quasi-stœchiométrique**, rapport interne au LCTS, 2003.
- [Loc95] M. W. G. Lockyer, D. Holland, R. Dupree, **The structure of $(5x)P_2O_5.(1-x)K_2O.4(1-x)SiO_2$ glasses**, Physics and Chemistry of Glasses, vol. 36 [1], 1995, p. 22-30.
- [Lop96] S. I. Lopatin, **Vaporization in phosphate systems**, Russian Journal of General Chemistry, vol. 67, 1997, p. 193-211.
- [Lop99] S. I. Lopatin, G. A. Semenov, **Regularities of vaporization of periodic table group IVA element phosphates**, Glass Physics and Chemistry, vol. 27, no. 1, 1999, p. 16-21.
- [Los10] O. Loseille, **Prévision de la durée de vie des composites à matrice céramique auto cicatrisante, en fatigue statique, à haute température ($\leq 800^\circ\text{C}$)**, Thèse de Doctorat, N° d'Ordre 4010, Université Bordeaux I, 2010.
- [Lu02] Weiming Lu and D. D. L. Chung, **Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation** Carbon, vol. 40, Issue 8, July 2002, p. 1249-1254
- [Mah84] T. Mah, N. L. Hecht, D. E. McCullum, J. R. Hoenigman, H. M. Kim, A. P. Katz, H. A. Lipsitt, **Thermal stability of SiC fibres (Nicalon®)**, Journal of Materials Science, vol. 19, 1984, p. 1191-1201.
- [Mak67] M. Makart, **Untersuchungen an Siliciumphosphaten**, Helvetica Chimica acta, vol. 50, 1967, p. 399-405.

- [Mal87] A. E. Mal'shikov, **СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ $\text{SiO}_2\text{P}_2\text{O}_5$, VI И $5\text{SiO}_2\cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ**, *Synthesis of $\text{SiO}_2\text{P}_2\text{O}_5$ and $5\text{SiO}_2\cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ compounds and study of those with the aid of IR spectroscopy method*, *Žurnal neorganičeskoj himii*, vol. 32, 1987, p. 2370-2374.
- [Mal88] A. E. Mal'shikov; I. A. Bondar, **Physicochemical study of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system**, *Žurnal neorganičeskoj himii*, vol. 33, 1988, p. 198-202.
- [Mal05] B. Mallet, **Amélioration de la tenue à l'oxydation sous charge de fibres de carbure de silicium**, Rapport de Stage LCTS, 2005.
- [Mar80] D. B. Marshall, B. R. Lawn, J. J. Mecholsky, **Effect of residual contact stresses on mirror/ flaw size relations**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 63 [5-6], 1980, p. 358-360.
- [Mar84] P. Martineau, M. Lahaye, R. Pailler, R. Naslain, M. Couzi, F. Cruege, **SiC filament/titanium matrix composites regarded as model composites**, *Journal of Materials Science*, vol. 19, 1984, p. 2731-2748.
- [Mat93] K. Matsunaga, S. Ochiai, K. Osamura, Y. Waku T. Yamamura, **Influence of Heat-Treatment on Mechanical Property of Si-Ti-C-O Fiber-Reinforced Aluminum Matrix Composite**, *Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 57, 1993, p. 1035-1040.
- [Mau85] D. Maugis, **Subcritical crack growth, surface energy, fracture toughness, stick-slip and embrittlement**, *Journal of Materials Science*, vol. 20 [9], 1995, p. 3041-3073.
- [May74] H. Mayer, **Die Kristallstruktur von $\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$** , *Monatshefte für Chemie*, vol. 105, 1974, p. 46-54.
- [Maz08] S. Mazerat, **Elaboration d'un nouveau revêtement antioxydant sur les fibres de renfort CMC pour des applications en aéronautique civile**, Rapport de Stage Ingénieur EEIGM, LCTS, 2008.
- [McK73] K. R. McKinney, **Relation of fracture mechanics to mirror surfaces of fractured brittle materials**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 56 [4], 1973, p. 225.

- [Mec74] J. J. Mecholsky, R. W. Rice, S. W. Freiman, **Prediction of fracture energy and flaw size in glasses from measurements of mirror size**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 57 [10], 1974, p. 440-443.
- [Mec76] J. J. Mecholsky, S. W. Freiman, R. W. Rice, **Fracture surface analysis of ceramics**, Journal of Materials Science, vol. 11, 1976, p. 1310-1319.
- [Mec78] J. J. Mecholsky, S. W. Freiman, R. W. Rice, **Fractographic analysis of ceramics**, American Society for Testing and Materials, 1978, p. 363-379.
- [Meh07] H. Mehrer, **Diffusion and Ionic conduction in oxide glass**, *Diffusion in solids*, 2007, Springer series in solid state science, vol. 155, Part VI, p. 521-543.
- [Men35] K. Mengelkoch, **Temperaturabhängigkeit der Zerreifestigkeit von Glasstben**, Zeitschrift für Physik a Hadrons and Nuclei, vol. 97 [1-2], 1935, p. 46-63.
- [Mic83] T. A. Michalske, S. W. Freiman, **A molecular mechanism for stress corrosion in vitreous silica**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 66 [4], 1983, p. 284-288.
- [Min83] E. J. Minford, D. M. Kupp, R. E. Tressler, **Static fatigue limit for sintered silicon carbide at elevated temperatures**, Journal of American Ceramic Society, vol. 66 [11], 1983, 769-773.
- [Miy08] M. Miyata, Y. Higashiguchi, Y. Hayafujo, **Ab initio study of substitutional impurity atoms in 4H-SiC**, Journal of Applied Physics, vol. 104, 2008, p. 123702-1-4.
- [Moe85] H. M. Moeller, J. H. Worley, **Tensile testing of ceramic fiber tows**, Proceedings of the 9th annual conference on composite and advanced ceramic materials, Cocoa Beach, 1985, p. 559-565.
- [Mog06] P. Mogilevsky, E. E. Boakye, R. S. Hay, J. Welter, R. J. Kerans, **Monazite coatings on SiC fibers II: oxidation protection**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 89 [11] 2006, p. 3481-3490.
- [Moh59] W.A. Mohun, **A novel amorphous carbon**, in Proceedings of the 4th Biennial Conference Carbon Oxford: Pergamon, 1959, p. 443-453.

