



HAL
open science

Composites C/C à Interface Modulée : Elaboration et Relation Microstructure - Comportement

Magali Rollin

► **To cite this version:**

Magali Rollin. Composites C/C à Interface Modulée : Elaboration et Relation Microstructure - Comportement. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2007. Français. NNT : . tel-03623001

HAL Id: tel-03623001

<https://hal.science/tel-03623001v1>

Submitted on 29 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.

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Magali ROLLIN**

Ingénieur ENSICAEN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Composites C/C à Interface Modulée : Elaboration et Relation Microstructure - Comportement

Soutenue le 18 janvier 2007

Après avis de :

Mme Cathie VIX-GUTERL – Directeur de Recherche
M. Dominique ROUBY – Professeur

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Cathie VIX-GUTERL – Directeur de Recherche
M. Dominique ROUBY – Professeur
M. Guy FURDIN – Professeur
Mme Sandrine BAUD – Ingénieur Messier-Bugatti
M. Alain GUETTE – Professeur
M. Jacques LAMON – Directeur de Recherche
M. René PAILLER – Ingénieur de Recherche

Rapporteurs
Président

Examineurs

A mes collègues,

Une chose est sûre, je ne quitte pas le LCTS comme j'y suis arrivée. Pendant mes trois années de thèse, j'ai acquis énormément d'expérience, non seulement technique et scientifique, mais aussi relationnelle. Et je vous en suis pleinement redevable... Merci donc à vous tous.

En ce qui concerne la thèse, je l'ai vécue comme un véritable projet et je ne serais parvenue à un tel résultat si je n'avais pas travaillé avec des gens aussi performants et volontaires. C'est pour cela que je tiens à partager les félicitations que j'ai reçues lors de ma soutenance avec tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

Ainsi, tout d'abord, je remercie M. Guette, directeur du LCTS, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Ensuite, je voudrais témoigner toute ma gratitude à M. Lamon et M. Pailler, mes directeurs de thèse, qui m'ont soutenue et appris énormément. Merci du fond du cœur à mes ingénieurs de suivi, Sandrine Baud, Pascale Jacquemard et Michel Cataldi, de m'avoir toujours accompagnée avec le sourire et d'avoir porté un si vif intérêt à mes travaux,

Je souhaite également remercier et, par la même occasion, féliciter Catherine François, Stéphane Jouannigot, Bruno Humiez et Muriel Alrivie, qui ont contribué à caractériser les interfaces fibre/matrice des composites élaborés. C'était, et de loin, la partie la plus délicate et la plus incertaine de ma thèse, mais aussi la plus importante. Merci et félicitations à Antonin, le champion du monde des stagiaires, qui en six mois, a réussi à boucler un programme énorme tout en fournissant des résultats d'une très grande qualité.

J'ai bénéficié d'un excellent soutien technique, mais aussi logistique (merci en particulier à Titi Malard) et moral.

Ainsi, j'ai une pensée amicale pour Georges Chollon et Francis Rebillat, qui savaient trouver les mots justes quand le doute s'installait, phénomène récurrent. Je tiens aussi à remercier Marie-Paule Kovacs de m'avoir encouragée, pour la thèse et l'après thèse. Et puis, un grand merci tout plein d'émotion à tous les thésards et les stagiaires dont j'ai croisé la route :

- tout d'abord, les petits gars de ma promo, Dom, Will, NEF, Christophe, Jean et Yvan, qui ont souffert en même temps que moi, notamment pour la rédaction du mémoire,*
- Aurélie, qui fut une colloc de bureau d'une gentillesse hors norme,*
- et Sophie, la Floriase, Podo, Alix, Guillaume (et j'en oublie...) qui m'ont permis de garder le sourire face aux nombreux obstacles de la dernière année de thèse.*

A mes parents et à mon frère, Sébastien,

Je voudrais vous dire que je vous aime très fort et que c'est la confiance que vous m'avez toujours témoignée qui m'a permis de parvenir jusqu'au grade de Docteur.

Enfin, le meilleur pour la fin... pour mon Lolo. Tout n'a pas toujours été bleu dans notre ciel : des nuages, des orages, une grosse tornade. Et puis finalement, le soleil brille plus fort que jamais (vive le réchauffement climatique !). Merci à toi d'avoir été là, dans mon cœur, toujours...

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	5
------------------------------	----------

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION	9
---------------------	----------

Partie 1 : LES COMPOSITES C/C	11
--------------------------------------	-----------

1. Le carbone	12
1.1. Structure	12
1.2. Propriétés	13
2. Les composites C/C : description	15
2.1. Fibres ex-PAN et préformes	16
2.2. Matrice carbone densifiée par voie gazeuse	18
3. Propriétés et applications	19
3.1. Propriétés	20
3.2. Domaines d'application	21

Conclusion partielle	21
-----------------------------	-----------

Partie 2 : LES INTERFACES FIBRE/MATRICE	23
--	-----------

1. Définition et comportement	24
1.1. Définition et mode d'endommagement	24
1.2. Impact de la force de la liaison interfaciale	25
1.3. Facteurs influents sur l'interface : cas des composites C/C	28
2. Rôle des interfaces F/M dans les composites C/C	31
2.1. Rôle mécanique	31
2.2. Rôle dans l'oxydation	34
2.3. Rôle tribologique	36

Conclusion partielle	38
-----------------------------	-----------

Partie 3 : EVALUATION ET MODIFICATION DES INTERFACES	39
---	-----------

1. Evaluation des propriétés interfaciales	40
1.1. Les approches inverses	40
1.2. Les techniques locales	42
1.3. Limites des techniques dans le cas des composites C/C	45
2. Modification des propriétés interfaciales	46
2.1. Procédés courants	46
2.2. Autres traitements pour les composites C/C	47

Conclusion partielle	52
-----------------------------	-----------

CONCLUSION	53
-------------------	-----------

Chapitre II**TRAITEMENT ET PROPRIETES DES FIBRES**

INTRODUCTION	55
Partie 1 : TRAITEMENT DES PREFORMES	57
1. Présentation du substrat	58
1.1. Structure	58
1.2. Propriétés des fibres	58
2. Préparation des précurseurs liquides	60
2.1. Suspensions colloïdales : mise en solution des poudres	60
2.2. Sol-gel polymériques	63
2.3. Solutions avec source de carbone	65
3. Dépôt des précurseurs liquides	67
3.1. Cas de la suspension colloïdale Ludox [®] AS40 à base de silice	67
3.2. Cas des sol-gel polymériques	67
3.3. Cas des suspensions colloïdales à base de SiC, C _d et ZrO ₂	67
4. Carboréduction	70
4.1. Caractéristiques des fours	70
4.2. Système (SiO ₂ – préforme)	70
4.3. Système (TiO ₂ et ZrO ₂ – préforme)	71
Conclusion partielle	72
Partie 2 : RESULTAT DES TRAITEMENTS	75
1. Protocole de caractérisation	76
1.1. Etat de surface des fibres	76
1.2. Nature des particules ou des films présents sur les fibres	77
1.3. Tenue mécanique des fibres	78
2. Les fibres après dépôt par voie liquide	79
2.1. Suspensions colloïdales	79
2.2. Sol-gel polymériques	87
3. Les fibres après carboréduction	88
3.1. Transformation des dépôts à base de silice	88
3.2. Transformation des dépôts à base d'oxydes de Ti et de Zr	92
4. Les fibres des composites à interface modulée	97
4.1. Les dérivés de la silice	97
4.2. Les traitements avec saccharose	98
4.3. Particules déposées	98
Conclusion partielle	99
Partie 3 : INTERPRETATION DES RESULTATS	101
1. Les dépôts par voie liquide	102
1.1. A partir des suspensions colloïdales	102
1.2. A partir des sol-gel polymériques	103
1.3. Le vieillissement des sol-gel	103

2. Les mécanismes de carboréduction	104
2.1. Carboréduction de SiO ₂	104
2.2. Carboréduction de TiO ₂ et ZrO ₂	108
3. Réactivité du système	111
3.1. Systèmes (SiO ₂ – saccharose – préforme)	111
3.2. Systèmes (TiO ₂ ou ZrO ₂ – saccharose ou méthyl-cellulose – préforme)	113
Conclusion partielle	114
CONCLUSION	117

Chapitre III

RELATION ENTRE MICROSTRUCTURE ET COMPORTEMENT DES COMPOSITES C/C

INTRODUCTION	119
Partie 1 : METHODOLOGIE	121
1. Protocole de caractérisation	122
1.1. Comportement macroscopique	122
1.2. Analyse de la microstructure interfaciale	124
2. Méthode pour déterminer la force de la liaison fibre/matrice	125
2.1. Aspect expérimental	125
2.2. Analyse des essais d'indentation sur fibres	127
2.3. Analyse des essais de traction [90/30/-30] _n	130
Conclusion partielle	132
Partie 2 : PROPRIETES DES COMPOSITES	135
1. Propriétés interfaciales	136
1.1. Microstructure	136
1.2. Comportement mécanique	140
2. Propriétés macroscopiques	142
2.1. Densité et diffusivité thermique	142
2.2. Comportement en traction	143
2.3. Comportement en compression	145
3. Récapitulatif des propriétés	147
3.1. Composite M370	147
3.2. Composite PALS999	148
3.3. Composite PAL998	148
3.4. Composite PAL1007	148
3.5. Composite PALT1000	149
3.6. Composite PAD1340	149
Conclusion partielle	149

Partie 3 : CORRELATION DES PROPRIETES	151
1. La microstructure interfaciale	152
1.1. Origine de la forte cohésion interfaciale	152
1.2. Modification de la composition des interfaces	153
2. De la microstructure à l'endommagement des interfaces	154
2.1. Rôle des éléments microstructuraux	155
2.2. Interaction des éléments microstructuraux	156
2.3. Estimation de la force de liaison interfaciale	158
3. Des propriétés interfaciales au comportement global	159
3.1. Origine de la rigidification	159
3.2. Origine de la rupture prématurée	159
Conclusion partielle	161
CONCLUSION	163

CONCLUSION GENERALE	165
----------------------------	------------

REFERENCES	169
-------------------	------------

ANNEXES	181
----------------	------------

INTRODUCTION GENERALE

Les **composites Carbone/Carbone (C/C)** ont initialement été développés pour rigidifier le graphite, fragile. Encore à l'heure actuelle, ces matériaux sont avant tout appréciés pour leurs **propriétés mécaniques**.

Capables de les conserver à des températures très élevées, ils sont adaptés à bon nombre d'applications **hautement énergétiques**, notamment dans les secteurs de l'aéronautique et du spatial où leur **légereté** est un atout supplémentaire et où le besoin de performance prévaut contre leur **coût élevé**.

Les composites C/C sont ainsi utilisés dans la fabrication des tuyères de fusées, civiles et militaires, des boucliers thermiques destinés à la rentrée atmosphérique, et aussi des disques de frein d'avion. En effet, en plus de leurs propriétés thermomécaniques et de leur faible poids, ces matériaux sont dotés d'un **comportement tribologique** bien meilleur que l'acier, ce qui les rend idéaux pour le freinage aéronautique.

A titre d'exemple, un Airbus A300-600 lancé à 330 km/h et pesant 170 tonnes, doit pouvoir s'arrêter en moins de 28 s. La plupart de l'énergie cinétique est alors transformée en chaleur par l'intermédiaire des freins de roue : les disques sont fortement comprimés de façon à engendrer un frottement suffisant pour s'opposer au mouvement. Dans un tel système, les températures peuvent atteindre 1800°C. Seuls les composites C/C peuvent supporter une telle pression à si haute température, tout en assurant un freinage efficace.

Outre leurs applications hautement énergétiques, les composites C/C ont fait leur entrée dans le monde médical : la **biocompatibilité** du carbone, alliée là encore à la forte résistance mécanique du composite, a donné naissance à une nouvelle génération de prothèses et d'implants chirurgicaux.

Finalement, ces matériaux doivent leur succès à la combinaison entre des propriétés diversifiées et une qualité primordiale : la **ténacité** face à une sollicitation d'ordre **mécanique**.

Etant donné l'enjeu industriel qu'ils représentent, il serait intéressant d'améliorer encore leurs performances, notamment mécaniques. Pour y parvenir, il est nécessaire, avant toute chose, d'identifier les **mécanismes d'endommagement** mis en jeu.

Les composites C/C sont des homocomposites. Pour la plupart, ils sont composés de **fibres** de carbone, de diamètre inférieur à 10 microns, qui constituent le **renfort**, et d'une **matrice** en carbone enrobant les fibres.

De manière générale, un composite présente, en outre, un troisième élément qui a souvent un rôle fondamental : l'**interface** entre le renfort et la matrice. C'est une zone de contact qui, au cours d'une sollicitation mécanique, en particulier, doit accommoder le comportement du renfort à celui de la matrice et ainsi, assurer le transfert des efforts au sein du composite.

Etant donné le rôle de ces interfaces, leurs propriétés (microstructure, force de la liaison) déterminent le comportement mécanique de bon nombre de composites, notamment ceux dont la matrice est suffisamment rigide pour contrarier le glissement des fibres dans la zone de contact.

Or, les composites C/C sont dotés d'une **matrice souple**, ce qui influe considérablement sur leur comportement et complique également l'étude des interfaces fibre/matrice. De ce fait, les mécanismes d'endommagement ne sont pas clairement identifiés.

Ce travail de thèse s'intéresse donc au **rôle des interfaces fibre/matrice** dans le **comportement** des **composites C/C**, notamment mécanique. L'étude porte en particulier sur les composites à fibres ex-PAN et à matrice densifiée par voie gazeuse, les plus couramment utilisés.

L'objectif initial était d'identifier les **mécanismes d'endommagement** à l'échelle des interfaces fibre/matrice, puis à l'échelle globale du matériau, en comparant le comportement de **composites à interface modulée**.

Pour y parvenir, le travail s'est découpé en trois étapes : d'abord, il a fallu élaborer les composites, puis déterminer leurs propriétés à différentes échelles et enfin, corréler les résultats.

Les interfaces ont été modulées en modifiant les propriétés de **surface** des fibres avant densification de la matrice. Plusieurs procédés à base de traitements par **voie liquide** et **thermiques** ont ainsi été mis au point, de façon à obtenir une gamme étendue d'états de surface homogènes. Ils ont permis d'accroître la **rugosité** des fibres et d'obtenir en surface des **particules** de taille inférieure au micron et de nature variée.

Les particules ont ainsi été déposées par trempage dans des **suspensions colloïdales** – le dépôt a pu être facilité par électrophorèse – ou synthétisées par **carboréduction** : après trempage dans un **sol-gel polymérique**, un traitement haute température a été réalisé de façon à transformer l'oxyde en carbure notamment par consommation du carbone des fibres.

En parallèle, les mécanismes de carboréduction mis en jeu dans les systèmes étudiés ont été déterminés. Leur compréhension est en effet indispensable à la maîtrise des traitements concernés.

Une fois les préformes densifiées, les composites obtenus ont subi un certain nombre de **caractérisations**, à l'échelle de l'interface fibre/matrice et à l'échelle macroscopique, selon un **protocole** établi de façon à pouvoir comparer les résultats sans ambiguïté.

L'interface fibre/matrice a été étudiée du point de vue de sa **microstructure** et de son comportement mécanique. En effet, une technique a pu être développée à partir d'essais de push-out et de traction sur composite, pour évaluer la **force de la liaison interfaciale**, à la fois en mode cisaillement et en mode ouverture.

Quant à l'étude macroscopique, elle s'est focalisée sur les **propriétés mécaniques** en traction ainsi qu'en compression.

Les travaux réalisés ont finalement abouti à **dix composites** qui se différencient à la fois par leur microstructure, la force de la liaison interfaciale et leurs propriétés globales. Les correspondances qui existent entre eux ont permis d'établir une **relation multi-échelle** et ainsi de définir la participation de l'interface fibre/matrice dans le comportement mécanique des composites C/C.

Ce mémoire se compose de **trois chapitres**.

Le premier est une **synthèse bibliographique** qui s'articule elle-même en trois parties. La première présente les composites C/C, ainsi que leurs qualités, leurs défauts, leurs enjeux. Les deux autres portent sur les interfaces fibre/matrice dans les composites à matrice céramique en général, et dans les composites C/C en particulier : l'un définit les interfaces ainsi que leur

rôle au sein des composites, l'autre décrit les moyens existants pour déterminer la force de la liaison interfaciale et pour la modifier.

Le deuxième chapitre est consacré à l'**élaboration** des composites à interface modulée. Il se divise en trois parties. La première est consacrée à la présentation des traitements mis au point, la deuxième à la description de l'état de surface des fibres et la troisième à l'interprétation des résultats ainsi qu'à la compréhension des mécanismes de carboréduction.

Enfin, le troisième chapitre traite de l'**étude** menée sur les composites élaborés, en trois parties. La première établit le protocole de caractérisation et décrit la technique mise au point pour évaluer la force de la liaison interfaciale dans les composites C/C. La deuxième présente les propriétés des composites. La troisième donne, par l'analyse des résultats, la relation entre microstructure, force de la liaison interfaciale et comportement macroscopique.

Les **annexes** fournissent quelques éléments complémentaires de bibliographie, notamment les notions de base de la science du frottement pour aider à comprendre le fonctionnement des interfaces fibre/matrice. Pour finir, elles détaillent les résultats de l'étude de caractérisation menée sur les composites.

En outre, quelques **fiches aide-mémoire** sont proposées au début des annexes, pour faciliter la lecture de ce manuscrit. Elles récapitulent les procédés d'élaboration, les principales propriétés des fibres après traitement, les réactions impliquées dans les mécanismes de carboréduction, ainsi que les propriétés de cinq composites qui ont fait l'objet d'une étude approfondie.

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

INTRODUCTION

Dans un composite, les fibres jouent le rôle de renfort mécanique. Les **composites C/C** ont ainsi été développés pour pouvoir utiliser les propriétés du graphite tout en palliant sa **fragilité**, rédhibitoire pour la majorité des applications potentielles, et notamment leur principale en terme de tonnage : le **freinage aéronautique**.

Cet exemple illustre bien l'importance de la **ténacité** du matériau. Les freins de roue d'un avion sont très souvent constitués de disques en composite C/C. Or, lorsqu'ils sont activés, la mise en compression des disques génère un frottement, ce qui entraîne un cisaillement du matériau. Autant de contraintes mécaniques que le graphite tolérerait mal sans le soutien des fibres.

En plus, cette structure macroscopique particulière confère aux composites C/C des **propriétés tribologiques** autrement mieux adaptées au freinage que celles du graphite, au caractère lubrifiant. A savoir un fort coefficient de frottement allié à une usure faible.

Eu égard à leur performance, les composites C/C sont solidement implantés dans des domaines tels que le spatial et l'aéronautique. Cependant, la sensibilité du carbone à l'**oxydation** est un problème majeur. Pour les composites, la dégradation se manifeste non seulement par une **perte de matière**, mais aussi par une **chute des propriétés mécaniques**. Ce défaut cumulé au coût élevé des matériaux, lié au procédé de fabrication, a pour conséquence de limiter leurs applications.

Un composite C/C est avant tout un matériau hétérogène. Les deux éléments qui le composent, renfort fibreux et matrice, sont séparés par des interfaces. Ce sont des zones de discontinuité qui prennent part au comportement global.

En particulier, les **interfaces fibre/matrice** participent à la ténacité du composite en permettant aux fibres de dévier les fissures. Elles interviennent aussi dans d'autres processus : elles sont notamment un point faible vis-à-vis de l'**oxydation** et semblent impliquées dans les mécanismes d'**usure** des disques de frein. En effet, pour cette application, une modification de la zone interfaciale peut changer le comportement global du matériau. En plus, des travaux de nanorayure ont montré que les interfaces contrôlaient l'arrachement des fibres transverses sous des sollicitations de contact.

Etant donné l'impact des interfaces fibre/matrice sur les propriétés des composites en général et des C/C en particulier, parvenir à les **contrôler** est un enjeu de taille. Or, c'est leur **microstructure** (rugosité, liaisons chimiques) qui détermine en grande partie leur

comportement, notamment parce que, tout comme un frein, une interface est un **système tribologique**, une zone de contact entre deux corps.

Cependant, si de nombreux auteurs s'intéressent aux interfaces fibre/matrice pour les autres composites à matrice céramique, peu de travaux concernent le cas des C/C et en particulier l'évaluation de leur **liaison fibre/matrice**.

La synthèse bibliographique qui sert d'introduction à la présente étude, se décompose en trois parties. La première présente les **composites carbone/carbone**. Elle précise leur composition, leurs propriétés, et donne le procédé de fabrication propre aux matériaux étudiés. Les deux autres sont consacrées aux **interfaces fibre/matrice** : la deuxième partie décrit leur rôle au sein du composite ainsi que leurs propriétés propres, et la troisième présente les moyens qui existent pour les caractériser et les modifier.