-
- [Moh62] W.A. Mohun, **Mineral active carbon and process for producing same**, U.S. Patent N° 3066099, 1962.
- [Moi05] H. Moissan, **Etude du siliciure de carbone de la météorite de Canon Diablo**, Compte rendu de l'Académie des Sciences. Paris, vol. 140, 1905, p. 405.
- [Mor05a] T. Morimoto, S. Nakagawa, S. Ogihara, **Bias in the Weibull strength estimation of a SiC fiber for the small gauge length case**, Japan Society of Mechanical Engineers, vol. 48 [4], 2005, p. 194-198.
- [Mor05b] T. Morimoto, K. Yamoto, S. Ogihara, **The potential strength on an imaginary SiC fiber of optimized diameter and controlled crack sources**, SAMPE symposium, 2005, p. 713-718.
- [Mor05c] K. Morishita, M. Hojo, H. Okuda, S. Ochiai, M. Sato, **Fracture behavior of tyranno-zmi fiber exposed in air at 1173 ~ 1673 k**, ICF XI - 11th International Conference on Fracture, 2005.
- [Mor06a] T. Morimoto, K. Yamoto, S. Ogihara, **Strength improvement on an imaginary SiC fiber of ideal diameter and reduced internal defects estimated from the weibull scaling of Tyranno ZMI fiber**, JSME International Journal, vol. 49 [1], 2006, p. 15-19.
- [Mor06b] K. Morishita, S. Ochiai, H. Okuda, T. Inchikawa, M. Sato, **Fracture toughness of a cristalline silicon carbide fiber (Tyranno-SA3®)**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 89, [8], 2006, p. 2571-2576.
- [Mot64] K. Motzfeld, **On the rates of oxidation of silicon and silicon carbide in oxygen, and correlation with permeability of silica glass**, Acta Chemica Scandinavica, vol. 18 [7], 1964, p. 1596-1606.
- [Nas92] R. Naslain, **Composites SiC/SiC élaborés par CVI : rôle de l'interphase dans le comportement mécanique et effet d'un environnement oxydant**, Comptes-rendus des huitièmes journées nationales des composites (JNC 8), Palaiseau, 1992, p. 199-212.
- [Nas95] R. Naslain, **The concept of layered interphase in SiC/SiC**, High-Temperature Ceramic-Matrix Composites II: Manufacturing and Materials Development, editors. A.G. Evans and R. Naslain, Ceramic Transaction, 1995, p 23-39.

- [Nas96] R. Naslain, **SiC/SiC composites : thermostructural materials for applications in severe environments**, Proceedings of International Conference on Advanced Materials, Published by Peking University Press, 1996, p. 37-52.
- [Nas98] R. Naslain, **The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites**, Composites Part A, vol. 29A, 1998, p. 1145-1155.
- [NII05] NIIR Board of Consultants and Engineers, **The Complete Book on Glass and Ceramics Technology**, Asia Pacific Business Press, 2005
- [Nil64] Nillok Chemicals, **Improvements in and relating to mineral active carbons and to a process for their preparation**, G. B. Patent N° GB971943, 1964.
- [Nod01] T. Noda, A. Kohyama, Y. Katoh, **Recent progress of SiC-Fibers and SiC/SiC composites for fusion application**, Physica Scripta, vol. T91, 2001, p. 124-129.
- [Nog84] M. Nogami, M. Tomozawa, **Effect of stress on water diffusion in glass**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 67 [2], 1984, p. 151-155.
- [Nog97] M. Nogami, K. Miyamura, Y. Kawasaki, Y. Abe, **Six-coordinated silicon in SrO-P₂O₅-SiO₂ glasses**, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 211, 1997, p. 208-213.
- [Nor61] F. J. Norton, **Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica**, Nature, vol. 171, 1961, p. 701.
- [Nor93] B. J. Norman, A. C. Jaras, J. Ashall, **Measurement of silicon carbide fibre strength in composites from studies of their fracture surfaces**, British Ceramic Transactions, vol. 92 [2], 1993, p. 62-66.
- [Nua11] F. Nualas, **Fonctionnement en oxydation de matériaux composites céramiques dans les environnements aéronautiques**, Rapport interne au LCTS, 2011.
- [Och99] S. Ochiai, T. Inoue, T. Fujita, M. Hojo, H. J. Dudek, **Degradation mechanism of SiC/Super α 2 composite due to interfacial reaction**, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 30, 1999, p. 2713-2720.

-
- [O'Do08] M. D. O'Donnell, S. J. Watts, R. V. Law, R. G. Hill, **Effect of P₂O₅ content in two series of soda lime phosphosilicate glasses on structure and properties - Part I: NMR**, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 354, 2008, p. 3554-3560.
- [Off86] M. Offenbergl, M. Maier, R. Meyer, P. Balk, **Nature of defects in P- and B- doped SiO₂**, American Vacuum Science and Technology A, vol. 4 [3], 1986, 1009-1012
- [Ogb95] L. U. J. T. Ogbuji, E. J. Opila, **A comparison of the oxidation kinetics of SiC and Si₃N₄**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 142 [3], 1995, p. 925-930.
- [Ogb98] L. U. J. T. Ogbuji, **A persuasive mode of oxidative degradation in a SiC-SiC composite**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 81 [11], 1998, p. 2777-2784.
- [Ohn99] H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, T. Sasa, **Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components**, Composites: Part A, vol. 30, 1999, p. 489-196.
- [Ole85] R. W. Olesinski, N. Kanani, G. J. Abbaschian, **The P-Si (phosphorus-silicon) System**, Bulletin of alloy phase Diagrams, vol. 6 [2], 1985, p. 130-133.
- [Önn97] C. Önnby, C. G. Pantano, **Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and the SiC/SiO₂ interface**, Vacuum Science and Technology, vol. A15, 1997, p. 1597.
- [Opi99] E. J. Opila, J. L. Smialek, R. C. Robinson, D. S. Fox, N. S. Jacobson, **SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions: II. Thermodynamics and gaseous-diffusion model**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 82 [7], 1999, p. 1826-1834.
- [Ore69] V. P. Orekhov, G. V. Seryakov, A. N. Zelikman, T. M. Starobina, T. I. Kahzanova, K. V. Petrova, P. m. Sverchkov, **Kinetics of chlorination of zirconium carbide briquets**, Journal of Applied Chemistry, URSS, vol. 42, 1969, p. 230-237.
- [Orl97] N. Orlovskaja, H. Peterlik, M. Marczewski, K. Kromp, **The validity of Weibull estimators - experimental verification**, Journal of Materials Science, vol. 32, 1997, 1903-1907.

- [Oss09] S. Osswald, C. Portet, Y. Gogotsi, G. Laudisio, J. P. Singer, J. E. Fischer, V. V. Sokolov, J. A. Kukushkina, A. E. Kravchik, **Porosity control in nanoporous carbide-derived carbon by oxidation in air and carbon dioxide**, Journal of Solid State Chemistry, vol. 182, 2009, p. 1733-1741.
- [Pail05] R. Pailler, J. Lamon, A. Guette, C. Sauder, I. Martin-Litas, **Les fibres céramiques non oxydes. Relation entre nanostructure ou composition et propriétés**, Annales de Chimie-Science des Matériaux, vol. 30 [6], 2005, p. 565-578.
- [Pan90] W.-S. Pan, A. J. Steckl, **Reactive ion etching of SiC thin films by mixtures of fluorinated gases and oxygen**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 137 [1], 1990, p. 212-220.
- [Pas97] S. Pasquier, **Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC à interphase séquencée, effet de l'environnement** Thèse de Doctorat, N° d'Ordre : 1727, Université Bordeaux I, 1997.
- [Par03] S. Parola, M. Verdenelli, C. Sigala, J. P. Scharff, **Sol-gel on non oxide planar substrates in fibers: a protection barrier against oxidation and corrosion**, Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 26, 2003, p. 803-806.
- [Pau77] A. Paul, **Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach**, Journal of Materials Science, vol. 12, 1977, p. 2246-2268.
- [Pee94] G. Peev, M. Rouseva, L. Zambov, **On the mechanism of P_xO_y emission from a silicon pyrophosphate-containing solid planar diffusion source**, Semiconductor Science Technology, vol. 9, 1994, p. 137-139.
- [Pee95] G. Peev, **On the modelling of silicon wafer doping with phosphorus from a solid planar diffusion source**, Modelling simulation Material Science Engineering, vol. 3, 1995, p. 543-550.
- [Pen07] R. Pena-Alonso, G. Mariotto, C. Gervais, F. Babonneau, G. Domenico Soraru, **New insights on the high-temperature nanostructure evolution of SiOC and B-doped SiBOC polymer-derived glasses**, Chemistry of Materials, vol. 19, 2007, p. 5694-5702.

-
- [Per03] A. Perkson, J. Leis, M. Arulepp, M. Käärrik, S. Urbonaite, G. Svensson, **Barrel-like carbon nanoparticles from carbide by catalyst assisted chlorination**, Carbon, vol. 41, 2003, p. 1729-1735.
- [Pho73] S. L. Phoenix, **Probabilistic strength analysis of fibers and fiber bundles**, PhD Thesis, Cornell University, 1972.
- [Pie26] F. T. Pierce, **Tensile tests for cotton yams. V. The weakest link theorems on the strength of long and short composite specimen**, Journal of the Textile Institute, vol. 17, 1926, p. 355.
- [Pie96] H. O. Pierson, **Handbook of refractory carbides and nitrides**, Noyes Publications, 1996.
- [Pla10] H. Plaisantin, R. Pailler, A. Delcamp, E. Philippe, **Method for processing ceramic fibres**, Brevet n° WO 2010/076475 A1, 2010.
- [Plo02] V. G. Plotnichenko, V. O. Sokolov, V. V. Koltashev, E. M. Dianov, **On the structure of phosphosilicate glasses**, Journal of non-crystalline solids, vol. 306, 2002, p. 209-226
- [Pod76] L. G. Podobeda, A. K. Tsapuk, A. D. Buravov, **Oxidation of boron nitride under nonisothermal conditions**, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, vol. 15 [9], 1976, p. 696-698.
- [Pog04] A. Poggi, R. Nipoti, S. Solmi, M. Bersani, L. Vanzetti, **Characterization of a thermal oxidation process on SiC preamorphized by Ar ion implantation**, Materials Science, vols. 457-460, 2004, p. 1357-1360.
- [Poo93] D. M. Poojary, R. B. Borade, F. L. Campbell, A. Clearfield, **Crystal structure of silicon pyrophosphate (Form I) from powder diffraction data**, Journal of Solid State Chemistry, vol. 112, 1994, p. 106-112.
- [Pop10] N. Popovska, M. Kormann, **Processing of porous carbon with tunable pore structure by the carbide-derived carbon method**, JOM, vol. 62 [6], 2010, p. 44-49