Chapitre I - Partie 1

LES COMPOSITES C/C

La naissance des **composites carbone/carbone**, au cours des années 50, coïncide avec l'apparition de fibres de carbone suffisamment résistantes [THOMAS, 1993]. Initialement développés pour rigidifier le **graphite** fragile, ils furent les premiers **homocomposites**, constitués d'une matrice et d'un renfort de même identité chimique. Ces matériaux appartiennent à la famille des Composites à Matrice Céramique (CMC), qui sont appréciés en particulier pour leur caractère **réfractaire**.

Un composite C/C est constitué de **fibres** et d'une **matrice**, dont la structure atomique est proche de celle du graphite. Malgré cela, il possède des propriétés qui lui sont propres, et notamment, en règle générale, un bon comportement :

- **thermomécanique** : sa ténacité est conservée à très haute température,
- et **tribologique** : il présente un fort coefficient de frottement allié à une usure faible.

Par contre, il est particulièrement sensible à l'**oxydation**, ce qui peut être limitant pour les applications hautement énergétiques.

Malgré leurs défauts, ces matériaux sont largement implantés dans le monde du spatial et de l'aéronautique. D'ailleurs, il existe plusieurs procédés pour les fabriquer. Les fibres de carbone sont couramment obtenues à partir de **fibres polymères**. Quant à la matrice, elle peut être déposée par **voie gazeuse**.

Cette première partie de la synthèse bibliographique a pour objectif de présenter les composites C/C à la base de cette étude. Elle décrit leur mode de fabrication, leurs propriétés générales et leurs applications.

1. Le carbone

Les propriétés d'un matériau carboné varient en fonction de sa **microtexture** ou plus exactement, elles sont gouvernées par la configuration électronique des atomes.

Les **fibres** et la **matrice** des composites C/C sont constituées de **carbones turbostratiques**. La structure de ces matériaux, proche de celle du **graphite**, présente un degré d'organisation variable. De ce fait, il est possible de moduler leurs propriétés qui, par ailleurs, sont **anisotropes**.

1.1. Structure

Le carbone est allotropique. Ses deux formes cristallisées les plus courantes sont le **diamant** et le **graphite**.

• Diamant et graphite

Le diamant et le graphite se distinguent avant tout par l'état d'**hybridation** des atomes de carbone : sp^3 pour le diamant, sp^2 pour le graphite. Cette différence à l'échelle atomique a des conséquences sur la structure, et donc sur les propriétés.

En effet, alors que les atomes de carbone du diamant sont engagés dans quatre liaisons covalentes avec ses plus proches voisins, ceux du graphite n'en donnent que trois. Il en résulte un **réseau tridimensionnel de tétraèdres** pour le diamant et une structure lamellaire pour le graphite, constituée par l'**empilement de plans** formés d'**hexagones**, appelés plans de graphène (**Fig. I.1-1**).

Cette structure lamellaire confère au graphite un caractère **anisotrope** et autorise plusieurs **degrés d'organisation**, contrairement au diamant.

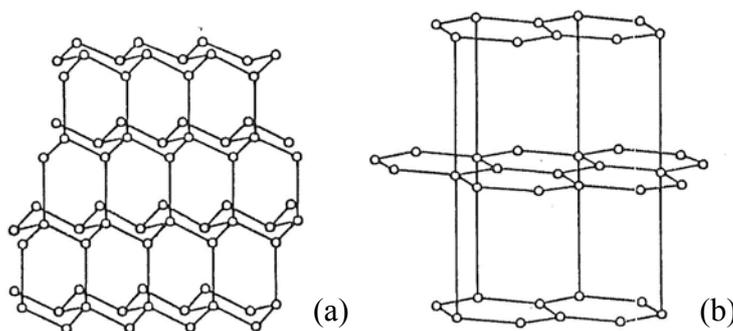


Fig. I.1-1 : Arrangement des atomes de carbone dans la structure du (a) diamant et du (b) graphite [YODER, 1992]

• Les carbones turbostratiques

La plupart des carbones synthétisés présentent une structure proche de celle du graphite avec des défauts atomiques ou des erreurs dans l'empilement des plans de graphène. Ils sont appelés **carbones turbostratiques** [BRISCOE et al., 1942].

Dans ce désordre, il existe des zones organisées, les **cristallites** [OBERLIN, 1989]. Elles sont donc formées de plans de graphène parallèles. Or, si leur orientation le permet, la structure

d'un carbone turbostratique peut évoluer vers celle du graphite, partiellement ou totalement. Cette transformation qui se fait par traitement thermique est appelée **graphitisation** et se déroule en trois étapes (**Fig. I.1-2**) [OBERLIN, 1989] :

1. Entre 800 et 1500°C, les cristallites s'organisent en colonnes.
 2. De 1500 à 2000°C, les plans de graphène se réunissent par les bords, il en résulte un empilement distordu ; en même temps, les derniers hétéroatomes sont éliminés.
 3. De 2000 à 2200°C, l'énergie d'activation est suffisante pour faire disparaître les défauts dans les plans (lacunes, atomes interstitiels).
- Au-delà de 2800°C, la structure n'évolue plus.

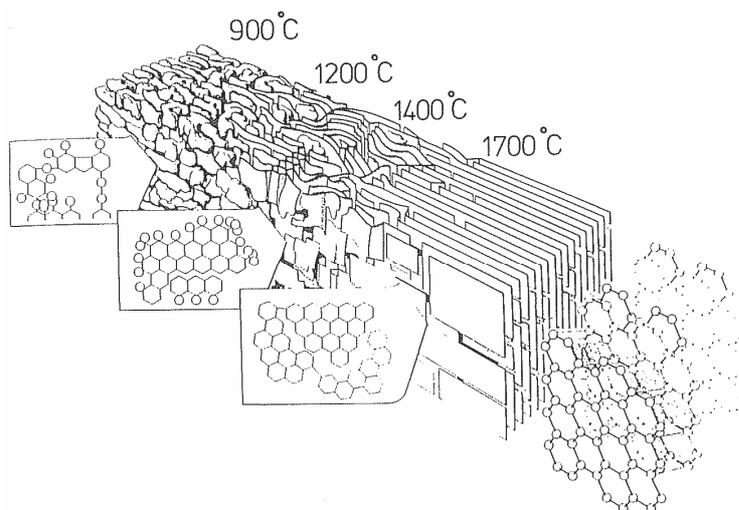


Fig. I.1-2 : Schéma représentant l'évolution de la structure lamellaire d'un carbone graphitisable en fonction de la température du traitement thermique [MARSH et al., 1982]

1.2. Propriétés

La **force des liaisons** entre les atomes de carbone est à l'origine de la variation de propriétés qui existe entre ses différentes formes allotropiques (**Tab. I.1-1**).

Ainsi, s'explique la différence importante de **dureté** entre diamant et graphite. En effet, pour ce dernier, l'énergie requise pour faire glisser les plans de graphène est faible, ce qui en outre lui confère un fort **pouvoir lubrifiant**, mais aussi une **faible résistance mécanique**.

Propriétés	Diamant	Graphite	
		// aux plans	⊥ aux plans
Module élastique (GPa)	-	1050	35
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$)	2500	3000	6

Tab. I.1-1 : Quelques propriétés du diamant et du graphite [YODER, 1992 ; THOMAS, 1993]

• Sensibilité à l'oxydation

De façon générale, le carbone est caractérisé par une bonne inertie chimique, en dehors de sa forte sensibilité à l'**oxydation** à haute température. Les réactions impliquées ont lieu en surface, à partir de **450°C**, et font intervenir principalement l'oxygène, l'eau et le dioxyde de carbone contenus dans l'atmosphère. Elles provoquent une gazéification du carbone et génèrent des **complexes oxygénés** qui se fixent en surface et qui peuvent être à l'origine d'un gain de masse en cas de légère oxydation (**Fig. I.1-3**) [FITZER et al., 1987]. La cinétique va dépendre de l'espèce gazeuse incriminée (**Tab. I.1-2**).

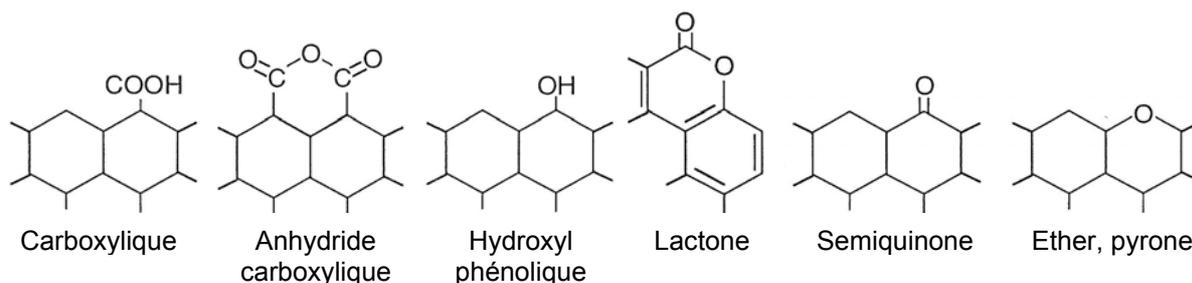


Fig. I.1-3 : Complexes oxygénés développés en surface du graphite au cours d’une oxydation [WALKER, 1993]

Réaction	ΔH (kJ/mol)	Taux relatif (à 800°C - sous 0,1 atm)	Energie d’activation (kJ/mol)
$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	-393,4	10^5	230 – 270
$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$	130,3	3	270 – 310
$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2 CO_{(g)}$	170,7	1	335 – 375
$C_{(s)} + 2 H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)}$	-74,8	$3 \cdot 10^{-3}$	150

Tab. I.1-2 : Réactions de gazéification du carbone [WALKER et al., 1959]

• *Activité de surface*

L’activité chimique du carbone est liée à la **réactivité des atomes de surface**. Ces atomes sont assimilés à des **sites actifs**. Pour les carbones turbostratiques, il en existe quatre ou cinq types selon les auteurs [BANSAL et al., 1970 ; MAGNE et al., 1973]. Les plus réactifs sont ceux qui sont engagés dans des défauts tels que les lacunes, les dislocations et les marches, ou encore ceux qui se situent au **bord des plans** de graphène. Pour ces atomes en particulier, la réactivité accrue est due à la présence d’un électron non apparié [HENNIG, 1966] ou à la diffusion d’impuretés catalytiques. D’un point de vue cristallographique, ils sont engagés en configuration zigzag ou fauteuil, plus stable (Fig. I.1-4) [THOMAS, 1965]. L’ensemble des sites actifs forme la surface active, ASA (Active Surface Area) [LAINE et al., 1963].

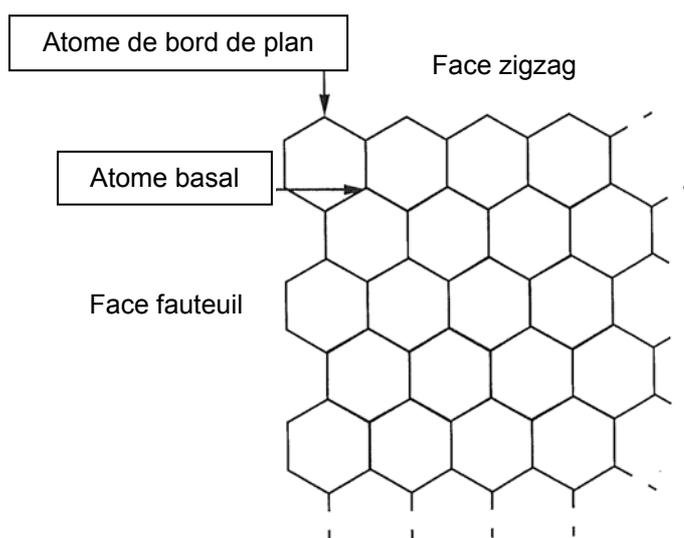


Fig. I.1-4 : Bords de plan du graphite [THOMAS, 1965]

Les propriétés des matériaux carbonés sont fonction de l'organisation de leurs atomes. Dans le cas des **carbones turbostratiques**, ceci est parfaitement illustré par la variation du comportement mécanique et thermique de fibres de carbone, en fonction de la température de traitement (Cf. Chap. I, Part. 1, §2.1. et Fig. I.1-6). Même l'activité chimique est concernée : l'ASA se réduit lorsque les plans de graphène sont structurés.

2. Les composites C/C : description

De manière générale, un composite est constitué d'un **renfort**, et d'une **matrice** qui donne au matériau sa consistance. Le renfort est souvent fait de **fibres continues**. L'**interface fibre/matrice** a aussi toute son importance, notamment parce qu'elle doit assurer la cohésion et éventuellement, transférer les efforts d'un élément à l'autre. Les deux dernières parties de ce chapitre lui sont d'ailleurs entièrement consacrées.

Nous nous intéresserons donc ici uniquement aux fibres et à la matrice des composites C/C. Il en existe une **grande variété** car leurs propriétés dépendent de leur degré d'organisation, mais aussi de leurs procédés d'élaboration :

- ♣ Les fibres peuvent être obtenues par pyrolyse de fibres brai ou polymère, ou par une technique de dépôt à partir de gaz carbonés, encore peu utilisée.
- ♣ La matrice est densifiée principalement par voie liquide ou gazeuse.

Les composites C/C concernés par la présente étude sont constitués en particulier de fibres ex-polyacrylonitrile (**ex-PAN**), organisées en **préforme** avant la densification de la matrice qui est réalisée par **voie gazeuse** (Fig. I.1-5).

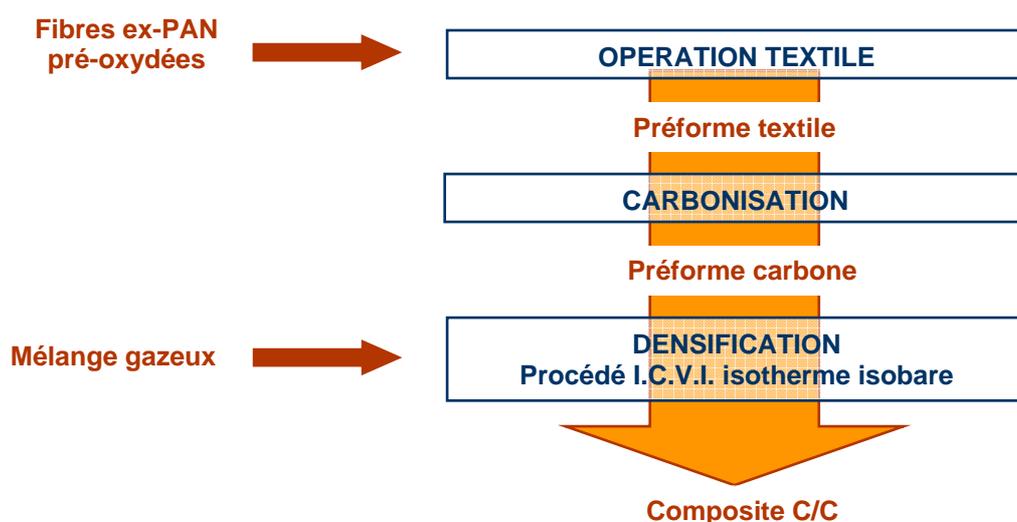


Fig. I.1-5 : Mode de fabrication des composites C/C étudiés

2.1. Fibres ex-PAN et préformes

Plus performantes que les fibres ex-rayonne et moins chères que les fibres ex-brai, les fibres ex-PAN se sont imposées notamment dans le domaine de l'aéronautique. Elles sont obtenues par carbonisation d'un polymère : le polyacrylonitrile (Cf. Annexe A.1.)

• *Classement*

Les fibres ex-PAN sont classées en trois catégories, en fonction de leur **module d'élasticité** qui croît avec la température de traitement (**Fig. I.1-6**) [SAVAGE, 1993 ; CHUNG, 1994] :

- fibres bas module, **LM** (Low Modulus), compris entre 70 et 190 GPa,
- fibres haut module, **HM** (High Modulus), de 280 à 400 GPa,
- fibres à module intermédiaire, **IM** (Intermediate Modulus), de 190 à 280 GPa ; ce sont celles qui possèdent en outre les **meilleures** contrainte et déformation à rupture.

Il existe aussi des fibres ultra haut module, UHM (Ultra High Modulus), supérieur à 500 GPa, et HT (High Strength) dont la contrainte à rupture est plus grande que 3 GPa.

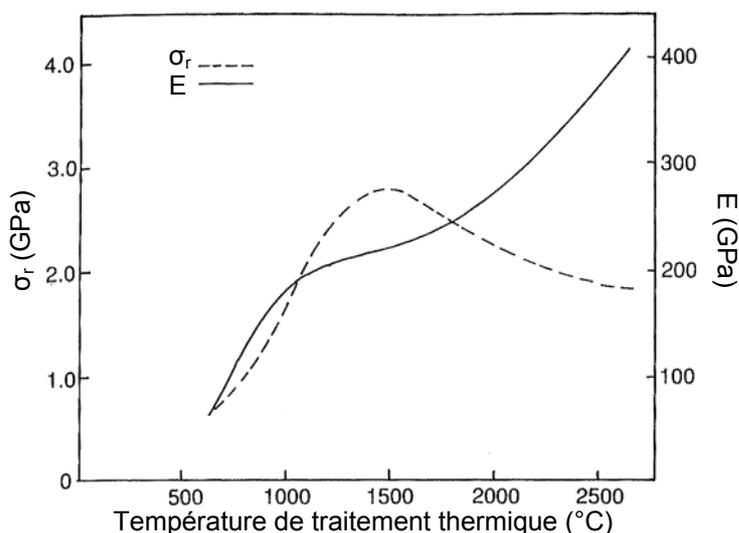


Fig. I.1-6 : Propriétés mécaniques des fibres ex-PAN [SAVAGE, 1993]

• *Propriétés*

Le tableau **Tab. I.1-3** rassemble les principales **propriétés** des fibres par catégorie. On remarque que les conductivités thermique et électrique augmentent en fonction de la température de traitement, donc du degré d'organisation.

Propriétés		Fibre		
		LM	IM	HM
Module élastique (GPa)	axial	170	240	390
	transverse	40	-	21
Contrainte à rupture (GPa)		3,3	4	2,4
Déformation à rupture (%)		1,4	1,7	0,6
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$)		8,5	-	70
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}.^{\circ}C^{-1}$)	axial à 21°C	-0,7	-	-0,5
	transverse à 50°C	10	-	7
Densité		1,76	1,8	1,9
Diamètre (μm)		7	6	5

Tab. I.1-3 : Propriétés de fibres de carbone ex-PAN [SAVAGE, 1993]

• *Elaboration*

D’abord, les fibres organiques sont filées.

Puis, comme elles sont thermoplastiques, les fils obtenus subissent un traitement de pré-oxxydation, sous air à 250-300°C. Sans ce traitement appelé **stabilisation thermooxydative**, ils se déformeraient au cours de la pyrolyse.

A l’issue de cette opération, les fils peuvent être agencés en une structure tridimensionnelle, la **préforme**.

La **pyrolyse** a ensuite lieu à partir de 1000°C sous atmosphère inerte. Elle finit de transformer les fibres organiques en fibres de carbone. Au final, la perte de masse est de l’ordre de 60-70% [CHUNG, 1994]

Pour finir, deux types de traitement peuvent être réalisés selon les propriétés recherchées : **graphitisation** à 2200°C ou plus, sous atmosphère inerte, et/ou **activation de surface** en milieu réactif.

• *Les différents types de préformes*

L’arrangement des fils dans la préforme dépend de l’application à laquelle le composite est destiné. La préforme peut être tissée (Fig. I.1-7) ou **aiguilletée**. Dans ce cas, les fils ou les torons (fils torsadés) sont alignés pour former des nappes bidirectionnelles. Les nappes sont ensuite superposées selon un certain angle. Pour maintenir la structure, des aiguilles traversent les nappes empilées en entraînant des fils ainsi transférés dans la troisième direction, appelée Z.

L’aiguilletage peut être réalisé avant la pyrolyse des fils organiques – c’est le cas pour les textures de type **Aiguilletex**[®] et **Novoltex**[®] – ou après – préformes **Multirex**[®].

Dans les textures Novoltex[®], les nappes sont orientées à 60° les unes par rapport aux autres. Pour superposer de façon répétée les trois nappes, une première est tendue, dans la direction X, une seconde est placée dessus puis pliée en bout pour donner le dernier pli (Fig. I.1-8).

Ces textures sont particulièrement adaptées au **freinage aéronautique**. En effet, la surface frottante des disques de frein élaborés avec de telles préformes, présente une majorité de fibres horizontales avec trois directions dans le plan du contact. Ceci implique une périodicité du mouvement et donc, une uniformité du frottement.