- [Por09] C. Portet, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, Y. Gogotsi, **Capacitance of KOH activated carbide-derived carbons**, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, 2009, p. 4943-4945.
- [Por10] C. Portet, D. Kazachkin, S. Osswald, Y. Gogotsi, E. Borguet, **Impact of synthesis conditions on surface chemistry and structure of carbide-derived carbons**, *Thermochimica Acta*, vol. 497, 2010, p. 137-142.
- [Pro75] S. Prochazka, R. M. Scanlan, **Effect of boron and carbon on sintering of SiC**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 58 [1-2], 1975, p. 72
- [Pur34] R. C. Purdy, **Effects of temperature treatment on abrasives and abrasive products**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 17, 1934, p. 39-41.
- [Puy12] G. Puyoo, **Augmentation de la durée de vie de composites à matrice céramique : rôle des fibres Si-C-O et des interphases B-C-N**, Thèse de Doctorat, N° d'Ordre : 4497, Université Bordeaux I, 2012.
- [Que05] L. Quémard, **corrosion à haute température et à haute pression de composites thermostructuraux à matrice séquencée SiC_f/[Si,C,B]_m et C_f/[Si,C,B]_m pour application aéronautiques**, Thèse de Doctorat, N° d'Ordre 3019, Université Bordeaux I, 2005.
- [Qui99] J. B. Quinn, **Extrapolation of fracture mirror and crack-branch sizes to large dimensions in biaxial strength tests of glass**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82 [8], 1999, p. 2126-2132.
- [Rad03] C. Radtke, I. J. R. Baumvol, F. C. Stedile, I. C. Vickridge, I. Trimaille, J.-J. Ganem, S. Rigo, **Thermal growth of SiO₂ on SiC investigated by isotopic tracing and subnanometric depth profiling**, *Applied Surface Science*, vol. 212-213, 2003, p. 570-574.
- [Ram96] C. E. Ramberg, G. Cruciani, K. E. Spear, R. E. Tressler, **Passive-oxidation kinetics of high-purity silicon carbide from 800° to 1100°C**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79 [11], 1996, p. 2897-2911.

- [Reb00] F. Rebillat, J. Lamon, A. Guette, **The concept of a strong interface applied to SiC/SiC composites with a BN interphase**, Acta Materialia vol.48 2000, p.4609-4618.
- [Ret98] W. B. Retallick, M. P. Brady, D. L. Humphrey, **A phosphoric acid surface treatment for improved oxidation resistance of gamma titanium aluminides**, Intermetallics, vol. 6, 1998, p. 335-337.
- [Rit79] J. E. Ritter, J. N. Humenik, **Static and dynamic fatigue of polycrystalline alumina**, Journal of Materials Science, vol. 14 [3], 1979, p. 626-632.
- [R'Mi11] M. R'Mili, J. Lamon, **Investigation of subcritical crack growth using load relaxation tests on fiber bundles**, Acta Materialia, vol. 2011, p.
- [Rom03] K. V. Romanenko, O. B. Lapina, L. G. Simonova, J. Fraissard, **^1H and ^{29}Si -MAS NMR characterization of silicate fiberglass supports**, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 5, 2003, p. 2686-2691.
- [Ros88] A. R. Rosenfield, W. H. Duckworth, **Comparison of methods for the analysis of fracture mirror boundaries**, Glass Technology, vol. 29 [5], 1988, p. 193-197.
- [Ros10] M. Rose, E. Kockrich, I. Senkovska, S. Kaskel, **High surface area carbide-derived carbon fibers produced by electrospinning of polycarbosilane precursors**, Carbon, vol. 48, 2010, p. 403-407.
- [Rou03] F. Rouquerol, L. Luciani, P. LLewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, **Texture des matériaux pulvérulents ou poreux**, Techniques de l'Ingénieur, P1050, 2003.
- [Row75] D. J. Rowcliffe, P. A. Huber, **Hot gas stress corrosion of silicon nitride and silicon carbide**, Proceedings of the British Ceramic Society, vol. 25, 1975, p. 239-252.
- [Ruf11] B. Rufino, S. Mazerat, M. Couvrat, C. Lorette, H. Maskrot, R. Paillet, **The effect of particle size on the formation and structure of carbide-derived carbon on β -SiC nanoparticles by reaction with chlorine**, Carbon, vol. 49, 2011, p. 3037-3083.
- [Rug94] K.L. Rugg, L.A. Giannuzzi, R.E. Tressler, **The time dependent high temperature mechanical behavior of polycrystalline alpha-SiC fibers**, Ceramic Transactions, vol. 46, 1994, p. 29-40.