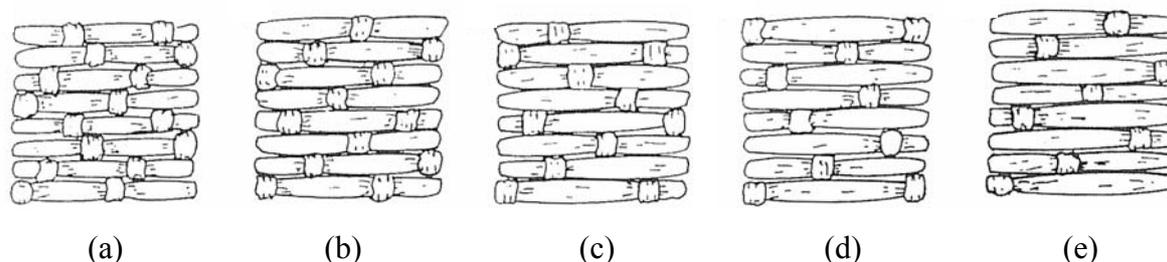


Fig. I.1-7 : Exemples de nappes tissées, satin de (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 7 et (e) 8

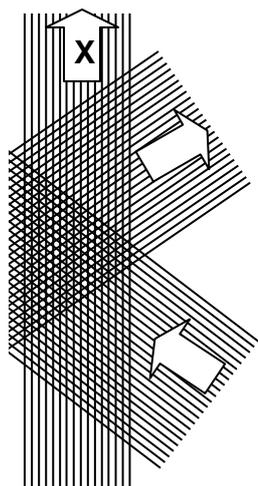


Fig. I.1-8 : Schéma représentant le procédé de fabrication des préformes carbonées

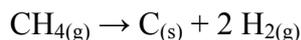
2.2. Matrice carbone densifiée par voie gazeuse

Comparée au procédé voie liquide, la densification des préformes par voie gazeuse ou CVI (Chemical Vapor Infiltration) permet d'obtenir des composites C/C aux **propriétés supérieures** et **reproductibles**. Cette méthode est donc privilégiée, même si elle est **lente**, et donc très coûteuse. Le carbone obtenu est appelé **pyrocarbone**.

• *Technique de dépôt*

Le principe de la CVI est simple : un gaz ou un mélange gazeux entre en contact avec une surface chaude et réagit pour donner une phase stable qui s'**adsorbe** alors sur le substrat. Par contre, les mécanismes impliqués ainsi que la cinétique de dépôt sont **complexes** ; ils dépendent de nombreux paramètres : température, pression, composition de la phase gazeuse, flux, architecture de la préforme...

Le **méthane** est le gaz le plus couramment utilisé pour le dépôt du pyrocarbone :



En effet, par rapport à d'autres espèces gazeuses comme C_2H_6 , son approvisionnement est facile et son taux de diffusion meilleur. Par contre, il est très stable et demande donc des températures supérieures [SAVAGE, 1993].

Il existe un nombre grandissant de procédés CVI. Mais, bien que lente, c'est la densification par CVI isotherme-isobare (**I-CVI**) qui reste celle utilisée en milieu industriel. Elle permet, en effet, de traiter en même temps un nombre conséquent de préformes.

Cette technique consiste, dans un four à **parois chaudes**, à maintenir la phase gazeuse à pression et température **constantes** pendant tout le traitement. En outre, leurs valeurs doivent être suffisamment **faibles** pour que les gaz aient le temps de diffuser dans le plus grand nombre de **pores** avant de réagir (Fig. I.1-9). Ceci explique en partie la lenteur du procédé. En plus, il est nécessaire d'**usiner** les pièces en cours de densification, afin d'éliminer le dépôt dense qui se forme en surface malgré les précautions prises. De ce fait, l'infiltration de préformes requiert plusieurs centaines d'heures, le composite contenant au final autour de 10% de porosité.

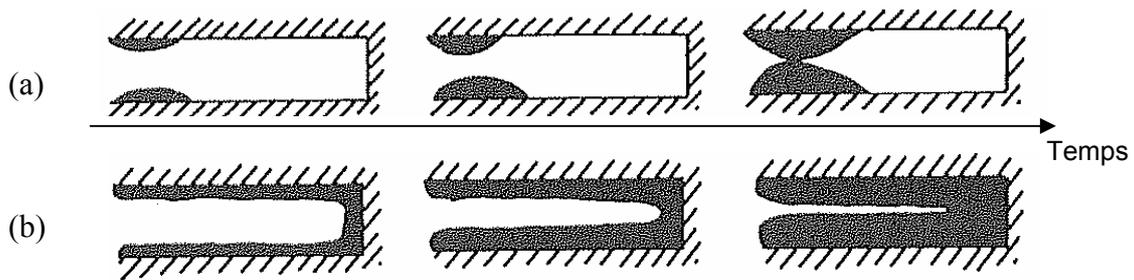


Fig. I.1-9 : Densification dans les pores en fonction des cinétiques de réaction, v_r , et de diffusion, v_d , avec (a) $v_r \gg v_d$ et (b) $v_d \gg v_r$

• Caractéristiques

L'**organisation structurale** de la matrice, et donc les propriétés du composite, dépend des conditions de densification. On distingue trois catégories de pyrocarbone, classées par degré d'anisotropie croissant :

1. Laminaire isotrope (PyC ISO) : l'orientation des plans de graphène est aléatoire.
2. Laminaire lisse (PyC LL) : des défauts perturbent l'organisation des plans.
3. Laminaire rugueux (PyC LR) : les plans parfaitement organisés sont parallèles à la surface de la fibre.

L'élaboration d'un composite C/C peut s'achever par une **graphitisation** de façon à organiser les plans de graphène, assurer une stabilité dimensionnelle en cas d'utilisation à haute température, mais aussi éliminer les impuretés catalytiques qui peuvent amplifier les phénomènes d'oxydation (sodium, vanadium, potassium, cuivre) [THOMAS, 1993].

Les composites à la base de notre étude sont obtenus par des procédés courant. Ils sont constitués :

- de **fibres ex-PAN**, assemblées dans des préformes de type **Novoltex[®]**, mises en forme avant carbonisation, à partir des fibres polymériques,
 - et d'une matrice densifiée par **I-CVI**, avec du méthane.
- Leur fabrication est réalisée en milieu industriel.

3. Propriétés et applications

Grâce à leurs bonnes propriétés **thermomécaniques**, les composites C/C sont parfaitement adaptés à des températures de fonctionnement pouvant atteindre 3000°C. Leur principal point faible reste leur sensibilité à l'**oxydation**.

Malgré cela, ils ont les qualités requises pour bon nombre d'applications dans les domaines du **spatial** et de l'**aéronautique**, où la nécessité de performances prévaut contre leur **coût élevé**.

3.1. Propriétés

Les composites C/C possèdent toutes les **qualités du graphite** et en plus les propriétés **mécaniques** qui lui font défaut, à savoir essentiellement : **résistance** et **rigidité**, qu'ils conservent à haute température (**Tab. I.1-4**) [MAUCHIN, 1997].

Densité		1,75
Module élastique (GPa)		20 – 25
Résistance (MPa) à	Flexion	70 – 100
	Traction	45 – 80
	Compression	100
	Cisaillement	25 – 30
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$)		-1 – 2

Tab. I.1-4 : Propriétés mécaniques du composite C/C SepCarb[®]

Ces matériaux sont en plus dotés :

- d'une **bonne inertie chimique**. En effet, les composites C/C sont insensibles à la plupart des réactifs chimiques tels que les acides forts, les alcalins, les agents réducteurs. Par contre, ils sont sujets à l'**oxydation** en présence d'oxygène, de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone. Elle commence dès 450°C et s'amplifie quand la température croît. Or, pour ces matériaux, la gazéification ne se manifeste pas seulement par une perte de masse. La porosité de la structure autorise l'attaque en profondeur, ce qui résulte en une **chute catastrophique** des propriétés mécaniques. L'oxydation est, de ce fait, l'ennemi numéro un des composites C/C.

- de **bonnes propriétés thermiques**. Comme les autres CMC, les composites C/C sont des matériaux **réfractaires**. Ils présentent une **faible dilatation** thermique et une **forte conductivité** thermique. Ces deux qualités combinées à de bonnes propriétés mécaniques, leur confèrent une **forte résistance aux chocs thermiques**. Ceci peut être quantifié par l'indice TSRI (Thermal Shock Resistance Index) (**Tab.I.1-5**) [THOMAS, 1993] :

$$\text{TSRI} = \frac{K\sigma}{\alpha E}$$

avec : K la conductivité thermique, σ la contrainte à rupture, α le coefficient de dilatation thermique et E le module élastique.

- de **bonnes propriétés électriques**.

- de **bonnes propriétés tribologiques**, avec non seulement un coefficient de frottement élevé, mais aussi un taux d'usure faible.

- une **faible densité**.

Propriétés	C/C 2D	Graphite	Acier
Conductivité thermique, K ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	80	100	40
Contrainte à rupture, σ (MPa)	400	35	900
Coefficient de dilatation thermique, α ($10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$)	1	2	12
Module élastique, E (GPa)	90	10	200
TSRI ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-1}$)	355	175	15
TSRI relatif à l'acier	24	12	1

Tab. I.1-5 : Résistance aux chocs thermiques [THOMAS, 1993]

3.2. Domaines d'application

De leur naissance jusque dans les années 50, les composites C/C étaient uniquement utilisés comme matériaux d'**ablation** dans l'industrie aérospatiale, pour les tuyères militaires d'abord, puis civiles, les moteurs cryogéniques et les boucliers thermiques pour rentrée atmosphérique. En plus des bonnes propriétés thermomécaniques, leur légèreté est ici un atout considérable. Par contre, les pièces citées fonctionnent principalement en **milieu atmosphérique** ; elles sont donc exposées à l'oxydation.

Depuis, grâce à leur comportement tribologique adéquat, les composites C/C ont conquis le monde du **freinage aéronautique** qui représente désormais leur principale application en terme de tonnage. Plus de deux tiers de la production y sont destinés [FITZER et al., 1988].

On trouve également de plus en plus de composites C/C comme éléments de moteur, de fours hautes performances, de réacteurs nucléaires... Cet intérêt grandissant est lié à leurs qualités thermomécaniques, mais aussi à la possibilité de réaliser des pièces monoblocs de **forme complexe** (Fig. I.1-10).

En outre, le carbone est un matériau **biocompatible**. Les composites C/C ouvrent donc la voie vers une nouvelle génération de prothèses et d'implants chirurgicaux (os, mais aussi ligaments, cœur).

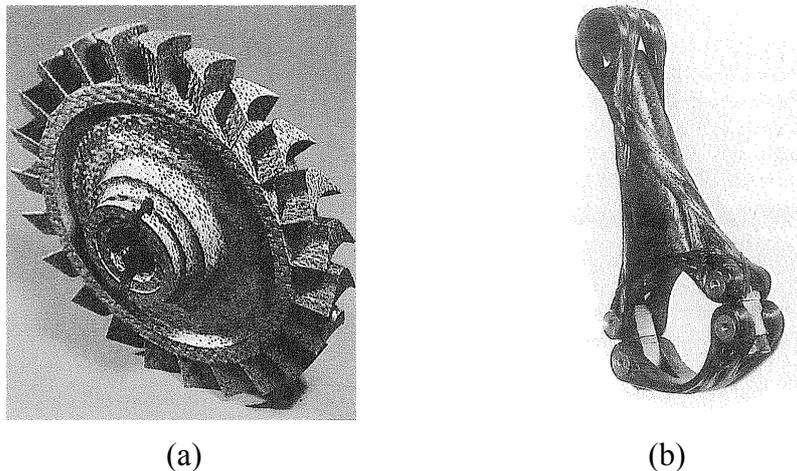


Fig. I.1-10 : Pièces monoblocs de forme complexe avec (a) turbine et (b) bielle

Conclusion partielle

Les composites C/C, par leur **structure atomique** et **macroscopique**, possèdent des propriétés qui leur permettent de se distinguer à la fois du graphite et des autres CMC. Grâce notamment à leur **comportement thermomécanique**, ils sont adaptés à des applications hautement énergétiques et sont, de ce fait, bien implantés dans les domaines du spatial et de l'aéronautique.

Leurs défauts majeurs restent leur **coût** et une sensibilité à l'**oxydation** qu'ils doivent à la forte réactivité du carbone lui-même.

Il existe différents types de composites C/C. Ils diffèrent par le degré d'organisation du carbone, donc par leurs propriétés, et aussi par leur **mode de fabrication**. En particulier, les composites constitués de fibres de carbone **ex-PAN** et d'une matrice densifiée par **CVI** sont produits à l'échelle industrielle. Ce sont les matériaux de notre étude.

Les fibres de carbone sont obtenues par pyrolyse d'un précurseur polymérique, le polyacrylonitrile. Leur intérêt est lié à leur rapport performance/coût, meilleur que celui des autres fibres existantes. Quant à la matrice, elle est déposée par voie gazeuse, sur les fibres ex-PAN alors agencées en préforme.

Mais, un composite ne se réduit pas à ses fibres et sa matrice. Les **interfaces** qui existent entre ces différents éléments, peuvent participer activement à la réponse du matériau face à une sollicitation.

Chapitre I - Partie 2

LES INTERFACES FIBRE/MATRICE

La présence des fibres dans les composites implique l'existence d'**interfaces**. Ce sont des zones d'échange avec la matrice. Comme les fibres servent de renfort mécanique, les interfaces assurent l'intégrité du composite et, dans certains cas, dévient les fissures pour éviter la rupture du renfort. Les mécanismes impliqués sont dépendants de la **force de la liaison** interfaciale. Ils ont été largement étudiés pour les composites à matrice céramique.

Zone de contact entre deux corps, les interfaces fibre/matrice fonctionnent comme un **système tribologique** (Cf. Annexe A.2.). Sous sollicitation, les deux événements possibles sont : **décohésion** et **frottement**. Les forces nécessaires pour les provoquer dépendent de l'**adhérence** entre fibre et matrice, et cette adhérence est fonction de la **microstructure** interfaciale, autrement dit de la rugosité et des interactions chimiques.

Dotés d'une matrice souple, les **composites C/C** restent un cas particulier des CMC vis-à-vis des interfaces fibre/matrice. Contrairement au cas des composites à matrice rigide, ce sont les fibres qui assurent à la fois la résistance et la rigidité du matériau.

Ensuite, les composites C/C, plus que tout autre CMC, sont sensibles à l'**oxydation** et il s'avère que les interfaces constituent le lieu privilégié de cette dégradation chimique.

Cette deuxième partie définit ce qu'est une interface fibre/matrice, et donne ses **propriétés** ainsi que ses **fonctions** au sein du composite. Mais, elle ne traite pas seulement du cas des composites C/C. Pour une meilleure compréhension, elle s'étend parfois aux composites à matrice rigide.

1. Définition et comportement

Dans la littérature, les **interfaces fibre/matrice** sont d'abord considérées pour leur implication dans le processus d'**endommagement des composites**.

Pour les composites à matrice rigide en particulier, elles doivent, avant toute chose, permettre la déviation des fissures formées dans la matrice, afin de maintenir l'intégrité du matériau.

La capacité des interfaces à assurer le transfert des efforts dépend de leur propre **mode d'endommagement**, lui-même régi par la **force de la liaison fibre/matrice**. Celle-ci est définie par la **microstructure** de la zone interfaciale, et dépend aussi du mode d'élaboration du composite.

Tout ceci fait de l'interface fibre/matrice un **système complexe**, quel que soit le composite, où sont liés microstructure, force de la liaison, endommagement et capacité à transférer les efforts.

1.1. Définition et mode d'endommagement

L'**interface**, telle qu'elle est considérée dans notre étude, est la zone qui sépare fibre et matrice. C'est un élément du composite qui n'a pas d'existence physique en soi. Contrairement à certains auteurs [EVANS et al., 1991], nous ferons la distinction entre interface et **interphase**, fine couche continue dans la zone interfaciale (Cf. Chap. I, Part. 3, §2.1.).

L'ensemble fibre et matrice constitue en outre un **système tribologique** où l'interface joue le rôle de la zone de contact. Afin de faciliter la compréhension des mécanismes mis en jeu, l'annexe A.2. donne les notions fondamentales de la science du frottement.

• *Microstructure d'une interface*

L'**adhérence** entre fibre et matrice est fonction (**Fig. I.2-1**) :

- de la **rugosité** de la zone interfaciale, à l'origine d'un **ancrage mécanique**,
- des **liaisons chimiques** entre les aspérités, qui créent un **pontage** entre fibre et matrice,
- et de la **pression** subie par le système. L'interface peut être comprimée ou au contraire fibre et matrice peuvent être déliées. Cela dépend des contraintes thermiques résiduelles (Cf. Chap. I, Part. 2, §1.3.) ainsi que de la sollicitation subie.

Ainsi, la **microstructure** d'une interface fibre/matrice se définit par sa rugosité et l'existence éventuelle d'un pontage chimique. Elle dépend de la nature des fibres, de la matrice et également du mode d'élaboration [EVANS et al., 1991].

La **force de la liaison** interfaciale est d'ordre chimique et mécanique. Elle dépend de la microstructure, mais aussi de la pression exercée sur la zone de contact entre fibre et matrice.

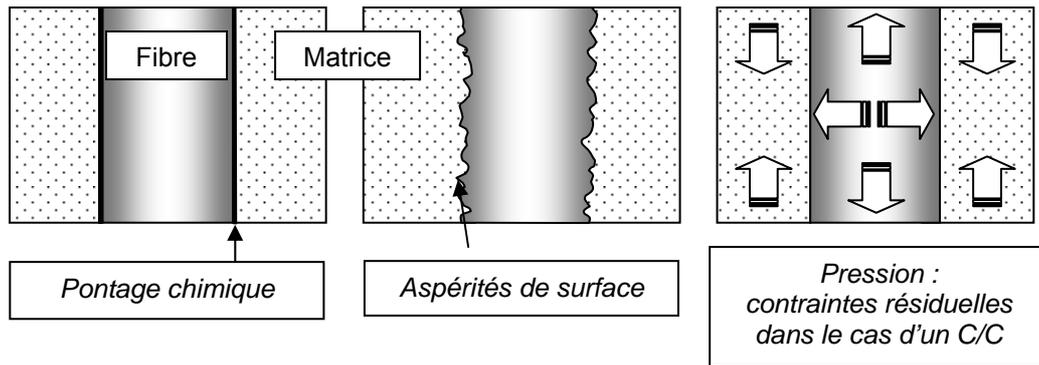


Fig. I.2-1 : Facteurs à l'origine de l'adhérence entre fibre et matrice

• *Comportement mécanique*

D'un point de vue mécanique, l'interface se définit par la force de sa liaison, qui se décompose en une **force de décohesion** et une **force de frottement**, en raison du processus d'endommagement [BUDIANSKY et al., 1986 ; EVANS et al., 1989 ; EVANS et al., 1991]. En effet, il a lieu en deux étapes successives [HUTCHINSON et al., 1990 ; LAMON et al., 1995] :

- Dans un premier temps, il y a **décollement** entre fibre et matrice par rupture de la liaison initiale. C'est la phase statique. La force de la liaison initiale dépend de l'ancrage chimique et mécanique à l'interface. Sa rupture est caractérisée par une **contrainte** et une **énergie de décohesion**, respectivement σ_d et Γ_d . Le pontage chimique est alors détruit et laisse place à deux surfaces rugueuses en contact plus ou moins fort.

- Dans un second temps, il y a glissement, **frottement** de la fibre dans sa gaine matricielle. C'est la phase dynamique, quantifiée par la **contrainte de frottement** ou de **cisaillement interfacial**, τ_c . La résistance au mouvement est susceptible de diminuer au cours de la sollicitation, par **abrasion** des surfaces en contact [JERO et al., 1991 ; ROUBY et al., 2002]. τ_c n'est donc pas une constante ; sa valeur décroît progressivement en fonction de l'intensité de l'abrasion, qui dépend de la rigidité du système.

L'endommagement d'une interface fibre/matrice se propage ainsi progressivement le long de la fibre [LAMON et al., 1995].

1.2. Impact de la force de la liaison interfaciale

Les interfaces fibre/matrice peuvent être plus ou moins impliquées dans le comportement mécanique des composites, selon les propriétés des fibres et de la matrice.

Dans le cas particulier des **composites à matrice fragile et rigide**, le mode d'endommagement varie avec la force de la liaison interfaciale. C'est un exemple qui permet de bien comprendre les mécanismes de transfert des efforts aux interfaces, surtout dans le cas de **composites unidirectionnels** sollicités **en traction**. Les fibres jouent alors pleinement leur rôle de renfort.