- [Rye80] F. J. Ryerson, P. C. Hess, **The role of P_2O_5 in silicate melts**, *Geochimica et Cosmochimica Acta A*, vol. 44, 1980, p. 611-624.
- [Sae84] T. Saeki, E. Narita, H. Naito, **Kinetic study on hydrolysis of silicon phosphate in aqueous alkaline solutions**, *The Chemical Society of Japan*, vol. 57, 1984, p. 1591-1595.
- [Sah59] C. T. Sah, H. Sello, D. A. Tremere, **Diffusion of phosphorus in silicon oxide film**, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 11, 1959, p. 288-298.
- [Sak87] K. Sakamoto, K. Nishi, F. Ichikawa, S. Ushio, **Segregation and transport coefficients of impurities at the Si/SiO₂ interface**, *Journal of Applied Physics*, vol. 61 [4], 1987, p. 1553-1555.
- [Sak06] S. Sakida, T. Nanba, Y. Miura, **Structural change around Si atoms in P₂O₅-SiO₂ binary glasses before and after annealing by ²⁹Si MAS NMR Spectroscopy**, *Chemistry Letters*, vol. 35 [11], 2006, p. 1268-1269.
- [San54] E. B. Shand, **Experimental study of fracture of glass: I, the fracture process**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 37 [2], 1954, p. 52-59.
- [Sar11] R. Sarrazin, **Phénomène d'endommagement progressif des fibres SiC en fatigue statique aux températures intermédiaires**, Rapport de stage interne au LCTS, 2011
- [Sau04] C. Sauder, **Effet de l'irradiation sur le comportement des fibres de carbure de silicium**, Rapport Interne au LCTS, SEMES-050001, 2004.
- [Saw85] L. C. Sawyer, R. Arons, F. Haimbach, M. Jaffe, K. D. Rappaport, **Characterization on Nicalon: strength, structure, and fractography**, *Ceramic Engineering and Surface Proceedings*, vol. 6 [7-8], 1985, p. 567-575.
- [Saw87] L. C. Sawyer, M. Jamieson, D. Brikowski, M. H. Haider, R. T. Chen, **Strength, structure, and fracture properties of ceramic fibers produced from polymeric precursors: I, base-line studies**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70 [11], 1987, p. 798-810.

- [Sch68] P. F. Schmidt, W. Gelder, J. Drobek, **Phosphorus concentration profile and phase segregation in phosphosilicate glass on SiO₂ films**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 115 [1], p. 79-84.
- [Sch81] S. A. Schwarz, R. W. Barton, C. P. Ho, C. R. Helms, **Studies of phosphorus pile-up at the Si-SiO₂ interface using auger sputter profiling**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 128 [5], 1981, p. 1101-1106.
- [Sch82] J. Schlichting, **Oxygen transport through silica surface layers on silicon-containing ceramic materials**, High Temperature High Pressure, vol. 14 [6], 1982, p. 717-724.
- [Sch00] G. Schumacher, F. Dettenwanger, M. Shütze, A. Iberl, D. Reil, **XRD investigations of the phosphorus effect on the oxidation of TiAl alloys by high-resolution methods**, Oxidation of Metals, vol. 54 [3-4], 2000, p. 317-337.
- [Sch11] M. Schmirler, F. Glenk, B. J. M. Etzold, **In-situ thermal activation of carbide-derived carbon**, Carbon, vol. 49 [11], p. 3679-3686.
- [Sek88] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, K. Uchida, **6-coordinated Si⁴⁺ in SiO₂-P₂O_{5/2} glasses - ²⁹Si MAS NMR method**, Nippon seramikku kyokai, vol. 96 [5], 1988, p. 571-573.
- [Sem03] K. Semmelroth, F. Schmid, D. Karg, G. Pensl, M. Maier, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth, **Growth of phosphorus-doped 6H-SiC Single crystals by the modified Lely method**, Materials Science Forum, vols. 433-436, 2003, p. 63-66.
- [Sem04] K. Semmelroth, N. Schulze, G. Pensl, **Growth of SiC polytypes by the physical vapour transport technique**, Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 16, 2004, p. 1597-1610.
- [Ser98] H. Serizawa, C. A. Lewinsohn, G. E. Youngblood, R. H. Jones, D. E. Johnston, A. Kohyama, **High temperature strength and oxidation resistance of newly developed SiC fibers**, Transactions of Joining and Welding Research Institute, vol. 27 [1], 1998, p. 57-60.
- [Ses82] S. G. Seshadri, M. Srinivasan, G. W. Weber, **Evaluation of slow crack growth parameters for silicon carbide ceramics**, Journal of Materials Science, vol. 17, 1982, p. 1297-1302.

-
- [Sha67] B. Shand, **Breaking Stress of Glass Determined from Fracture Surfaces**, Glass Industry, vol. 48 [4], 1967, p. 190-194.
- [Shi92a] T. Shimoo, Y. Kakehi, K. Kakimoto, K. Okamura, **Oxidation kinetics of amorphous Si-Ti-C-O fibers**, Nippon Kinzoku Gakkaishi, vol. 56 [2], 1992, p. 175-183.
- [Shi92b] T. Shimoo, H. Chen, K. Okamura, **Mechanism of oxidation of Si-C-O fibers**, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 100 [7], 1992, p. 929-935.
- [Shi94] T. Shimoo, T. Hayatsu, M. Takeda, H. Ichikawa, T. Seguchi, K. Okamura, **Mechanism of oxidation of low-oxygen SiC fiber prepared by electron radiation curing method**, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 102 [7], 1994, p. 617-622.
- [Shi98] T. Shimoo, F. Toyoda, K. Okamura, **Effect of oxygen partial pressure on oxidation rate of Si-C-O fiber**, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 106 [5], 1998, p. 447-451.
- [Shi99a] M. Shibuya, **The oxidation behavior of Si-Ti-C-O fibers at 1000°C**, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 105 [5], 1997, p. 443-445.
- [Shi99a] M. Shibuya, H. Yamaoka, K. Kumagawa, T. Yamamura, **Production and properties of polymetallocarbosilane-derived fibers**, CIMTECH-World ceramics congress and forum on new materials, 9, 1999, p. 63-70.
- [Shi99b] T. Shimoo, F. Toyoda, K. Okamura, **Effect of oxidation condition on thermal stability of Si-C-O fiber coated with SiO₂ film**, Nippon seramikku kyokai gakujutsu ronbunshi, vol. 107 [3], 1999, p. 263-269.
- [Shi00a] T. Shimoo, K. Okamura, F. Toyoda, **Thermal stability of SiO₂-coated SiC fiber (Hi-Nicalon) under argon atmosphere**, Journal of Materials Science, vol. 35, 2000, p. 3811-3816.
- [Shi00b] T. Shimoo, H. Takeuchi, M. Takeda, K. Okamura, **Oxidation kinetics and mechanical property of stoichiometric SiC fibers (Hi-Nicalon-S)**, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 108 [12], 2000, p. 1096-1102.
- [Shi00c] T. Shimoo, F. Toyoda, K. Okamura, **Oxidation kinetics of low-oxygen silicon carbide fiber**, Journal of Materials Science, vol. 35, 2000, p. 3301-3306.

- [Sib94] F. Sibieude, J. Rodriguez-Viejo, M. T. Clavaguera-Mora, **High temperature oxidation of CVD beta-SiC. 1 Experimental study**, Journal of the European Ceramic Society, vol. 13, 1994, p. 167-184.
- [Sic04] D; Siche, D. Klimm, T. Hölzel, A. Wohlfart, **Reproducible defect etching of SiC single crystals**, Journal of the Crystal Growth, vol. 270, 2004, p. 1-6.
- [Sim84a] G. Simon, A. R. Bunsell, **Creep behaviour and structural characterization at high temperatures of Nicalon SiC fibres**, Journal of Materials Science, vol. 19, 1984, p. 3658-3670.
- [Sim84b] G. Simon, A. R. Bunsell, **Mechanical and structural characterisation of the Nicalon silicon carbide fibre**, Journal of Materials Science, vol. 19, 1984, p. 3649-3657.
- [Sin76] S. C. Singhal, **Effect of water vapor on the oxidation of hot-pressed silicon nitride and silicon carbide**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 59 [1-2], 1976, p. 81-82.
- [Sla91] A. Slaoui, B. Hartiti, M. C. Busch, J. C. Muller, P. Siffert, **Rapid thermal oxidation of heavily doped silicon**, Materials Research Society, vol. 224, 1991, p. 409-414.
- [Smi78] I. W. Smith, **The intrinsic reactivity of carbons to oxygen**, fuel, vol. 57, 1978, p. 409-414.
- [Smo04] E. A. Smorgonskaya, R. N. Kyutt, A. AM. Danishevskii, S. K. Gordeev, **Ultra-small angle X-ray scattering from bulk nanoporous carbon produced from silicon carbide**, Carbon, vol. 42, 2004, p. 405-413.
- [Sno66] E. H. Snow, B. E. Deal, **Polarization phenomena and other properties of phosphosilicate glass films on silicon**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 113 [3], 1966, p. 263-269.
- [Sou37] J. C. Southard, R. A. Nelson, **The vapour pressure of phosphorus pentoxide**, Journal of the American Chemical Society, vol. 59, 1937, p. 911-916.
- [Ste48] J. M. Stevels, **Progress in the theory of the physical properties of glasses**, American Elsevier Publishing New York, 1948.

- [Sug95] M. Sugimoto, T. Shimoo, K. Okamura, Seguchi, **Reaction mechanisms of silicon carbide fiber synthesis by heat treatment of polycarbosilane fibers cured by radiation: II, free radical reaction**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 78 [7], 1995, p. 1849-1852.
- [Sus97] M. Susa, K. Kawagishi, N. Tanaka, K. Nagata, **Diffusion mechanism of phosphorus from phosphorous vapor in amorphous silicon dioxide film prepared by thermal oxidation**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 144 [7], 1997, p. 2552-2558.
- [Suz02] K. Suzuki, K. Kumagawa, T. Kamiyama, M. Shibuya, **Characterization of the medium-range structure of Si-Al-C-O, Si-Zr-C-O and Si-Al-C Tyranno fibers by small angle X-ray scattering**, Journal of Materials Science, vol. 37, 2002, p. 949-953.
- [Tak96] M. Takeda, J. Sakamoto, A. Saeki, H. Ichikawa, **Mechanical and structural analysis of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S**, Ceramic engineering and science proceedings, vol. 17 [4-5], 1996, p. 35-42.
- [Tak98] M. Takeda, A. Urano, J. I. Sakamoto, Y. Imai, **Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S**, Journal of Nuclear Materials, vols. 258-263; 1998, p. 1594-1599
- [Tan85] H. Tanaka, Y. Inomata, K. Hara, H. Hasegawa, **Normal sintering of Al-doped β -SiC**, Journal of Materials Science Letter, vol. 4, 1985, p 315-317.
- [Tau05] D. Tauch, P. Wange, C. Rüssel, **Effect of TiO₂, ZrO₂ and ZnO addition on the Hydrolytic durability, viscosity and crystallization behaviour of fibre glasses**, Glass Science and Technology, vol. 78 [3], 2005, p. 111-116.
- [Tay47] N. W. Taylor, **Mechanism of fracture of glass and similar brittle solids**, Journal of Applied Physics, vol. 18, 1947, p. 943-956.
- [Tay98a] S. T. Taylor, Y. T. Zhu, W. R. Blumenthal, M. G. Stout, D. P. Butt, T. C. Lowe, **New perspective on the fracture of Nicalon fibers**, Fatigue and Fracture Mechanics, vol. 29, 1998, p. 1-11.