Nous développerons ici cet exemple qui servira de base à l'étude des interfaces dans le cas des composites C/C, dont la fonction mécanique est limitée par la **souplesse** de la matrice.

• *Mode d'endommagement*

Pour les composites à matrice fragile (déformation à rupture inférieure à celle des fibres) et rigide (module d'élasticité plus élevé que celui des fibres), la sollicitation provoque d'abord l'apparition de **fissures dans la matrice**. Chaque fissure se propage ensuite jusqu'à atteindre une interface. L'endommagement dépend ensuite du sens des fibres : longitudinal ou radial (Fig. I.2-2).

Pour les fibres dans le **sens longitudinal**, à l'arrivée de la fissure matricielle, il y a compétition entre la **rupture de l'interface** et la **rupture de la fibre**. Si la liaison interfaciale cède, le transfert des efforts est assuré par le frottement de la fibre qui finit par rompre (Fig. I.2-3a).

Pour les fibres dans le **sens radial**, la fibre n'est pas sollicitée (Fig. I.2-3b). Il n'y a pas de frottement possible. Les fissures se propagent dans la matrice, puis provoquent le décollement des interfaces lorsqu'elles atteignent les fibres. Il a été démontré que, dans cette situation, la liaison avait un **impact moins marqué** sur l'endommagement du composite [EVANS et al., 1994]. En effet, comparé à un composite unidirectionnel composé de n fibres longitudinales, un composite 2D contenant $n/2$ fibres longitudinales et $n/2$ radiales, supporte une contrainte divisée par deux (Fig. I.2-4). Il perd ainsi la moitié de sa rigidité. En admettant que le module d'élasticité du composite, E_c , suive la loi des mélanges ($E_c = V_f E_f + V_m E_m$), sa valeur est directement liée à la fraction volumique de fibres, V_f . Ce composite se comporte donc comme un unidirectionnel possédant deux fois moins de fibres.

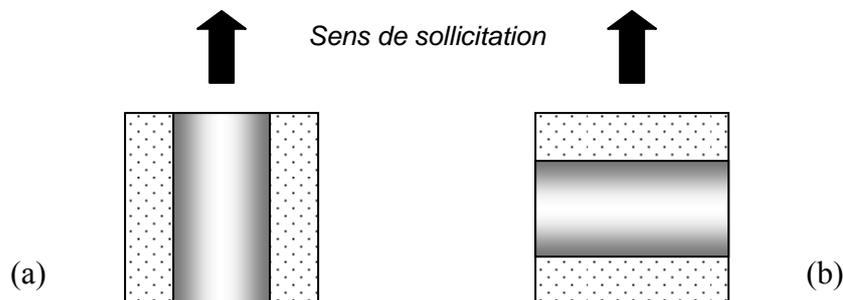


Fig. I.2-2 : Orientation des fibres en fonction du sens de sollicitation, (a) longitudinale et (b) radiale

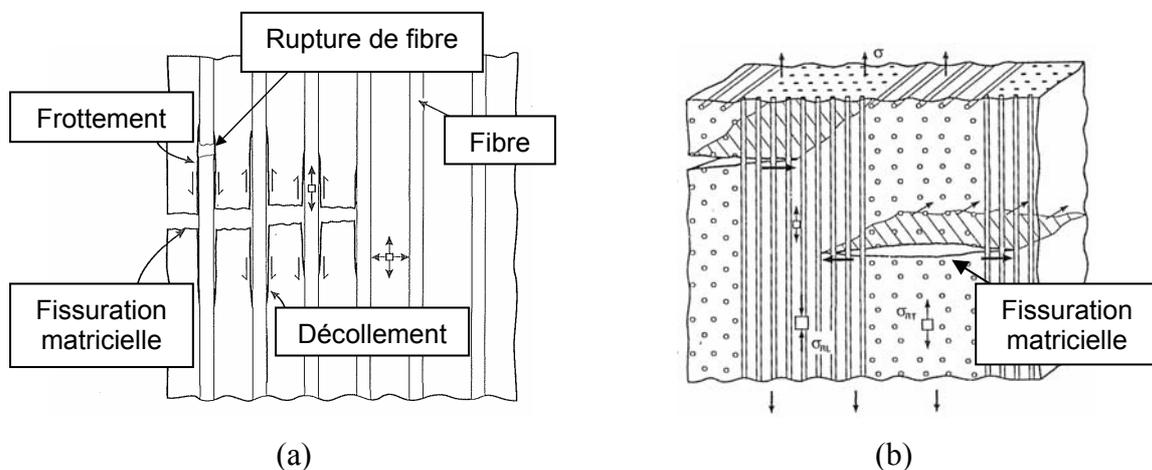


Fig. I.2-3 : Schéma représentant les modes d'endommagement des composites avec fibres dans le sens (a) longitudinal et (b) longitudinal et radial [EVANS et al., 1994]

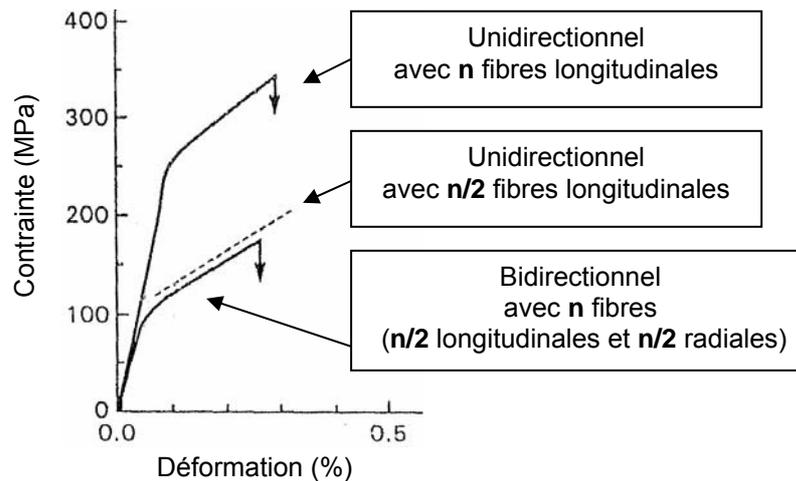


Fig. I.2-4 : Comportement mécanique de composites SiC/SiC uni- et bidirectionnel [EVANS et al., 1994]

• *Participation de l'interface fibre/matrice*

Droillard et al. définissent **trois classes de matériaux** en fonction de la force de la liaison entre fibre et matrice, et donc du mode d'endommagement du composite [DROILLARD et al., 1995 et 1996].

↳ Classe I : liaison faible

Si la liaison est faible, il y a préférentiellement **endommagement de l'interface** à l'arrivée d'une fissure matricielle. Le décollement de la fibre et son glissement demande en effet peu d'énergie. Les fissures matricielles sont ainsi déviées sans atteindre la fibre (Fig. I.2-5a). Le transfert des efforts est faible, voire inexistant. Le composite s'endommage par multiplication des fissures dans la matrice et accroissement de la décohésion interfaciale jusqu'à ce qu'elle soit totale. Les fibres finissent par prendre en charge toute la sollicitation. Leur déformation à rupture définit celle du composite.

Les matériaux de la classe I sont **tenaces** par un mécanisme de **décohésion/frottement** à l'interface. Sur la courbe contrainte-déformation, l'apparition de la première fissure matricielle se manifeste par une courbure à la fin de la partie élastique linéaire et la décohésion totale par une inflexion (Fig. I.2-6). Ensuite, il y a reprise de la charge par les fibres.

↳ Classe III : liaison forte

Si, au contraire, la liaison est trop forte, l'endommagement interfacial demande plus d'énergie que la **rupture des fibres**. Dès qu'une fissure matricielle atteint une interface, tous les efforts sont transférés à la fibre. Elle rompt et entraîne la ruine du composite (Fig. I.2-5c).

Il n'y a plus de discontinuité entre les éléments du composite qui présente alors un **comportement fragile**, comme sa matrice : l'endommagement élastique linéaire est immédiatement suivi par une rupture catastrophique (Fig. I.2-6).

↳ Classe II : liaison modérée

Dans le cas d'une liaison interfaciale ni trop faible, ni trop forte, le **frottement de la fibre** dans sa gaine matricielle est limité à une certaine longueur. Au-delà, ce mode d'endommagement demande plus d'énergie que la **rupture de la fibre** (Fig. I.2-5b). Il y a alors rechargement de la matrice. La décohésion n'est jamais totale. Jusqu'à rupture, la sollicitation est supportée à la fois par les fibres et la matrice.

La ténacité du composite est ainsi assurée par la **multifissuration matricielle**. Contrairement à un composite à interface faible (classe I), un composite à interface modérée conserve les bénéfices non seulement de la résistance des fibres, mais aussi de la rigidité de la matrice. Sur la courbe contrainte-déformation, cela se manifeste par l'absence de déflexion, ce qui se traduit par une contrainte à la rupture supérieure pour une déformation équivalente (Fig. I.2-6).

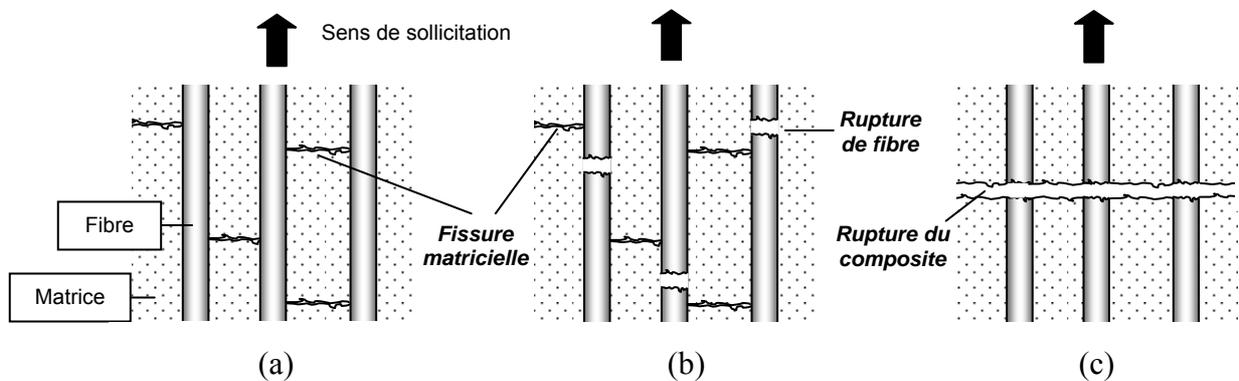


Fig. I.2-5 : Représentation du comportement en traction des composites C/C à liaison (a) faible, (b) modérée et (c) forte

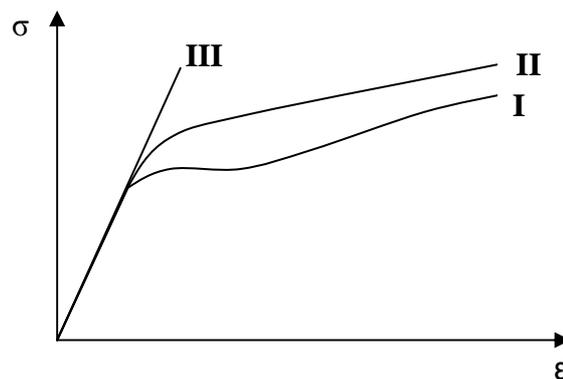


Fig. I.2-6 : Comportement mécanique des composites à matrice fragile et rigide

1.3. Facteurs influents sur l'interface : cas des composites C/C

Au sein d'une même famille de composites C/C (même nature de fibre et de matrice), les principaux facteurs influents sur la force de la liaison sont le **mode d'élaboration** et les propriétés de **surface des fibres** : sa **réactivité** peut favoriser le pontage chimique et sa **rugosité** est à l'origine d'une irrégularité de la zone de contact.

Nous prendrons ici l'exemple des matériaux qui sont au cœur de cette étude : les composites C/C de fibres ex-PAN, densifiés par CVI.

• *Mode de densification : les CTR*

Un dépôt de la matrice par **voie liquide** aboutit le plus souvent à des liaisons interfaciales faibles à cause d'un mouillage des fibres insuffisant, ce qui résulte en un mauvais contact. Par contre, une densification par **CVI** peut donner des liaisons fortes, parce que la matrice est construite atome par atome [SAVAGE, 1993]. Cependant, la CVI a lieu à haute température

(1000°C). Or, matrice et fibre sont chacune soumises à des coefficients de dilatation thermique différents et variant en fonction de l'orientation des plans de graphène (**Tab. I.2-1**).

De ce fait, le refroidissement du composite génère des **contraintes thermiques résiduelles** (CTR) à l'origine :

- d'une modification de la **pression** subie par l'interface (**Fig. I.2-1** et **I.2-7**),
- et d'un **endommagement initial** car l'établissement de l'état précontraint peut entraîner une rupture du pontage chimique, et éventuellement un début de frottement [SAVAGE, 1993].

Les CTR des composites C/C ont été étudiées par plusieurs auteurs à l'échelle de l'interface fibre/matrice [OEL et al., 1986 ; HSUEH et al., 1988 ; HUTCHINSON et al., 1990]. Tallaron a notamment défini un modèle anisotrope et axisymétrique [TALLARON, 1996]. D'après ce modèle, dans le sens longitudinal, la fibre est en traction et la matrice en compression (**Fig. I.2-7**). Dans le sens radial, la fibre est à nouveau en traction et la matrice ne subit pas de contrainte, ce qui n'est pas cohérent avec la valeur des coefficients de dilatation (**Tab. I.2-1**). En fait, d'après Tallaron, le retrait de la matrice serait compensé par l'élasticité de la fibre. En pratique, le contact interfacial peut être fortement diminué [LABRUQUERE, 1998]. D'ailleurs, un composite sollicité à sa température d'élaboration (1000°C) présente une contrainte à rupture élevée et une déformation résiduelle minimum [TALLARON, 1996 ; MAUCHIN, 1997 ; LEMAIRE, 2001]. Dans ces conditions, la dilatation de la matrice a donc tendance à renforcer une liaison fibre/matrice qui a été affaiblie lors du refroidissement.

Par ailleurs, si après sa densification, le composite C/C subit une **graphitisation**. Le réarrangement des cristallites peut s'accompagner d'une **contraction de volume**, ce qui peut diminuer encore le **contact interfacial**.

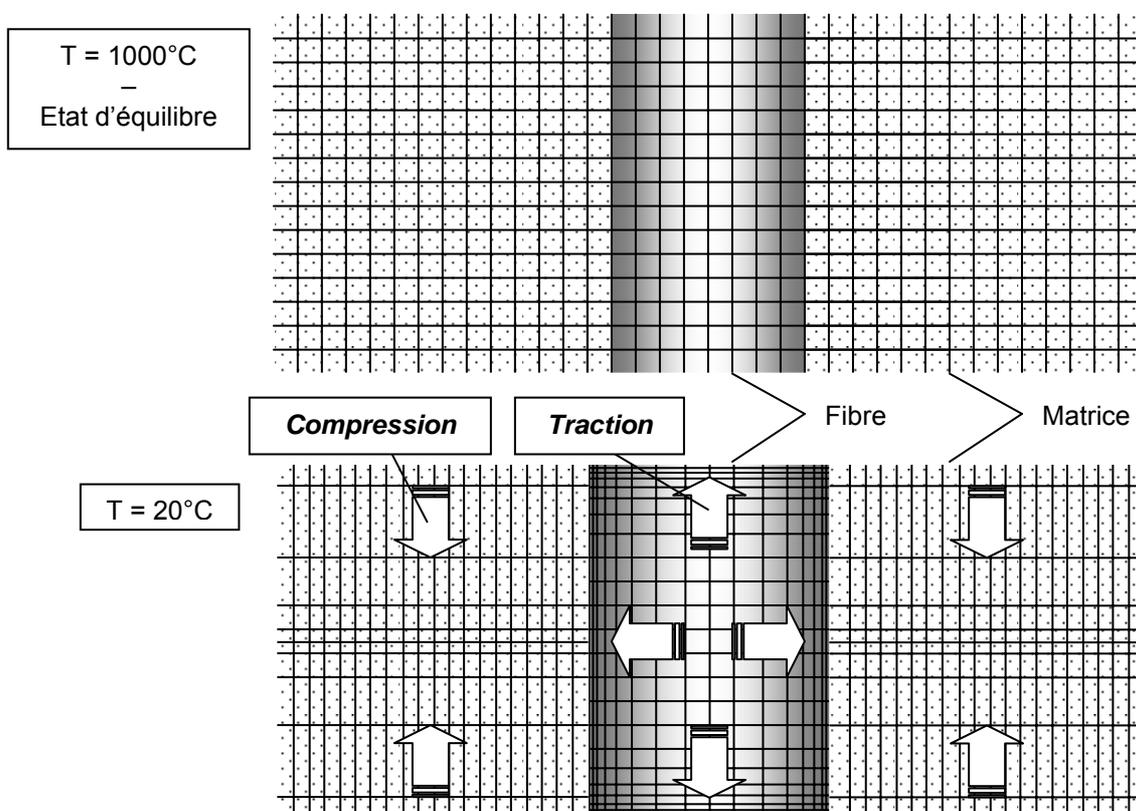


Fig. I.2-7 : Représentation schématique des contraintes thermiques résiduelles apparaissant dans les composites C/C après la densification à 1000°C

Propriétés		Fibre	Matrice
Module élastique (GPa)	radial	15	10
	longitudinal	200	40
	circconférentiel	15	40
Coefficient de Poisson		0,15	0,15
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$)	radial	7	28
	longitudinal	0	-1
	circconférentiel	7	-1

Tab. I.2-1 : Propriétés élastiques et thermiques anisotropes d'un composite C/C 2,5D (matériau SepCarb[®] – fibres ex-PAN et matrice densifiée par CVI) [TALLARON, 1996]

• *Propriétés de surface des fibres*

L'impact des propriétés de surface des fibres dépend du **mode de densification** du composite. En effet, l'influence de la **réactivité** n'a été démontrée que sur les composites C/C densifiés par voie liquide. Dans ce cas, la multiplication des sites actifs améliore le **pontage chimique** entre fibre et matrice et renforce ainsi la liaison [FITZER et al., 1978 ; VICKERS et al., 2000 ; PAIVA et al., 2000 ; BAUDRY, 2004].

Le frottement entre fibre et matrice est lié à la **rugosité** des fibres [KERANS et al., 1998 ; REBILLAT et al., 1998]. Mais, elle dépend aussi d'autres facteurs :

- capacité de la matrice à venir combler les aspérités de surface au cours de son dépôt, ce qui est favorisé par densification CVI [SAVAGE, 1993].
- pression du contact, régie par les sollicitations extérieures, les contraintes thermiques résiduelles [JORTNER, 1986 ; JERO et al., 1991 ; SAVAGE 1993] et la graphitisation éventuelle ;
- rigidité des fibres et de la matrice.

Une interface fibre/matrice est caractérisée par sa **contrainte de décohesion** et sa **contrainte de cisaillement**. Pour les composites à matrice fragile et rigide, la **déviation des fissures** qui détermine le **mode d'endommagement**, dépend de la force de la liaison. Cette force dépend elle-même de la pression exercée sur le contact et de la microstructure de l'interface (rugosité et pontage chimique). Les propriétés de la zone interfaciale sont définies par l'état de surface des fibres et le mode d'élaboration. En particulier, les interfaces fibre/matrice des **composites C/C** densifiés par CVI sont **préendommagées** et **précontraintes**.

En outre, l'endommagement des interfaces fibre/matrice participe à la dégradation du composite car sa capacité à dévier les fissures peut s'en trouver diminuée.

2. Rôle des interfaces F/M dans les composites C/C

Le rôle des interfaces fibre/matrice dans le comportement **mécanique** des composites C/C n'a jamais été clairement identifié. A cause des propriétés des fibres et de la matrice, il semblerait qu'il soit minimisé par rapport au cas des composites à matrice rigide.

En outre, en fonction de l'application, les zones interfaciales peuvent avoir d'autres rôles. Elles participent notamment au processus de dégradation par **oxydation** et semblent aussi avoir un impact sur les **propriétés tribologiques** du matériau.

2.1. Rôle mécanique

A cause de sa souplesse, la matrice d'un composite C/C participe très peu à la ténacité du matériau : son module élastique est négligeable devant celui des fibres (**Tab. I.2-1**). Par conséquent, le rôle mécanique des interfaces semble limité. Pourtant, il existe puisque, dans le cas des composites multidirectionnels, une **liaison forte** aboutit à une **rupture fragile**, phénomène observé notamment dans le cas de matrice ex-brai [SAVAGE, 1993 ; AHEARN, 1996].

• *Mode d'endommagement des composites C/C*

D'abord, l'endommagement est amorcé au cours du refroidissement, sous l'effet des contraintes d'origine thermique. Ceci ne concerne pas seulement les interfaces fibre/matrice. Le préendommagement se manifeste aussi par des **fissures dans la matrice** (**Fig. I.2-8**) [SIRON, 1996 ; SIRON et al., 1998]. Les fibres peuvent même subir des lésions, si la liaison interfaciale est suffisamment forte [SAVAGE, 1993].

Ensuite, considérons le cas simple des composites C/C unidirectionnels sollicités en traction. Leur module d'élasticité est proche du rapport $E_f V_f$: les fibres assurent l'essentiel de la rigidité alors que la matrice, souple, est soumise à peu de contraintes. De ce fait, le processus de multifissuration matricielle est retardé voire inexistant [LAMON et al., 2005]. Le composite est **élastique** (**Fig. I.2-9a**).

La présence d'une **interphase** entre fibre et matrice, notamment en pyrocarbone, peut modifier ce comportement (**Fig. I.2-9b**) [ROLLIN et al., 2005 ; N'GUYEN VAN SANG-TROUVAT, 1996]. Le composite est alors plus tenace ; il devient **élastique endommageable** [TURNER et al., 1995].

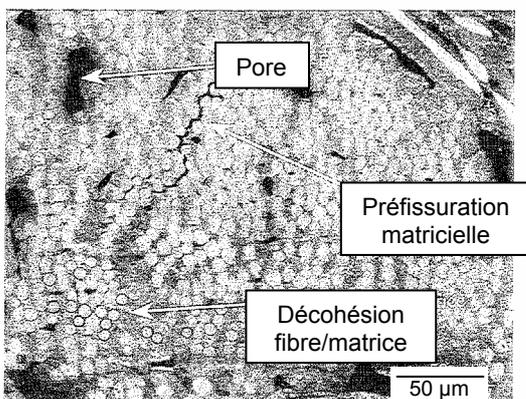


Fig. I.2-8 : Préfissuration matricielle dans un composite C/C 2,5D [SIRON et al., 1998]

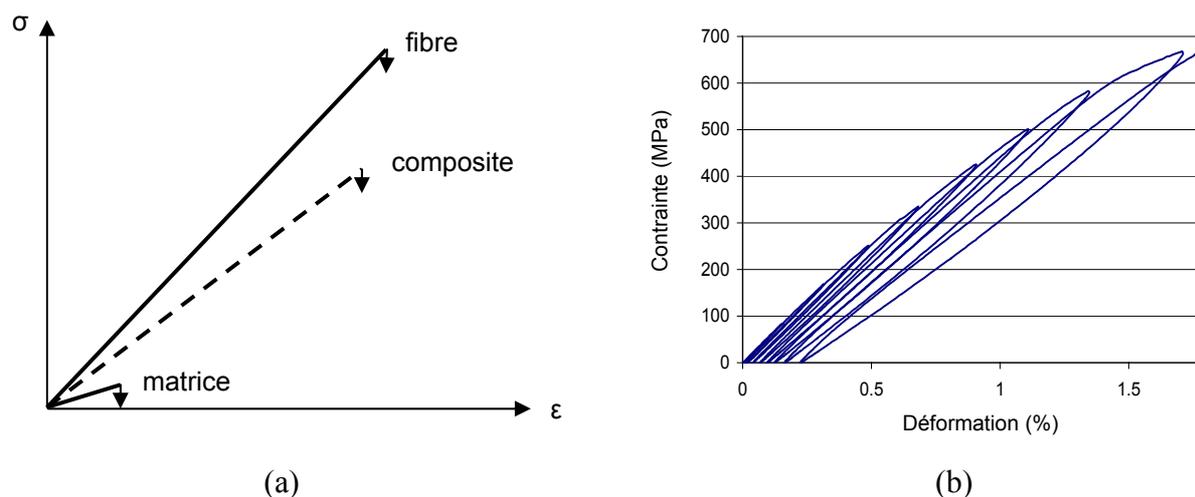


Fig. I.2-9 : Comportement mécanique unidirectionnel (a) classique et (b) avec interphase [ROLLIN et al., 2005]

• *L'impact de la structure du renfort fibreux*

Que la matrice soit rigide ou souple, l'endommagement d'un composite multidirectionnel a lieu selon une **hiérarchie** imposée par la structure du renfort. Il se fait en trois étapes. Chacune correspond à un mode d'endommagement et à un seuil précis de déformation : le passage de l'une à l'autre ne s'effectue que si la précédente est terminée (Tab. I.2-2 et Fig. I.2-10).

Pour les composites à matrice rigide, le scénario d'endommagement a été établi par Guillaumat à partir d'un composite SiC/SiC tissé $[0/90]_n$ (Fig. I.2-11) [GUILLAUMAT et al., 1999]. Les fissures sont toujours amorcées dans la matrice située entre les fils. Ensuite, elles se propagent transversalement, dans les fils qui sont perpendiculaires à l'axe de sollicitation, et seulement après, elles pénètrent les fils longitudinaux.

Les composites C/C stratifiés ou tissés présentent un comportement **élastique endommageable** (Fig. I.2-12) [TALLARON, 1996]. Contrairement aux composites à matrice rigide, les zones intra-fils sont touchées avant les zones inter-fils. Il y a d'abord propagation des fissures matricielles qui préexistent à l'intérieur des fils ou des mèches, puis de celles formées entre les fils ou les mèches (Fig. I.2-10). L'endommagement s'achève par une fissuration matricielle indépendante des fissures préexistantes. Ce processus a été défini par Siron à partir d'un tissé $[0/90]_n$, puis vérifié par Tallaron sur un stratifié $[0/60/-60]_n$ [SIRON, 1996 ; TALLARON, 1996].

Quel que soit le type de fissures matricielles, leur propagation s'accompagne de l'ouverture de liaisons fibre/matrice, en particulier lorsqu'il s'agit de préfissuration ou du mode a (Fig. I.2-8 et Fig. I.2-10).

Événement		Mode	ϵ (%)	σ (MPa)
Propagation des fissures matricielles	intra-fils	a	0,05-0,1	16-30
	inter-fils	b	0,1-0,2	30-60
Macro-fissuration matricielle	de faible longueur	c	c ₁	60-90
	sur des zones plus étendues		c ₂	90-100

Tab. I.2-2 : Modes d'endommagement et hiérarchisation [SIRON et al., 1998]

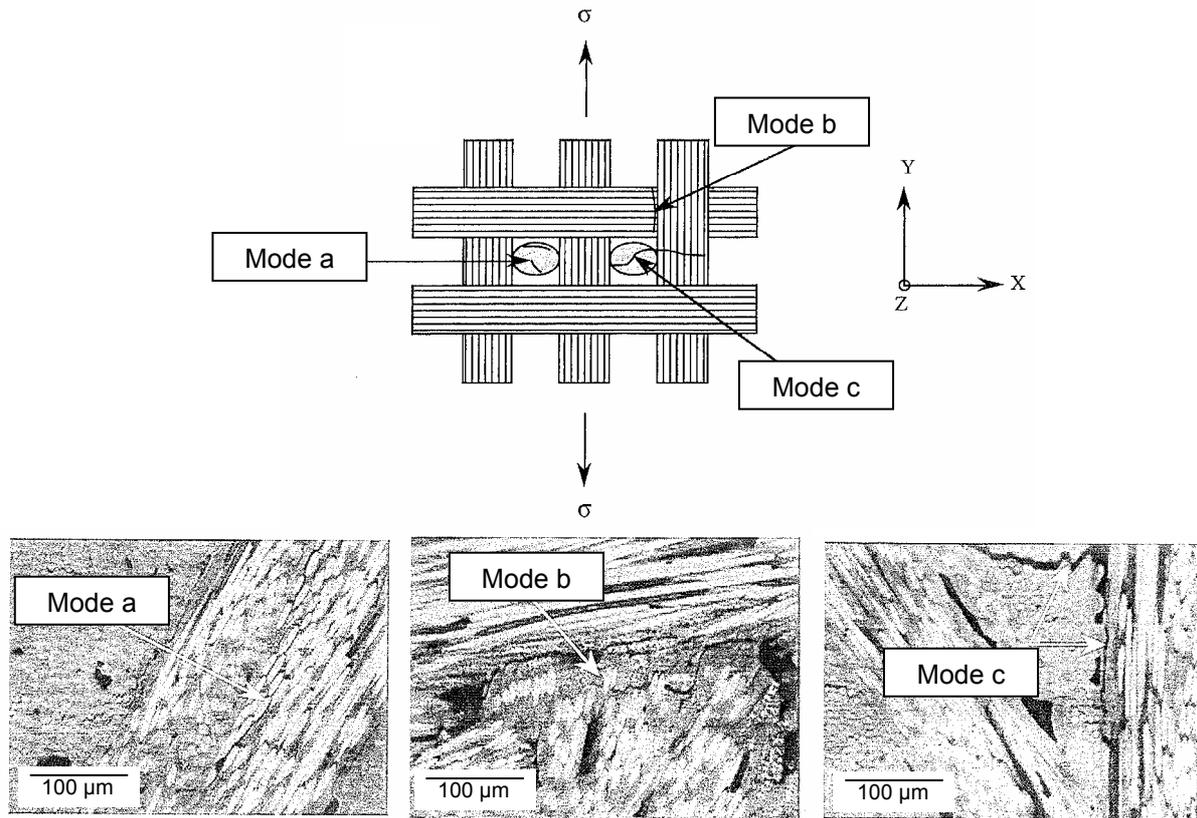


Fig. I.2-10 : Visualisation des différents modes d'endommagement [SIRON et al., 1998]

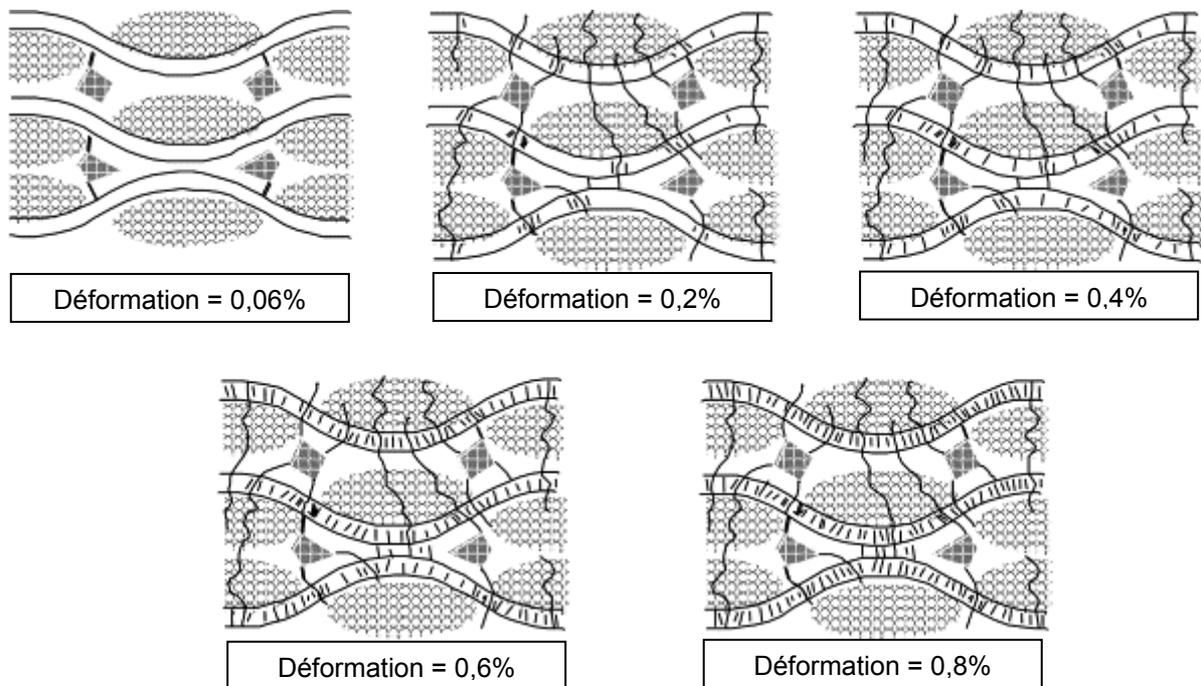


Fig. I.2-11 : Schéma montrant l'évolution de la fissuration matricielle d'un composite SiC/SiC 2D au cours d'un essai de traction [GUILLAUMAT et al., 1999]

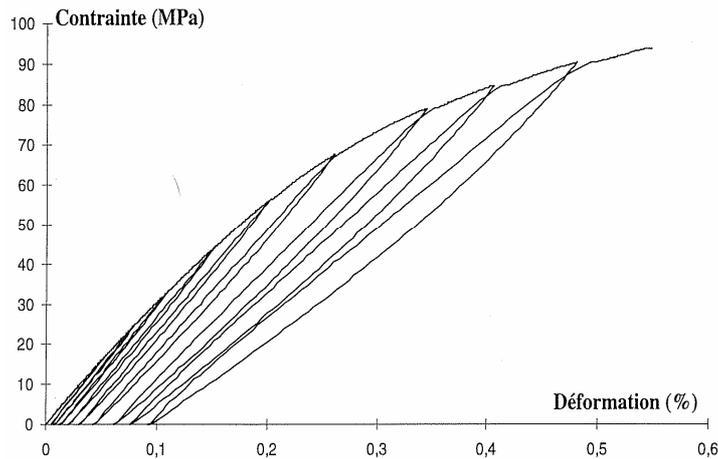


Fig. I.2-12 : Comportement mécanique d'un composite C/C 2,5D [TALLARON, 1996]

2.2. Rôle dans l'oxydation

Les interfaces fibre/matrice favorisent la ténacité des composites, mais représentent aussi des zones de **discontinuité**.

Les travaux qui concernent l'oxydation des composites C/C, portent surtout sur l'effet de :

- la température : la gazéification commence vers 450°C, comme pour le carbone, puis croît de façon exponentielle (Fig. I.2-13) [SAVAGE, 1993],
- la nature et la structure des constituants [JONES et al. 1986 ; LAHAYE et al., 1990 ; CORDERO et al., 1992].

Cependant, Duvivier et Labruquère se sont focalisés sur les **mécanismes** de dégradation [DUVIVIER, 1997 ; LABRUQUERE, 1998]. Il a ainsi été démontré que l'oxydation avait lieu préférentiellement au niveau des **zones de faible cohésion**, où les gaz oxydants peuvent pénétrer facilement. Il s'agit des zones de croissance du pyrocarbone de la matrice, mais aussi et surtout des **interfaces fibre/matrice** (Fig. I.2-14). Par rapport à l'axe des fibres, l'attaque est à la fois perpendiculaire (radiale) et parallèle (longitudinale).

Les cinétiques dépendent de plusieurs facteurs :

- l'**élément** attaqué, fibre ou matrice.
- le **degré d'organisation** du pyrocarbone. Dans le sens longitudinal, la vitesse de consommation de la matrice est alors identique ou supérieure à celle des fibres (Fig. I.2-15).
- la **température**. A 600°C, l'oxydation est uniforme, de la surface au cœur du composite (Fig. I.2-16a), alors qu'à 800°C, les fibres prennent la forme de « pointes de crayon » (Fig. I.2-16b) et l'attaque est limitée en profondeur.

L'oxydation des composites C/C n'engendre donc pas seulement une perte de matière. L'**attaque radiale** des fibres et de la matrice entraîne aussi une modification de la **microstructure interfaciale** en affaiblissant le contact entre fibre et matrice.

Si l'oxydation a lieu à des températures relativement basses (< 600°C) pendant des temps suffisamment longs, les modifications provoquées aux interfaces peuvent évoluer de façon homogène dans tout le composite. Il en résulte un changement du **comportement mécanique** global du matériau. Ce phénomène est néfaste quand la liaison initiale est déjà faible

[DUVIVIER, 1997]. Par contre, il est bénéfique quand elle est trop forte. Un affaiblissement modéré peut, en effet, permettre de passer d'un mode de rupture fragile à un comportement tenace. Ce résultat a été observé sur des composites C/C de matrice ex-brai [AHEARN et al., 1996].

Ainsi, l'oxydation des composites C/C modifie la **structure de l'interface**, et par conséquent ses propriétés mécaniques, au moins en périphérie du composite. Il semblerait que la réciproque soit également vraie. C'est-à-dire que la structure interfaciale aurait une **influence** sur l'oxydation. En effet, il a été montré que la perte de masse est **réduite** quand la liaison fibre/matrice est **forte** (Fig. I.2-17).

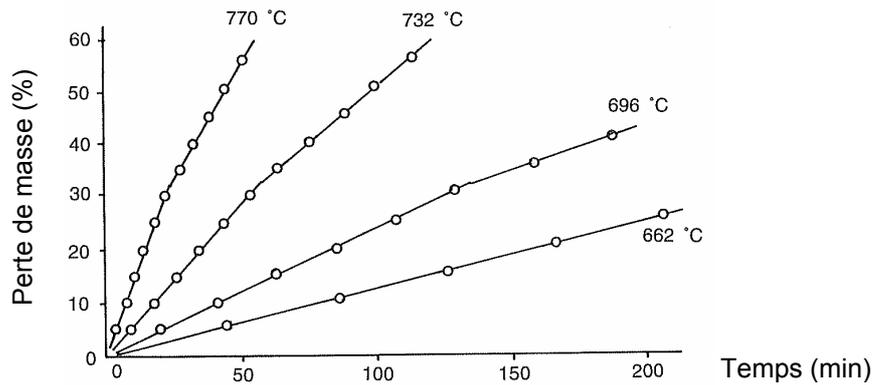


Fig. I.2-13 : Oxydation d'un composite C/C dans l'air en fonction de la température [SAVAGE, 1993]

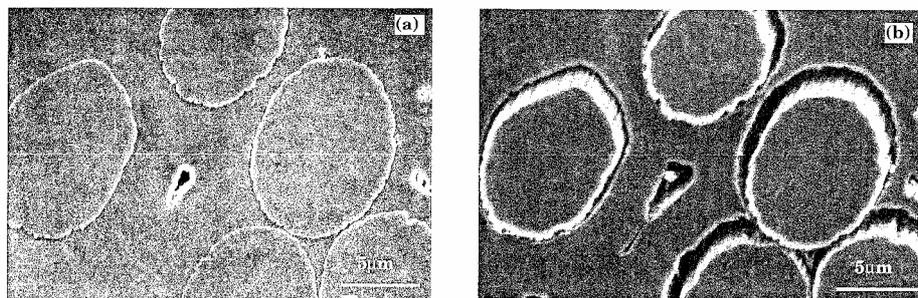


Fig. I.2-14 : Surface d'un composite C/C (a) avant et (b) après oxydation sous air sec à 600°C pendant 3h30 [LABRUQUERE, 1998]

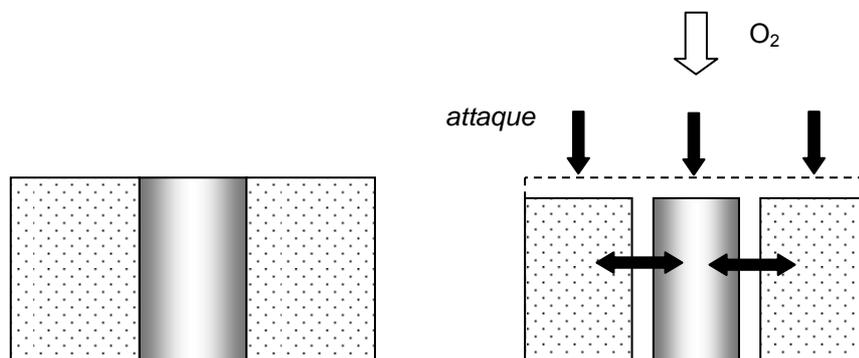


Fig. I.2-15 : Schéma représentant l'oxydation d'un composite C/C [LABRUQUERE, 1998]

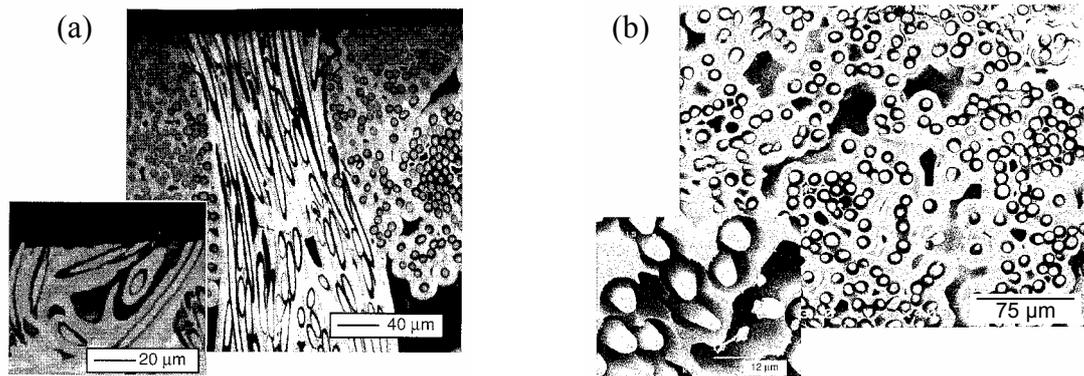


Fig. I.2-16 : Composite C/C oxydé sous air sec pendant 16h à (a) 600°C (coupe longitudinale) et (b) 800°C (surface) [LABRUQUERE, 1998]

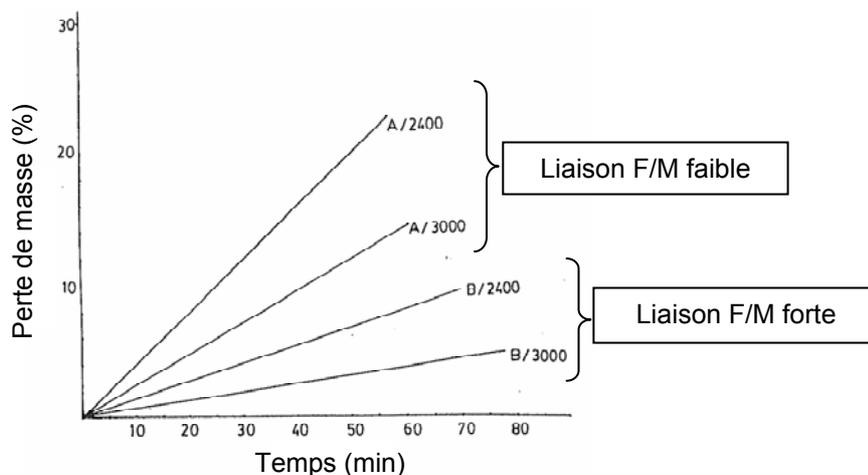


Fig. I.2-17 : Oxydation de composites C/C en fonction de la force de la liaison fibre/matrice et de la température de graphitisation [FITZER et al., 1988]

2.3. Rôle tribologique

Des travaux récents ont révélé que l'interface fibre/matrice pourrait avoir un impact sur le comportement tribologique des composites C/C, et principalement sur l'**usure**.