- [Tay98b] S. T. Taylor, Y. T. Zhu, W. R. Blumenthal, M. G. Stout, D. P. Butt, T. C. Lowe, **Characterization of Nicalon fibres with varying diameters part I strength and fracture studies**, Journal of the Materials Science, vol. 33, 1998, p. 1465-1473.
- [Tho89] M. D. Thouless, O. Sbaizero, L. S. Sigl, A. G. Evans, **Effect of interface mechanical properties on pullout in a SiC-fiber-reinforced lithium aluminium silicate glass-ceramic**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 72 [4], 1989, p. 525-532.
- [Tho90] R. Thomson, **The molecular wedge in brittle crack: a simulation of mica/water**, Journal of Materials Research, vol. 5 [3], 1990, p. 524-534.
- [Tie62] T.-Y. Tien, F. A. Hummel, **The system SiO₂-P₂O₅**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 45, 1962, p. 422-424.
- [Til73] E. Tillmanns, W. Gebert, W. H. Baur, **Computer simulation of crystal structures applied to the solution of the superstructure of cubic silicodiphosphate**, Journal of Solid State Chemistry, vol. 7, 1973, p. 69-84.
- [Tre85] R. E. Tressler, J. A. Costello, Z. Zheng, **Oxidation of silicon carbide ceramics**, in Industrial Heat Exchangers, Editors: A. J. Hayes, American Society for Metals, 1985, p. 307-314.
- [Tri75] W. C. Tripp, J. W. Hinze, M. G. Mendiratta, R. H. Huff, A. F. Hampton, J. E. Stroud, E. T. Rodine, **Internal structure and physical properties of ceramics at high temperatures**, Aerospace Research Laboratories report N° 75-0130, 1975, p. 116-125.
- [Tri08] G. Tricot, D. Coillot, E. Creton and L. Montagne, **New insights into the thermal evolution of aluminophosphate solutions: A complementary XRD and solid state NMR study** Journal of the European Ceramic Society, vol. 28 [6], 2008, p. 1135-1141
- [Tro96] T. Troffer, C. Peppermüller, G. Pensl, K. Rottner, A. Schöner, **Phosphorus-related donors in 6H-SiC generated by ion implantation**, Journal of Applied Physics, vol. 80 [7], 1996, p.3739-3743.
- [Tru79] K. Trustrum, A. S. Jayatilaka, **On estimating the Weibull modulus for a brittle material**, Journal of Materials Science, vol. 14, 1979, p. 1080-1084.

- [Tui70] F. Tuinstra, J. L. Koenig. **Characterization of Graphite Fiber Surfaces with Raman Spectroscopy**, Composite Materials. vol. 4, 1970, p. 492-499.
- [Ube] **Tyranno Fiber**, Ube Industries, 1978-10, Kogushi, Ube City, Japan
- [Urb04] S. Urbonaite, J.M. Juarez-Galan, J. Leis, F. Rodriguez-Reinoso, G. Svensson, **Porosity development along the synthesis of carbons from metal carbides**, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 113, 2008, p. 14-21.
- [Vak11] C. Vakifahmetoglu, V. Presser, S.-H. Yeon, P. Colombo, Y. Gogotsi, **Enhanced hydrogen and methane gas storage of silicon oxycarbide derived carbon**, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 144, 2011, p. 105-112.
- [Vic02] I. C. Vickridge, I. Trimaille, J.-J. Ganem, S. Rigo, C. Radtke, I. J. R. Baumvol, F. C. Stedile, **Limiting step involved in the thermal growth of silicon oxide films on silicon carbide**, Physical Review Letters, vol. 89 [25], 2002, p. 256102-1-4.
- [Vin99] P. Vincenzini, **Advanced structural fiber composites**, Proceedings of topical symposium V of the Forum of New Materials of the 9th CIMTEC, 1999.
- [Vir97] J. P. Viricelle, D. Bahloul-Hourlier, P. Goursat, **Oxidation behaviour of SiC based fiber**, Key Engineering Materials, vols. 127-131, 1997, p. 203-210.
- [Völ63] H. Völlenklee, A. Wittman, H. Nowotny, **Die verbindungen $2\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ und $2\text{GeO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$** , Monatshefte für Chemie, vol. 94, 1963, p. 819-821.
- [Von46] B. Vonnegut, J. L. Glathart, The effect of temperature on the strength and fatigue of glass rods, Journal of Applied Physics, vol. 17, 1946, p. 1082-1086.
- [Wag04] A. S. Wagh, **Chemically bonded phosphate ceramics, 21st century materials with diverse applications**, Elsevier, 2004
- [Wan02] R. Wang, I. B. Bhat, T. P. Chow, **Epitaxial growth of n-type SiC using phosphine and nitrogen as the precursors**, Journal of applied Physics, vol. 92 [12], 2002, p. 7587-7592.
- [War38] B. E. Warren, J. Biscoe, **The structure of silica glass by x-ray diffraction studies**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 21, 1938, p. 49-54.