• *Etude de l'abrasion à l'échelle micrométrique*

Des tests de **nanoindentation** montrent que, des éléments d'un composite C/C, l'interface présente la **plus faible résistance** à l'endommagement, suivie des fibres, puis de la matrice [JOUANNIGOT et al., 2003, 2004 et 2005]. Un scénario d'enlèvement de matière a ainsi pu être proposé :

- les interfaces fibre/matrice se dégradent d'abord,
- ensuite, les fibres se fissurent et rompent,
- et enfin, la matrice s'endommage.

Ce mécanisme est en accord avec l'examen des surfaces frottées et confirmé par des essais de **nanorayures**, réalisés à l'aide d'une pointe diamantée. La réponse à ce type de sollicitation dépend alors de l'orientation des fibres. Si elles sont **parallèles** à la surface, le passage de la pointe les déchausse et les détruit, laissant un large sillon et de nombreux débris (**Fig. I.2-18a**). Par contre, les fibres **perpendiculaires** s'endommagent peu, mais débouchent en

surface (**Fig. I.2-18b**). Ce phénomène résulterait d'une décohésion interfaciale provoquée par la sollicitation, suivie de la relaxation des CTR.

Ainsi, la force de la liaison fibre/matrice a été identifiée comme l'un des facteurs déterminant l'endommagement des fibres au cours d'une sollicitation de contact, en particulier les fibres parallèles à la surface.

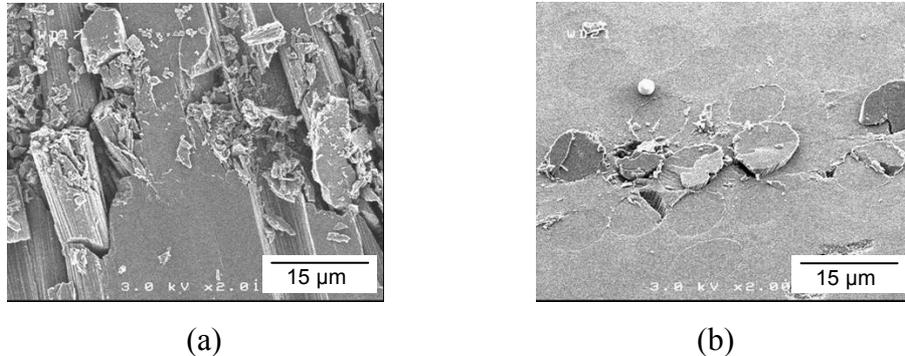


Fig. I.2-18 : Surface d'un composite C/C après nanorayure sur fibres (a) parallèles et (b) perpendiculaires [JOUANNIGOT et al., 2003]

• *Modification de l'interface*

La présence de carbure de silicium directement entre fibre et matrice permet d'éviter l'augmentation du taux d'usure observée à partir de 450°C (**Fig. I.2-19**) [WALKER et al., 1999 (1) et (2) ; MATSUMOTO et al., 2002].

Le traitement du composite se fait avant la densification : les fibres sont d'abord imprégnées de silice colloïdale, puis traitées thermiquement pour transformer l'oxyde en carbure (**Fig. I.2-20a**). Or, il a été montré par ailleurs que la quantité de particules de SiC n'est pas un facteur déterminant, contrairement à leur **localisation** au sein du composite [BAUD, 2003]. En effet, si elles sont synthétisées non pas directement entre fibre et matrice, mais entre une interphase de pyrocarbone et la matrice, le composite obtenu n'est pas aussi performant (**Fig. I.2-20b**). Ce résultat confirme que le maintien d'une usure faible à haute température est lié non pas à la présence de SiC, mais bien aux propriétés de l'**interface fibre/matrice**.

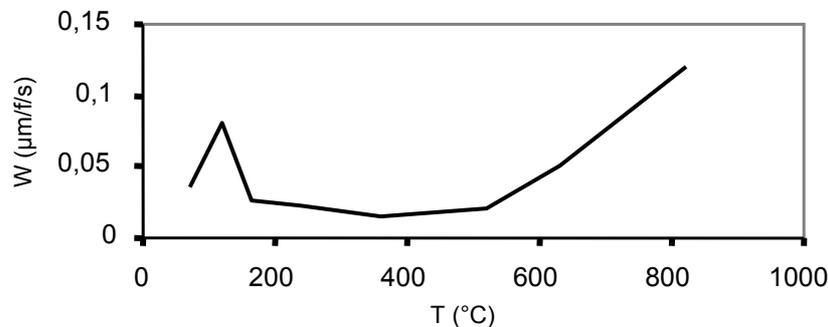


Fig. I.2-19 : Taux d'usure en fonction de la température pour un composite C/C [BAUD, 2003]

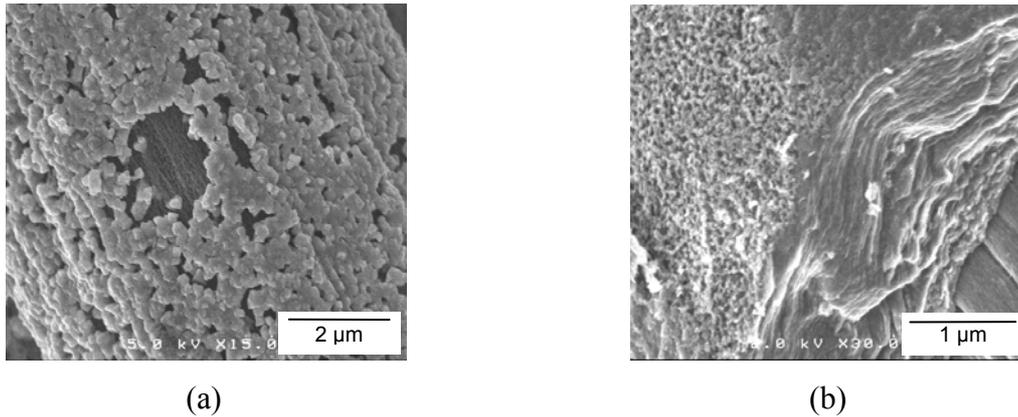


Fig. I.2-20 : Synthèse de SiC sur (a) une fibre de carbone et (b) une fibre entourée d'une interphase, avant densification [BAUD, 2003]

Conclusion partielle

Une interface fibre/matrice est une zone de contact. De manière générale, lorsque le composite est soumis à une sollicitation mécanique, si la liaison n'est pas trop forte, l'interface s'endommage par **décohésion**, puis **frottement** de la fibre dans sa gaine matricielle. C'est le mécanisme qui permet la **déviations des fissures**, dans le cas des CMC, et donne ainsi au composite sa **ténacité**.

Comme tout système tribologique, le comportement d'une interface est lié à la fois à sa **microstructure** et aux **forces** auxquelles elle est soumise. Celles-ci peuvent notamment dépendre des contraintes thermiques résiduelles. La composition de la zone interfaciale, quant à elle, est déterminée en grande partie par **l'état de surface** des fibres.

Dans le cas des composites C/C, il semblerait que les interfaces entre fibre et matrice aient un rôle **mécanique** limité au sein du matériau, à part quand la liaison est forte. En outre, elles participeraient au comportement **tribologique**, et au processus d'**oxydation** capable de modifier les propriétés à l'échelle de l'interface et par conséquent, à l'échelle du composite.

Les interfaces fibre/matrice jouent un **rôle** encore mal défini, mais **essentiel**, dans le comportement global des composites C/C. Il est donc important de l'identifier de façon à pouvoir le contrôler.

Chapitre I - Partie 3

EVALUATION ET MODIFICATION DES INTERFACES

Etant donné leur implication dans le comportement des CMC, de nombreux auteurs se sont déjà intéressés à la **modulation des interfaces fibre/matrice**.

Ainsi, des traitements ont été mis au point pour affaiblir ou renforcer les liaisons interfaciales, selon le cas. La plupart des procédés s'appliquent aux fibres **avant densification**, puisque leur état de surface est en grande partie à l'origine des propriétés interfaciales. Les deux techniques les plus courantes correspondent au **dépôt d'interphase** et au **traitement par oxydation**.

Une autre voie, encore peu explorée, consiste à générer ou déposer sur les fibres des **particules** de taille inférieure au micron. Dans le cas de fibres de carbone, en particulier, ces particules peuvent être obtenues par **dépôt d'oxyde**, puis **traitement thermique** : l'oxyde se transforme alors en **carbure**, en consommant du carbone issu des fibres. Pour une fois, la sensibilité du carbone à l'oxydation est un avantage.

La modulation des interfaces fibre/matrice peut avoir un **impact considérable** sur le comportement des composites. Cependant, pour déterminer les mécanismes en cause, il est essentiel de faire la relation entre **microstructure**, **comportement des interfaces** et **propriétés globales** du matériau.

En ce qui concerne la force de la liaison interfaciale, il existe des techniques pour l'évaluer. Il s'agit d'**approches inverses** quand la force est déduite du comportement mécanique du composite, ou de **techniques locales** si seule la fibre testée est sollicitée.

Cette dernière partie de l'étude bibliographique propose une revue des techniques développées pour **évaluer la force de la liaison** interfaciale des composites. Elle décrit aussi les moyens qui existent pour **modifier** les interfaces fibre/matrice.

1. Evaluation des propriétés interfaciales

Les propriétés des interfaces fibre/matrice sont d'ordre morphologique et mécanique. La microstructure interfaciale, définie par la rugosité et les liaisons chimiques, est couramment caractérisée par **microscopie électronique en transmission** et **spectroscopie d'électrons Auger** [NASLAIN et al., 1999].

En ce qui concerne la **force de la liaison** interfaciale (Cf. Chap. I, Part. 2, §1.1.), les techniques développées pour l'évaluer se basent sur des sollicitations en cisaillement (mode II). A l'exception de cas particuliers [YU et al., 1998], elles se classent en deux catégories :

- les **approches inverses**, où les paramètres interfaciaux sont déduits du comportement mécanique global du composite [GUILLAUMAT et al., 1996 ; LISSART et al., 1997].
- les **techniques locales**, qui consistent en sollicitations micromécaniques de la fibre.

Les résultats obtenus sont interprétés à l'aide de modèles. Plus ils sont récents, plus ils prennent en compte de paramètres [KERANS et al., 1991].

1.1. Les approches inverses

Deux conditions sont requises :

- Le composite doit être **unidirectionnel** pour que l'architecture fibreuse ne participe pas au comportement mécanique.
- Le matériau doit être sollicité en **traction** dans le sens de ses fibres.

• *Principe*

Le comportement mécanique du composite est déterminé à partir de la courbe contrainte-déformation. Ses propriétés sont couplées à des informations collectées par microscopie (**Fig. I.3-1**) :

- le nombre de fissures matricielles, N ,
- la distance moyenne qui les sépare, ou pas de fissuration, l_s ,
- leur ouverture résiduelle,
- et la longueur de décohésion des fibres, dans le cas où il y a eu rupture.

Il existe deux approches. On considère soit le comportement à **rupture**, soit le comportement **en cours de sollicitation** par l'intermédiaire de cycles de décharge-recharge. Les données les plus couramment extraites sont la **contrainte de décohésion**, σ_d , et la **contrainte de cisaillement interfacial**, τ_c , qui représente la contrainte de frottement de la fibre dans sa gaine matricielle.

Depuis une dizaine d'années, la liaison fibre/matrice est aussi étudiée à partir du comportement de **micro-** et **minicomposites**. Il s'agit de composites unidirectionnels modèles, constitués respectivement d'une fibre ou d'un fil enrobé de matrice. Ce concept a été développé pour optimiser les liaisons interfaciales de composites à matrice céramique (C/C, C/SiC et SiC/SiC) [LAMON et al., 1995 ; NASLAIN et al., 1999].

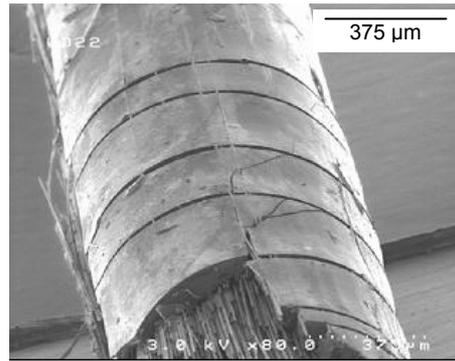


Fig. I.3-1 : Faciès de rupture d'un minicomposite C/C [ROLLIN et al., 2005]

• *Détermination de la force de la liaison*

Parmi tous les modèles, voici trois exemples phares.

Ceux développés par Aveston, Cooper et Kelly (ACK) et par Marshall, Cox et Evans (MCE) prennent en compte le **nombre de fissures à saturation**, atteint à la rupture du composite [AVESTON et al., 1971 ; MARSHALL et al., 1985]. Les auteurs ont défini des contraintes seuils en considérant le mécanisme de propagation des fissures matricielles avec décohésion interfaciale. Il en résulte un calcul de τ_c à partir de chaque modèle :

$$\tau_c = \frac{\sigma_s R_f V_m}{2V_f l_s} \quad (\text{ACK})$$

$$\tau_c = \frac{\sigma_s R_f}{2V_f l_s \left(1 + \frac{E_f V_f}{E_m V_m}\right)} \quad (\text{MCE})$$

avec : σ_s la contrainte correspondant à la saturation de la matrice, E_f le module élastique de la fibre, V_f et V_m les fractions volumiques respectivement de fibre et de matrice.

Le pas de fissuration peut être déduit du nombre total de fissures dans la longueur de jauge.

Le modèle LRE, établi par Lamon, Rebillat et Evans, est fondé sur le comportement mécanique obtenu lors de **cycles de décharge-recharge** pour un **microcomposite** [LAMON et al., 1995]. Il est dérivé du modèle d'ouverture des fissures matricielles proposé par Hutchinson et Jensen [HUTCHINSON et al., 1990] et prend en compte, contrairement à celui-ci, une contrainte de compression d'origine thermique. Il exprime τ_c en fonction de l'ouverture ou de l'aire des cycles (Fig. I.3-2) :

$$\tau_c = \frac{b_2 N (1 - a_1 S_f)^2 \sigma_p^2 R_f (\sigma / \sigma_p) [1 - \sigma / \sigma_p]}{2E_m S_f^2 \delta \Delta} \quad (\text{LRE1})$$

$$\tau_c = \frac{b_2 N (1 - a_1 V_f)^2 R_f \sigma_p^3}{12E_m V_f^2 S} \quad (\text{LRE2})$$

avec : S_f et V_f les fractions de fibres respectivement surfacique et volumique, R_f le rayon moyen de la fibre, E_m le module élastique de la matrice, σ_p la contrainte maximale du cycle

considéré, $\delta\Delta$ la largeur du cycle à la contrainte σ , S l'aire du cycle, a_1 et b_2 des coefficients de Hutchinson et Jensen dans le cas où les coefficients de Poisson de la fibre et de la matrice sont les mêmes ($\nu = 0,4$).

Par ce modèle, la contrainte de décohésion peut être déduite de τ_c , à partir de la non-linéarité engendrée par la fissuration matricielle.

Contrairement au modèle ACK et MCE, le modèle LRE ne nécessite pas de connaître le nombre de fissures matricielles à saturation, mais celui correspondant au cycle choisi. Il a été démontré que ces approches sont, toutes trois, adaptées au cas de **minicomposites C/SiC** et aussi de certains C/C [ROLLIN et al., 2005].

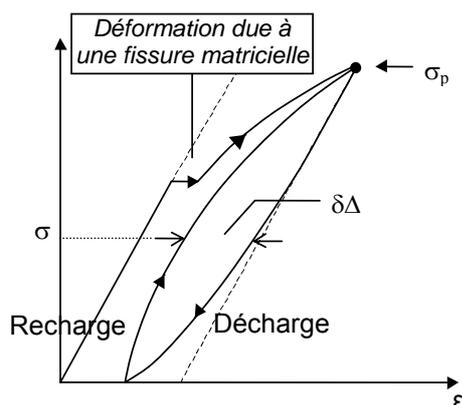


Fig. I.3-2 : Comportement non-linéaire d'un composite unidirectionnel avec cycle de décharge-recharge

1.2. Les techniques locales

Les techniques locales consistent à solliciter **en surface** du composite, uniquement **une fibre**, ou éventuellement un groupe de fibres, de façon à la **décoller** de sa gaine matricielle puis à la faire **glisser**. Pour cela, la fibre est :

- tirée, par pull-out,
- ou poussée, par indentation : push-out, push-back, push-in.

Nous nous focaliserons sur les techniques de **push-out** et de **push-back**. Ce sont les plus courantes et elles sont complémentaires.

• Principe

Le **push-out** a pour objectif un décollement interfacial total, contrairement au push-in. C'est une technique qui nécessite donc la préparation d'un échantillon très fin. Le **push-back** est toujours précédé d'un push-out. Il consiste à repousser la fibre décollée dans la direction opposée.

Quelle que soit la technique, la sollicitation est en général exercée à **vitesse constante**. L'allure des courbes contrainte-déplacement traduit l'**endommagement de l'interface**.

Ainsi, par push-out, comme par pull-out (Fig. I.3-3a), la courbe débute par une **partie linéaire** qui correspond à la déformation élastique de la fibre. Le **domaine non linéaire** qui suit, est attribué à son décollement progressif. Au moment où la décohésion fibre/matrice est totale, la contrainte **chute**. Le **plateau** qui apparaît alors, est généré par le glissement de la

fibre dans sa gaine matricielle. Il peut avoir une pente légèrement descendante à cause de l'**abrasion**.

Un essai de push-back donne une courbe d'allure bien différente (**Fig. I.3-3b**). Après le **domaine élastique** et une **chute** de la contrainte liée à l'amorçage du mouvement, un **plateau** apparaît, la plupart du temps incliné. Sa pente révèle la part de la rugosité et des CTR dans le processus d'endommagement :

→ Si leur participation est équilibrée, la pente est positive du fait de l'augmentation progressive de la surface en contact.

→ Plus l'interface est comprimée par l'action des CTR, plus la pente est forte.

→ Par contre, si le phénomène d'abrasion est prépondérant, la pente devient négative, puisque la force nécessaire au frottement baisse.

Au milieu du plateau, la contrainte **chute** brutalement au moment où la fibre retrouve sa position initiale dans la gaine matricielle. Cette chute est suivie d'un **pic** modéré attribué à la contrainte de frottement statique.

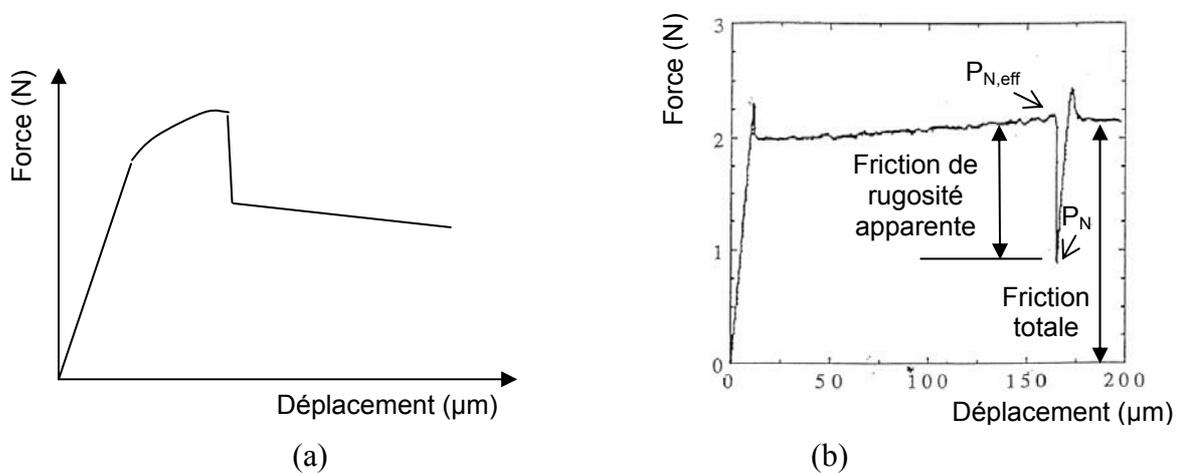


Fig. I.3-3 : Courbes force-déplacement lors d'un essai de
(a) push-out (schéma) et (b) push-back
(résultat d'un essai sur composite SiC/verre borosilicaté) [JERO et al., 1991]

• Détermination des paramètres interfaciaux

Les propriétés de la liaison interfaciale peuvent être déduites des courbes de **push-out** : la force de décollement est liée à la fin de la linéarité et la force de frottement au début du plateau [KERANS et al., 1991 ; HSUEH, 1993 ; CHANDRA et al., 2001]. Les essais de **push-back** fournissent des informations complémentaires sur la rugosité, déterminée à partir de la chute brutale de contrainte, et sur l'impact des contraintes résiduelles, selon l'inclinaison du plateau [JERO et al., 1991 ; ROUBY et al., 1999 et 2002].

Fibre et matrice sont caractérisées par leur **coefficient de Poisson** (**Tab. I.2-1**), qui exprime la déformation latérale induite par une sollicitation axiale dans le domaine élastique. Elle permet une conservation du volume. C'est un facteur parasite, quelle que soit la technique locale utilisée. En effet, lors d'un essai de pull-out, la fibre s'allonge et en même temps, son diamètre se réduit. Ce phénomène peut entraîner une décohésion interfaciale qui interfère avec les mécanismes d'endommagement. Lors des essais de push-out et de push-back, l'effet est inverse : la fibre est poussée ; il en résulte une augmentation locale de son rayon et ainsi une compression de l'interface. L'élasticité du système a donc un effet comparable à celui des

contraintes résiduelles : elle modifie la **force du contact** entre fibre et matrice. Mais dans ce cas, l'effet doit être corrigé car lié à la technique employée.

Le modèle de Hsueh donne la contrainte de cisaillement interfacial, τ_c [HSUEH, 1993] :

$$\tau_c = -\mu(\sigma_c + \sigma_p)$$

où : μ est le coefficient de friction, σ_c la contrainte résiduelle axiale et σ_p la contribution moyenne de la contrainte de frettage due à l'effet Poisson à la contrainte σ , donnée par :

$$\sigma_p = \frac{1}{2D} \left[\left(\frac{E_m}{E_f} v_f - \frac{V_f}{1-V_f} v_m \right) \sigma - \left(\frac{E_m}{E_f} v_f + \frac{V_f}{1-V_f} v_m \right) \sigma_d \right]$$

$$\text{avec : } D = \frac{1+V_f}{1-V_f} + v_m + (1-v_f) \frac{E_m}{E_f}$$

où : E_m et E_f sont les modules élastiques respectivement de la matrice et de la fibre, V_m et V_f leur fraction volumique, v_m et v_f leur coefficient de Poisson.

Le modèle de Hsueh est couramment utilisé car il donne des résultats équivalents à ceux de modèles plus récents tout en étant plus simple à appliquer [REBILLAT, 1996]. Cependant, il sous-estime la contrainte radiale en ne tenant pas compte de l'effet de la rugosité pendant le glissement.

L'amplitude apparente de la rugosité, A , est alors donnée par Kerans et Parthasarathy [KERANS et al., 1991] :

$$A = \left(-\sigma_c \frac{E_f(1+v_m) + E_m(1-v_f)}{qE_fE_m} - \Delta\alpha\Delta T \right) d$$

où : q est un paramètre qui vaut 1 pour une matrice infinie et d est le rayon de la fibre.

Le modèle de Jero, Kerans et Parthasarathy (JKP) est un autre moyen d'estimer la rugosité, cette fois, à partir d'essais de **push-back** (Fig. I.3-3b) [JERO et al., 1991]. Ce modèle prend en compte la chute de contrainte liée au retour de la fibre à sa position initiale :

$$A = (P_{N,\text{eff}} - P_N) \left(\frac{v_f}{\pi E_f r} \right) \left(e^{2\mu kt/r} - 1 \right)^{-1} \quad (\text{JKP})$$

où : $P_{N,\text{eff}}$ et P_N sont les forces respectivement juste avant et après la chute, E_f et v_f le module d'Young et le coefficient de Poisson de la fibre, r le rayon de la fibre, t l'épaisseur de l'échantillon, μ le coefficient de frottement calculé à partir de la force après la chute pour laquelle la contribution de la rugosité au frottement est nulle :

$$\mu = \frac{r}{2kt} \ln \left(\frac{kP_N}{\pi r^2 \gamma \Delta\alpha \Delta T} + 1 \right)$$

où : $\Delta\alpha$ est la différence entre les coefficients de dilatation thermique de la fibre et de la matrice, ΔT la température en-dessous de laquelle les contraintes résiduelles apparaissent.

1.3. Limites des techniques dans le cas des composites C/C

Les méthodes d'évaluation de la force de la liaison interfaciale ont été mises au point à partir de composites à matrice fragile et rigide. Pour les composites C/C, aux difficultés inhérentes à ces techniques, s'ajoutent des problèmes liés au diamètre des fibres, à la souplesse de la matrice...

- *Limites liées aux méthodes*

L'utilisation de micro- et minicomposites est idéale pour étudier les interfaces fibre/matrice d'un point de vue phénoménologique, en reliant le comportement mécanique aux caractéristiques microstructurales accessibles par analyse microscopique ou spectroscopique [GUILLAUMAT et al., 1996 ; LISSART et al., 1997]. Par contre, même s'ils sont élaborés dans les mêmes conditions que les composites réels, il y a peu de chance pour que ces matériaux modèles aient les **mêmes propriétés interfaciales**. En effet, le résultat de la densification peut dépendre de la structure fibreuse [DELHAES, 2002].

Quant aux techniques locales, elles ont l'avantage de pouvoir être appliquées au composite réel. Mais, la préparation des échantillons est **délicate** : il s'agit de lames minces qui doivent présenter des fibres bien droites.

- *Limites liées aux propriétés du matériau*

Les modèles développés pour les approches inverses, prennent en compte le **nombre de fissures matricielles**. De ce fait, ils sont peu adaptés au cas des composites à matrice plus souple que les fibres, puisqu'elle ne se fissure pas ou peu.

Les techniques locales sont peu appliquées aux composites C/C car le **faible diamètre** des fibres (7 μm) pose de nombreux problèmes expérimentaux. Le peu d'études qui portent sur le sujet, donnent des résultats peu concluants [WATANABE et al., 1996 ; FURUKAWA et al., 2003] ou détournent la difficulté en indentant un groupe de fibres [HATTA et al., 2004].

Pour déterminer la force de la liaison fibre/matrice, il existe deux types de méthodes qui peuvent s'avérer complémentaires : les **approches inverses** et les **techniques locales**, [ROLLIN et al., 2005]. Mais, elles sont toutes **difficiles à appliquer** aux **composites C/C**. Pourtant, il est clair que l'étude des propriétés mécaniques des interfaces est fondamentale pour comprendre le comportement des composites.

2. Modification des propriétés interfaciales

Les interfaces fibre/matrice sont impliquées dans le comportement des composites C/C. De ce fait, il existe plusieurs types de **traitements** destinés à améliorer leurs propriétés. Ils sont réalisés après la densification ou bien avant.

Après la densification, l'oxydation et la graphitisation du composite sont des méthodes employées pour affaiblir la force de la liaison interfaciale. Cependant, l'oxydation doit être contrôlée et la graphitisation modifie non seulement les interfaces, mais aussi et surtout les propriétés de la matrice.

Par contre, les traitements directement appliqués avant densification ne modifient que les fibres et les propriétés interfaciales. Il s'agit de l'oxydation des fibres, du dépôt d'interphase, ou d'autres moins classiques que nous allons décrire.

2.1. Procédés courants

Dans le traitement des fibres, ou des préformes, il existe deux méthodes industrialisées :

- l'**oxydation** qui permet d'agir sur les **propriétés de surface des fibres** (rugosité et réactivité) dans le but de faciliter le dépôt de la matrice,
- le **dépôt d'interphase** qui, par contre, modifie la **structure** de la zone interfaciale.

Généralement, ces techniques ne sont pas destinées aux mêmes matériaux.

• *Traitement de surface des fibres par oxydation*

L'adhésion d'une **résine polymère** est souvent limitée par une trop faible activité de surface des fibres de carbone. En effet, sur les sites actifs, majoritairement les atomes de bord de plan, sont chimisorbés des atomes d'oxygène et quelques oxydes. Mais, ces espèces susceptibles de réagir avec les résines sont en quantité insuffisante. Il en résulte des liaisons fibre/matrice faibles.

Ce problème de **mouillabilité** des fibres de carbone concerne les composites à matrice polymère, mais aussi les C/C densifiés par pyrolyse de résines phénoliques. Pour y pallier, ont été mis au point des **traitements de surface oxydants**. Il existe trois méthodes [WALKER, 1993] :

- Par voie gazeuse : les fibres sont exposées à l'air ou dans des mélanges oxygène/gaz inerte portés à la température adéquate, ou encore traitées par plasma réactif.
- Par voie liquide : elles sont plongées dans des acides forts comme l'acide nitrique, l'acide sulfurique, ou d'autres espèces oxydantes en solution. Beaucoup ont été étudiées : permanganate, carbonate de sodium, hydroxyde de sodium...
- Par activation électrochimique : les fibres constituent alors l'anode d'une pile dont l'électrolyte est un acide ou un sel.

Un traitement oxydant agit à la fois sur la **morphologie** et sur la **composition** de surface des fibres, à trois niveaux. D'abord, les débris peu adhérents sont éliminés. Ensuite, la consommation du carbone provoque souvent une augmentation de la **rugosité** [ZHDAN et al., 1998 ; JI QIAO et al., 2002]. Enfin, les réactions d'oxydation sont à l'origine de la formation de **complexes oxygénés** en surface des fibres (Cf. Chap. I, Part. 1, §1.2. et Fig. I.1-3).

Ces transformations améliorent la **réactivité de surface** des fibres. En effet, pour des composites à matrice phénolique, il y a une relation directe entre l'efficacité du renfort et la quantité de groupements carboxyliques en surface des fibres [FITZER et al., 1980]. Par ailleurs, il a été montré qu'une oxydation par voie liquide pouvait réduire l'hydrophobie de fibres ex-PAN [PAMULA et al., 2005].

• *Dépôt d'interphase*

Les interphases sont utilisées pour contrôler les propriétés interfaciales des composites à matrice céramique. Elles sont destinées à améliorer la **tenue mécanique** du matériau ou bien à protéger les fibres et/ou l'interface d'**agressions chimiques**.

Les matériaux d'interphase sont peu rigides. Le plus souvent, il s'agit de **pyrocarbone** ou de **nitride de bore** hexagonal. Leur structure lamellaire anisotrope offre des plans de moindre cohésion parallèles à la fibre. Sensibles aux contraintes de cisaillement, ces plans favorisent le transfert de charge entre fibre et matrice [DUPEL, 1993]. Pour des applications à haute température, le nitride de bore est préféré au carbone car il s'oxyde seulement à partir de 700°C pour donner une phase condensée [TZAPUK et al., 1978].

Dans le cas particulier des **composites C/C** unidirectionnels, la présence d'une interphase carbonée peut permettre le passage d'un comportement fragile à un comportement tenace [ROLLIN et al., 2005]. Quant à la **protection chimique** des fibres carbone, elle est assurée par des revêtements de différentes natures : SiC [WARREN et al., 1975], SiO₂ [EHRBURGER et al., 1990 ; DESLANDES et al., 1990], B₄C [PIQUERO et al., 1995], Si-B-C [VANDENBULCKE et al., 1996]... Au sein du composite, une interphase de type Si-B-C ralentit aussi l'**oxydation** à l'interface fibre/matrice [LABRUQUERE, 1998].

Les matériaux d'interphases sont déposés sur les fibres avant densification, la plupart du temps par voie gazeuse (**CVI**) et parfois par voie liquide (**sol-gel**). La silice, en particulier, est déposée par l'un ou l'autre des deux procédés et se transforme en carbure de silicium par traitement thermique.

2.2. Autres traitements pour les composites C/C

Le traitement qui limite l'usure des composites C/C à haute température, donne sur les fibres un **dépôt ponctuel de particules** submicroniques de SiC [WALKER et al., 1999 (1) et (2) ; MATSUMOTO et al., 2002] (Cf. Chap. I, Part. 2, §2.3.).

La microstructure de la zone interfaciale est alors intermédiaire à celle donnée par les procédés courants évoqués dans le paragraphe précédent. En effet, d'un côté, les fibres restent en contact avec la matrice, point commun avec le traitement par oxydation, mais d'un autre côté, l'interface contient des éléments autres que fibres et matrice, point commun avec le dépôt d'interphase.

Ce traitement se décompose en **trois étapes** :

1. Imprégnation des fibres dans un sol de silice. Les fibres ex-PAN sont déjà organisées en préforme, comme l'impose leur mode d'élaboration.
2. Séchage.
3. Carboréduction, qui transforme l'oxyde en carbure par réaction avec le carbone des fibres.

Nous avons gardé ce schéma opératoire pour élaborer les composites de l'étude. Par contre, nous avons fait varier :

- le **précurseur liquide**. Ils diffèrent par :
 - ◆ leur type : **sol-gel polymérique** ou **suspension colloïdale**,
 - ◆ leur composition.
- le mode de dépôt : **trempage** des textures et le cas échéant, **électrophorèse**.

En outre, la **carboréduction** devient optionnelle.

Ce paragraphe a pour vocation de définir les bases de l'étude décrite dans le chapitre II. Nous allons succinctement voir le principe et les applications des méthodes que nous avons adaptées au cas particulier des préformes carbonées.

• *Traitements par voie liquide*

Un **sol** est une dispersion stable, dans un liquide, de particules dites colloïdales car très petites : de 1 nm à 1 µm. La stabilité est assurée par l'attraction de Van der Waals et la répulsion électrostatique, les forces gravitationnelles étant négligeables. Un sol peut se gélifier. Le **gel** résultant est constitué d'un réseau solide tridimensionnel expansé d'une manière stable au travers du milieu liquide. C'est la continuité de la structure solide qui donne au gel son élasticité.

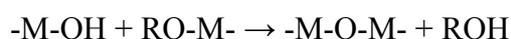
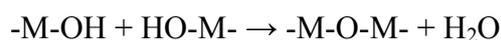
Un **sol-gel polymérique** est constitué d'**amas moléculaires** subnanométriques (< 1nm). Une **suspension colloïdale**, par contre, contient des **particules**, de taille supérieure au nanomètre (> 1nm), stabilisées par équilibre électrostatique. Elle peut ou non se gélifier selon la nature des particules. Ces deux types de solution diffèrent notamment par leur mode d'élaboration.

♣ Les sol-gel polymériques sont obtenus à partir de **précurseurs** constitués d'un élément métallique ou métalloïde entouré de ligands. Il en existe trois familles qui varient par la nature des ligands et ainsi par leur chimie en solution [BRINKER, 1990 ; PIERRE, 1992] :

- les sels, qui fournissent des cations dispersés en présence d'eau,
- les organométalliques, qui présentent une liaison covalente directe entre l'atome métallique et un atome de carbone,
- les métal-organiques, dans lesquels le métal est lié de façon covalente à un atome d'oxygène, lui-même lié à un atome de carbone. Les **alkoxydes métalliques**, $M(OR)_n$, en font partie. Ils réagissent facilement avec l'eau :



Cette réaction d'**hydrolyse** est directement suivie par un processus de **condensation** ou polymérisation, initié par les groupements -OH très réactifs qui se sont formés. Cette condensation peut se faire notamment par déshydratation ou désalcoolisation :



Ainsi se forme un réseau d'**oxyde**.

De la composition du sol-gel, va dépendre sa **stabilité** et sa **structure**. Ce point est détaillé en annexe A.3. pour les alkoxydes des **métaux de transition** (cas du titane et du zirconium). Très réactifs en présence d'eau, ils doivent être stabilisés soit par **oligomérisation**, soit par

complexation. La structure du réseau d'oxyde est alors liée au **taux d'hydrolyse** et au **degré de complexation**.

♣ Les suspensions colloïdales sont généralement obtenues par dispersion d'une **poudre** dans un liquide suspensif [CHARTIER, 2001]. Il y a trois étapes :

1. Le mouillage de la surface des particules.
2. La rupture des agglomérats, par pression capillaire du liquide ou action mécanique.
3. La stabilisation, vis-à-vis de la réagglomération et de la sédimentation. Elle est régie par des **équilibres électrostatiques**.

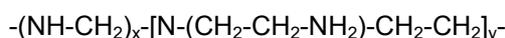
L'état de dispersion dépend :

↳ de la poudre et de ses propriétés :

- chimiques : pureté et nature de la surface des particules,
- physiques : état d'agglomération, forme et taille des particules, masse volumique et surface spécifique,

↳ de la présence d'un **promoteur de charge**, ou dispersant, ou agent de surface, constitué de molécules qui se dissocient facilement. Dans le liquide suspensif, les cations qu'il libère s'adsorbent à la surface des particules. Elles sont alors dans un **état de charge** qui facilite leur mise en suspension. D'abord, au moment du mouillage, l'énergie d'interface solide/liquide est réduite. Ensuite, la désagglomération est favorisée et la stabilité renforcée car les cations participent à la formation de la **double couche**, dont la théorie est développée en annexe A.4. Ils diminuent alors le potentiel d'interaction, V_R , en abaissant la longueur de Debye, ce qui favorise l'équilibre électrostatique.

Les promoteurs de charge les plus couramment utilisés sont le trichlorure d'aluminium, $AlCl_3$, et le polyéthylèneimine (PEI) :



Ils libèrent respectivement les cations Al^{3+} et NH_4^+ .

Les sol-gel sont de plus en plus utilisés dans le monde des **céramiques**. D'abord, l'élasticité du gel permet d'obtenir une grande diversité de formes (films, fibres, monolithes). Ensuite, la composition et la microstructure du produit final peuvent être contrôlées tout au long de son élaboration, ce qui aboutit à des degrés élevés d'homogénéité et de pureté. Enfin, contrairement à la plupart des autres techniques, le procédé sol-gel ne nécessite pas de hautes températures [BRINKER et al. 1990 ; PIERRE, 1992 ; DISLICH, 1988].

• Mode de dépôt des précurseurs liquides

Le dépôt d'un **précurseur liquide** peut se faire de différentes manières [SCHROEDER, 1969 ; DISLICH, 1988].

Le **trempage**, ou dip-coating, consiste à plonger le substrat dans la solution. C'est la technique la plus courante. Elle est adaptée à l'imprégnation de **fibres de carbone** [VIX-GUTERL et al., 1997 ; GIBOT, 2002] ou de **préformes fibreuses** [WALKER et al., 1999 (1) et (2)].

La tournette, ou spin-coating, permet d'étaler un film de liquide par rotation sur des surfaces en général cylindriques.

L'**électrophorèse** est un procédé électrocinétique qui consiste à provoquer, par application d'un champ électrique, le déplacement de particules chargées en suspension vers une

électrode et ainsi leur dépôt (**Fig. I.3-4**) [HARBACH, 1998]. Cette méthode est adaptée aux **suspensions colloïdales**. Elle a été développée, par exemple, pour réaliser des dépôts denses de particules d'oxyde avant frittage.