-
- [Wei51] W. Weibull, **A statistical distribution function of wide applicability**, Journal of Applied Mechanics, 1951, p. 293-297.
- [Wel03] S. Welz, Y. Gogotsi, M. J. McNallan, **Nucleation, growth, and graphitization of diamond nanocrystals during chlorination of carbides**, Journal of Applied Physics, vol. 93 [7], 2003, p. 4207-4214.
- [Wel06] S. Welz, M. J. McNallan, Y. Gogotsi, **Carbon structures in silicon carbide derived carbon**, Journal of Materials Processing Technology, vol. 179, 2006, p. 11-12.
- [Wie67] S. M. Wiederhorn, **Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass**, Journal of the American Ceramic Society, vol.50 [8], 1967, p.407-414.
- [Wie68] S. M. Wiederhorn, **Moisture assisted crack growth in ceramics**, The International Journal of Fracture Mechanics, vol. 4 [2], 1968, p. 171-177.
- [Wie70] S. M. Wiederhorn, L. H. Boltz, **Stress corrosion and static fatigue of glass**, Journal of American Ceramic Society, vol. 53 [10], 1970, p. 543-548.
- [Wie74] S. M. Wiederhorn, **Subcritical crack growth in ceramics**, Fracture Mechanics of Ceramics, vol. , Edited by Bradt, D. P. Hasselman, F. F. Lange, Plenum Press, New York, 1974.
- [Wis05] J. Wisniak, **Phosphorus - from discovery to commodity**, Indian Journal of Chemical Technology, vol. 12, 2005, p. 108-122.
- [Wun11] M. Wunder, B. Jeanneret, **Sur l'action de l'acide phosphorique sirupeux sur divers alliages obtenus au four électrique**, Académie des Sciences de Paris, tome 152, 1911, p. 1770-1771.
- [Xu01] Y. Xu, L. Cheng, L. Zhang, D. Yan, C. You, **Optimization of sample number for Weibull function of brittle materials strength**, Ceramics International, vol. 27, 2001, p. 239-241.

- [Yaj76] S. Yajima, M. Omori, J. Hayashi, K. Okamura, T. Matsuzawa, C. F. Liaw, **Simple synthesis of the continuous SiC fiber with high tensile strength**, Chemistry Letters, 1976, p. 551-554.
- [Yaj78] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M. Limura, **Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength an high Young's modulus**, Journal of Materials Science, vol. 13, 1978, p. 2569-2576.
- [Yam01] H. Yamaoka, M. Shibuya, K. Kumagawa, K. Okamura, **Oxidation resistance of Si-M (M=Ti, Zr)-C-O fiber**, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 109 [3], 2001, p. 217-221.
- [Yeo10] S.-H. Yeon, P. Eddington, Y. Gogotsi, J. E. Fischer, C. Vakifahmetoglu, P. Colombo, **Caride-derived-carbons with hierarchical porosity from a preceramic polymer**, Carbon, vol. 48, 2010, p. 201-210.
- [Yol80] B. E. Yoldas, **Formation of titania - silica glasses by low temperature chemical polymerisation**, Journal of Non-Crystalline Solids, vols. 38-39, 1980, p. 81-86.
- [You01] G. E. Youngblood, C. Lewinsohn, R. H. Jones, A. Kohyama, **Tensile strength and fracture surface characterization of Hi-Nicalon SiC fibers**, Journal of Nuclear Materials, vol. 289, 2001, p. 1-9.
- [You06] R. Youngman, C. Hogue, B. Aitken, **Crystallization of silicon pyrophosphate from silicophosphate glasses as monitored by multi-nuclear NMR**, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 984, 2007.
- [Yun96a] H. M. Yun, J. A. DiCarlo, **Time/temperature dependant tensile strength of SiC and Al₂O₃ - based fibers**, Advances in Ceramic Matrix Composites III, Ceramic Transaction, vol. 74, 1996, p. 17-25.
- [Yun96b] H. M. Yun, J. A. DiCarlo, **Thermomechanical behavior of advanced SiC fiber multifilament tows**, Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 17 [4], 1996, p. 61-67.
- [Zac32] W. H. Zachariasen, **The atomic arrangement in glass**, Journal of the American Chemical Society, vol. 54 [10], 1932, p. 3841-3851.

-
- [Zha01] W. Zhang, X. Han, X. Liu, X. Bao, **The stability of nanosized HZSM-5 zeolite: a high-resolution solid-state NMR study**, Microporous Materials, vol. 50, 2001, p. 13-23.
- [Zhe90a] Z. Zheng, R.E. Tressler, K. E. Spear, **Oxidation of single-crystal silicon carbide, part I experimental studies**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 137 [3], 1990, p. 854-858.
- [Zhe90b] Z. Zheng, R.E. Tressler, K. E. Spear, **Oxidation of single-crystal silicon carbide, part II kinetic model**, Journal of the Electrochemical Society, vol. 137 [9], 1990, p. 2812-2816.
- [Zhe06] D. M. Zheng, X. D. Li, Y. X. Yu, D. F. Zhao, **Conversion of polyaluminocarbosilane (PACS) to Si-Al-C-(O) fibers: evolutions and effect of oxygen**, Transaction of Nonferrous Metals Society of China, vol. 16, 2006, p. 254-258.
- [Zhu97a] Y. T. Zhu, W. R. Blumenthal, S. T. Taylor, T. C. Lowe, **Analysis of size dependence of ceramic fiber and whisker strength**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 80 [6], 1997, p. 1447-1452.
- [Zhu97b] Y. T. Zhu, S. T. Taylor, M. G. Stout, D. P. Butt, W. R. Blumenthal, T. C. Lowe, **On the statistical strength of Nicalon fibers and its characterization**, 21. annual conference and expo on composites, 1997.
- [Zim04] T. M. Zima, N. I. Baklanova, A. T. Titov, **The behavior of the oxide-coating Nicalon fibers exposed to air at 1000°C**, Journal of the European Ceramic Society, vol. 25, 2004, p. 1943-1952.
- [Zin06] A.V. Zinovev, J.F. Moore, J. Hryn, and M.J. Pellin, **Etching of hexagonal SiC surfaces in chlorine-containing gas media at ambient pressure**, Surface Science, vol. 600, 2006, p. 2242-2251.
- [Zwa89] S. van der Zwaag, **The concept of filament strength and the Weibull modulus**, Journal of Testing and Evaluation, vol. 17 [5], 1989, p. 292-298.