Il existe aussi d'autres modes de dépôt moins répandus :

- la pulvérisation d'une fine dispersion liquide sur le substrat,
- la thermophorèse, qui consiste en l'application d'un gradient thermique,
- et la sédimentation.

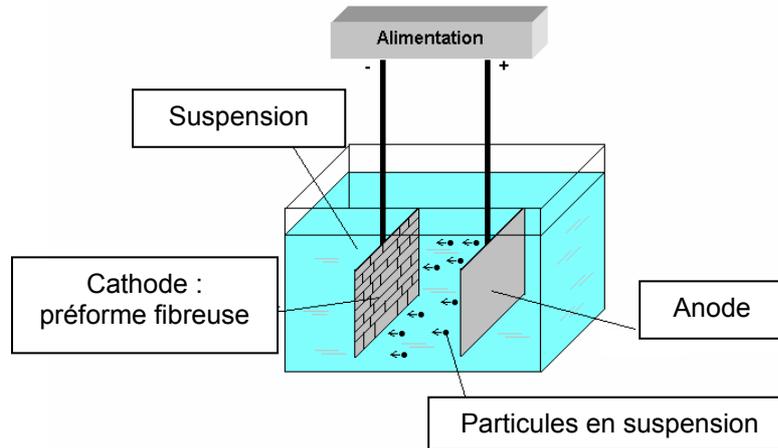
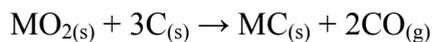


Fig. I.3-4 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une cellule électrophorétique

• *Traitement thermique final : la carboréduction*

A haute température et en présence de carbone, un oxyde, MO_2 , peut se réduire en carbure, MC. Cette transformation est appelée **réduction carbothermique** ou **carboréduction**.



Les modèles **cinétiques** de la réaction sont tous de la forme $F(X) = kt$ [WEIMER, 1997]. k prend en compte l'effet de la température sur la réaction ; il est donné par l'équation d'Arrhénius.

$$k = k_0 \exp(-E_a/R_g T) \quad \text{avec : } E_a \text{ l'énergie d'activation}$$

$F(X)$ exprime l'effet des autres paramètres.

Chaque modèle est basé sur l'un des **trois mécanismes** suivants :

- La diffusion des réactants [JANDER, 1927 ; GINSTLING et al., 1950 ; CARTER, 1961] : les particules, considérées sphériques, se recouvrent d'une couche de carbure ; le taux de réaction est ensuite contrôlé par la diffusion du réactant mobile à travers cette couche.
- La cinétique de nucléation [AVRAMI, 1939, 1940 et 1941 ; EROFEYEV, 1946] : il y a croissance de noyaux après activation de sites réactionnels.
- Le contrôle des réactions chimiques [JACH, 1963 ; SHARP et al., 1966] : si elle est plus lente que la diffusion du réactant mobile à travers la couche formée, la réaction a lieu au niveau de l'interface et contrôle la cinétique.

La **réactivité** d'un système carbone – oxyde dépend de nombreux paramètres [WEIMER, 1997 ; LEFORT et al., 2000 ; MAITRE et al., 2000] dont la nature de l'oxyde, l'intimité du contact entre les réactants, la composition de l'atmosphère...

Comparons les trois **oxydes** qui nous intéressent : la silice, SiO₂, le dioxyde de titane, TiO₂, et la zirconie, ZrO₂.

Leur carboréduction a principalement été étudiée à partir de **mélanges de poudres**, parce que c'est ainsi que sont produits les carbures à l'échelle industrielle [TRISTANT et al., 1993(1) ; WEIMER, 1997 ; MAITRE et al., 1997]. D'un point de vue théorique, SiO₂ consomme deux fois plus d'énergie que TiO₂ et ZrO₂ pour sa transformation. La température nécessaire pour l'initier est également supérieure (**Tab. I.3-1**) [WEIMER, 1997]. D'un point de vue pratique, ZrO₂ peut être totalement réduit en 3h à 1550°C, sous flux d'argon (30 l/h) avec une montée en température de 20°C/min [MAITRE et al., 1997]. Par contre, dans les mêmes conditions, TiO₂ va nécessiter plus de 20 h à 1400°C [TRISTANT et al., 1993(1)]. Berger et al. ont montré que sa réactivité augmente avec la température jusqu'à 1500°C. Ensuite, elle se stabilise à 1800°C, où une conversion totale est obtenue en 30 min [BERGER et al., 2002].

Cependant, la littérature ne traite pas uniquement de mélanges de poudre. En effet, la composition d'un système va dépendre de l'application. Ainsi, la carboréduction peut être opérée sur une structure carbonée. C'est le cas des **répliques réactives** qui protègent les fibres de l'oxydation, et du **biomorphisme** qui consiste à transformer des structures naturelles, comme le bois, en carbone puis en carbure par carboréduction.

L'oxyde peut alors être déposé par **voie sol-gel**. Des études ont montré que ce procédé est adapté à l'imprégnation des structures rigides [SUN et al., 2004 ; RAMBO et al., 2005], et notamment des **fibres** [GIBOT, 2002 ; DE FARIAS et al., 2003]. Il peut aussi servir à l'enrobage de grains de carbone [PREISS et al., 1996]. Un tel système présente une meilleure **réactivité** qu'un mélange de poudre car le contact entre les réactants est amélioré. C'est aussi ce qui est observé lors du traitement de méthyl-cellulose contenant des nanoparticules de TiO₂ [GOTOH et al., 2001]. D'ailleurs, il a été montré que la carboréduction de carbosiloxanes, obtenus par voie sol-gel, est facilitée par la proximité des atomes de silicium, de carbone et d'oxygène [GOURSAT, 2001]. Dans un tel système, SiC amorphe se forme entre 1000°C et 1300°C, puis cristallise sous sa forme cubique vers 1450°C. Pourtant, en théorie, silice et carbone ne peuvent réagir si la température est inférieure à 1515°C, sous pression atmosphérique (**Tab. I.3-1**).

Sur des fibres de carbone, la conversion de SiO₂ et TiO₂ déposés par voie sol-gel ne nécessite pas plus de, respectivement, 4h à 1600°C et 3h à 1500°C, à pression atmosphérique sous flux d'argon [WALKER et al., 1999(2) ; GIBOT, 2002].

Ainsi, la carboréduction a surtout été étudiée à partir de mélanges de poudre. Or, au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement de préformes carbonées. Dans ce cas particulier, les paramètres de la transformation étaient connus pour SiO₂ [WALKER et al., 1999(2)], mais pas pour TiO₂ et ZrO₂.

Réaction	T(°C) à ΔG = 0 (P = 1atm)	ΔH (kJ/kg) à ΔG = 0 (P = 1atm)
SiO_{2(s)} + 3C_(s) → SiC_(s) + 2CO_(g)	1515	+ 14688
TiO_{2(s)} + 3C_(s) → TiC_(s) + 2CO_(g)	1282	+ 8663
ZrO_{2(s)} + 3C_(s) → ZrC_(s) + 2CO_(g)	1657	+ 6258

Tab. I.3-1 : Données thermodynamiques des réactions de carboréduction [WEIMER, 1997]

Traiter les fibres avant densification est un moyen courant d'améliorer le comportement des composites C/C, d'un point de vue mécanique, chimique et aussi tribologique. En particulier, les traitements par **dépôt d'oxyde** et **carboréduction** offrent la possibilité de moduler l'état de surface des fibres et ainsi les propriétés interfaciales. Mais, ceci nécessite de trouver les **conditions adaptées** à la fois à la structure de la préforme carbonée et à la nature de l'oxyde.

Conclusion partielle

Malgré l'existence de techniques bien établies, la **force** de la liaison interfaciale des composites C/C reste difficile à évaluer. Ceci est dû en grande partie à la **souplesse de la matrice** et au faible diamètre des fibres. De ce fait, peu de travaux ont été réalisés sur le sujet.

Contrairement au dépôt d'interphase, le traitement des fibres de carbone par **voie liquide** puis **carboréduction** permet de moduler les interfaces sans créer dans le composite un nouvel élément.

En outre, étant donné la grande diversité de précurseurs liquides envisageables, cette technique semble offrir des possibilités infinies, à condition de maîtriser le traitement.

Chapitre I

CONCLUSION

Les composites C/C sont dotés de propriétés adaptées à de nombreuses applications **hautement énergétiques**. Cependant, comme tout composite, ce sont des matériaux **complexes** : chacun de leurs éléments – fibres, matrice, mais aussi interfaces – possède des fonctions et des propriétés qui lui sont propres. Ainsi, la matrice en pyrocarbone a notamment comme particularité d'être plus **souple** que les fibres de carbone, ce qui résulte en un comportement mécanique bien spécifique.

En ce qui concerne les **interfaces fibre/matrice**, leur rôle est avéré dans le cas de sollicitations de contact (nanorayure). Ensuite, pour les composites unidirectionnels, ce rôle est secondaire dans les sollicitations aux limites et pour les multidirectionnels, les interfaces participent à l'endommagement dans les fils perpendiculaires à l'axe de traction. Cependant, les mécanismes ne sont pas clairement identifiés. En outre, les interfaces fibre/matrice interviennent dans le processus de dégradation par oxydation.

Ces différents aspects du comportement global des composites peuvent d'ailleurs être liés. Par exemple, l'oxydation peut modifier la tenue mécanique du composite, et ceci se fait par le biais des zones interfaciales.

Lorsqu'elle est sollicitée en cisaillement, une interface fibre/matrice fonctionne comme un **système tribologique**. Son comportement, en particulier son endurance, résulte de l'interaction entre de nombreux paramètres, notamment microstructuraux. Il s'avère difficile d'isoler chacun d'entre eux pour évaluer son impact, à moins de réaliser des études **comparatives** à partir de matériaux dont les caractéristiques sont parfaitement définies.

Or, il est possible de modifier l'**état de surface** des fibres de carbone, de façon à provoquer un changement contrôlé dans la microstructure de la zone interfaciale du composite. Le traitement requis consiste en un **dépôt d'oxyde** sur les fibres par voie liquide, suivi ou non d'une **carboréduction** pour transformer l'oxyde en carbure. Le dépôt se fait par imprégnation de la préforme fibreuse dans un **précurseur liquide**, sol-gel polymérique ou suspension colloïdale, par simple trempage ou électrophorèse. La chimie sol-gel, en particulier, offre la possibilité d'adapter le précurseur pour optimiser l'état de surface des fibres et ainsi les interfaces.

Quant à la caractérisation des composites, pour qu'elle soit complète, elle doit commencer par l'étude des **fibres** traitées. En effet, leur état de surface influence les propriétés interfaciales, qui elles-mêmes déterminent le comportement global du composite. Ensuite, la **liaison**

fibre/matrice doit être étudiée par des méthodes appropriées telles que les techniques locales ou d'autres à mettre au point. La souplesse de la matrice est ici un problème.

Le but de notre étude est donc de parvenir à **élaborer** et à **caractériser** des composites à **interface modulée**. En **corrélant** les propriétés globales de ces composites avec leurs propriétés interfaciales (microstructure, force de la liaison), il doit être possible de définir les mécanismes qui régissent le fonctionnement des interfaces fibre/matrice au sein des composites C/C.

Chapitre II

TRAITEMENT ET PROPRIETES DES FIBRES

Chapitre II

INTRODUCTION

Pour définir le rôle de la zone entre fibre et matrice dans le comportement des composites C/C, dix **composites à interface modulée** ont été élaborés.

La modulation de l'interface fibre/matrice a été obtenue par un traitement de la **surface des fibres** avant densification de la matrice. Cette façon de procéder autorise diverses modifications et permet de juger de l'évolution des propriétés déjà à l'échelle de la fibre. Les traitements mis au point ont comme but premier l'adjonction de particules nanométriques.

De nombreux paramètres interfaciaux peuvent être modulés. Nous avons décidé de faire varier :

- la **nature des particules**. Il s'agira :
 - ♣ de trois carbures : le carbure de silicium (SiC), le carbure de titane (TiC) et le carbure de zirconium (ZrC),
 - ♣ de deux oxydes : silice (SiO₂) et zircone (ZrO₂),
 - ♣ et également de carbone diamant (C_d),
- la **liaison** entre particule et fibre.
- la **rugosité des fibres** elles-mêmes.

Par contre, la densité surfacique des particules et leur taille seront maintenues constantes, autant que faire se peut.

Pour parvenir à une gamme variée d'état de surface des fibres, deux techniques adaptées au traitement des préformes ont été utilisées : le dépôt par **voie liquide** et la synthèse par **carboréduction**.

- Le dépôt par voie liquide avait deux objectifs indépendants. Il devait permettre :
 - i) de répartir uniformément sur les fibres des particules nanométriques, ceci par trempage ou électrophorèse dans des **suspensions colloïdales**. Cette technique a été appliquée pour déposer des particules de SiC, SiO₂, ZrO₂ et C_d.
 - ii) de recouvrir les fibres d'un film d'oxyde, par imprégnation dans des **sol-gel polymériques**. C'est un traitement préliminaire à la carboréduction.
- La carboréduction avait pour but la synthèse de particules de carbures liées aux fibres et éventuellement, l'augmentation de leur rugosité.

En effet, la transformation d'un oxyde en carbure implique la consommation de carbone. Si la source est la fibre elle-même, certains atomes de sa surface sont soit engagés dans une **liaison** avec une particule de carbure, soit éliminés. Ceci peut modifier la **rugosité**, voire générer des trous. Un tel endommagement est alors rédhibitoire. Il peut être pallié par l'apport d'une

source de carbone moléculaire qui sera consommée préférentiellement aux fibres. Nous avons étudié le cas du **saccharose** et du **méthyl-cellulose** pour la synthèse, sur les fibres, de grains de SiC, TiC et ZrC.

La **caractérisation** des fibres sert à mettre au point les traitements, mais aussi, à plus long terme, à comparer les propriétés des matériaux élaborés, à trois échelles (fibre – interface – composite). Un protocole a donc été établi, utilisant diverses techniques parfois complémentaires.

L'état de surface des fibres après traitement doit être **homogène** à l'échelle de la fibre et de la préforme. Nous verrons que si les dépôts par voie liquide sont faciles à contrôler, il en est tout autrement pour la synthèse par carboréduction. Le problème réside dans le fait que la transformation des oxydes est très sensible à l'**environnement gazeux**, qui lui-même est influencé par le **confinement des fibres** dans la préforme.

Ce chapitre, qui s'intéresse au **traitement des fibres**, s'articule en trois parties. La première présente les traitements réalisés (mode opératoire). La deuxième donne l'ensemble des résultats, donc les caractéristiques des fibres traitées. La dernière est consacrée à l'interprétation des résultats ; y sont notamment proposés des mécanismes de carboréduction propres aux systèmes étudiés.

Chapitre II - Partie 1

TRAITEMENT DES PREFORMES

La variation de la morphologie des fibres est obtenue en modulant la **nature des particules** et en appliquant le **traitement** adéquat.

Les **six espèces** de particules considérées, SiC, TiC, ZrC, SiO₂, ZrO₂ et C_d, ont ainsi été choisies car elles se différencient notamment par leur dureté, leur activité chimique... Leurs propriétés sont présentées et comparées à l'annexe A.5.

Le traitement des fibres, ou plus exactement de leur surface, est réalisé au stade **préforme**. Il est toujours initié par un dépôt de particules ou de films **par voie liquide**, suivi ou non d'un traitement thermique pour la **carboréduction**. Les **sources de carbone** choisies pour contrôler l'endommagement des fibres lors de cette opération, saccharose et méthyl-cellulose, sont ajoutées aux solutions concernées avant traitement des préformes.

L'étude des traitements se déroule en trois étapes. D'abord, des précurseurs liquides sont mis au point ; ils doivent être **stables**. Ensuite, l'état de surface des fibres est optimisé sur des **échantillons**. Enfin, les traitements sélectionnés sont transférés aux **disques** de préformes destinés à être densifiés.

Les travaux ont porté sur deux types de précurseurs liquides : des **suspensions colloïdales** et des **sol-gel polymériques**. La mise en suspension des particules et les dépôts par **électrophorèse** sont basés sur les travaux de Eberling-Fux [EBERLING-FUX, 2006]. La préparation des sol-gel polymériques et la synthèse par carboréduction sont inspirées des résultats de Walker et de Gibot [WALKER et al., 1999 (2) ; GIBOT, 2002]

Après une présentation préalable du **substrat**, la préforme carbonée, cette partie du chapitre traite de la mise au point des traitements et notamment :

- des précurseurs liquides préparés,
- des procédés utilisés pour le dépôt : trempage et électrophorèse,
- et des conditions de carboréduction.

Etant donné le nombre important de solutions élaborées et de traitements réalisés, une **nomenclature** est proposée.

1. Présentation du substrat

Les **fibres** de carbone étudiées ne peuvent être traitées de façon individuelle, à cause de leur **mode d'élaboration** : l'étape de carbonisation est réalisée après la mise en forme de la texture (Cf. Chap. I, Part. 1, §2.1.).

Les **préformes** qui en résultent, sont des structures poreuses qui se prêtent bien aux traitements par voie liquide ou thermique, destinés à modifier la **surface** des fibres. Afin de pouvoir évaluer l'impact des traitements, des fibres non traitées ont été caractérisées selon le protocole défini (Cf. Chap. II, Part. 2, §1.).

1.1. Structure

Les fibres ex-PAN utilisées ont une densité de 1,8 et un **diamètre** moyen de **8 μm** . Elles s'agencent dans des textures de densité 0,4, présentant **75% de porosité**. Un volume de 1 cm^3 contient 5 km de fibres, qui développent une surface totale de 12,5 cm^2 . Chaque fibre est espacée de ses plus proches voisines de 6 μm en moyenne.

Les **échantillons** sur lesquels sont mis au point les traitements ont un volume de **20 cm^3** . Les **disques** à traiter au final sont des préformes **30 fois** plus volumineuses (\varnothing 155 mm x 30 mm).

1.2. Propriétés des fibres

Les traitements réalisés s'appuient sur la **réactivité** propre aux fibres de carbone. Ils sont susceptibles de modifier leurs **propriétés de surface** et par conséquent, leur **tenue mécanique**.

• *Aspect*

Les fibres de carbone extraites des préformes ont un aspect non linéaire. En effet, les fibres polymères qui en sont à l'origine, sont agencées en texture ; elles ne sont donc pas rectilignes au moment de la carbonisation. Pendant cette opération, l'organisation des atomes de carbone, la croissance des plans de graphène notamment, s'adapte alors à la configuration. Il en résulte des fibres de carbone avec des **défauts de structure**.

• *Tenue mécanique*

Etant donné le traitement thermique qu'elles ont subi, les fibres étudiées appartiennent à la catégorie des fibres de **modules intermédiaires** qui ont en général, un module élastique de l'ordre de 300 GPa et une contrainte à rupture de 2 GPa (Cf. Chap. I, Part. 1, §2.1. et **Fig. I.1-6**).

La **résistance mécanique** propre aux fibres de l'étude a été estimée à **(2,42 \pm 0,16) GPa**. Il semblerait donc qu'elle ne soit pas affectée par les défauts de structure liés au mode d'élaboration. Le module de Weibull correspondant vaut **5,9**. La technique utilisée pour parvenir à ce résultat est décrite Chap. II, Part. 2, §1.3.

Des essais de traction monofilamentaire ont été menés par ailleurs, sur les mêmes fibres. Ils donnent une contrainte à rupture plus faible : 2,05 GPa. Cette différence est liée notamment à la longueur de jauge : plus elle est grande, plus la probabilité d'avoir un défaut critique est

forte. Il est donc important de conserver le même mode opératoire tout au long de l'étude des fibres traitées.

• *Propriétés de surface et réactivité chimique*

Les fibres ex-PAN sont **striées** (Fig. II.1-2). Cet aspect résulte du filage initial des fibres polymère. Elles présentent en outre une **rugosité** de surface de l'ordre de **0,4 nm**.

Par ailleurs, le carbone est **hydrophobe** (Cf. Annexe A.6.) et sensible à l'**oxydation**, réaction de surface qui consomme le carbone et modifie les propriétés superficielles : augmentation de la rugosité, formation de complexes oxygénés (Cf. Chap. I, Part. 1, §1.2.). La réactivité dépend de la quantité de **sites actifs** accessible, et donc de l'organisation du carbone.

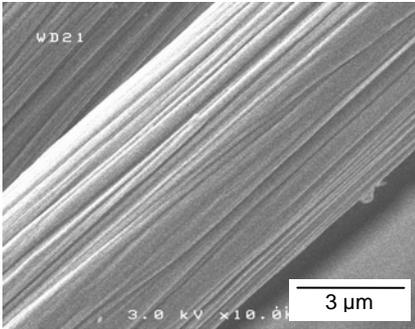
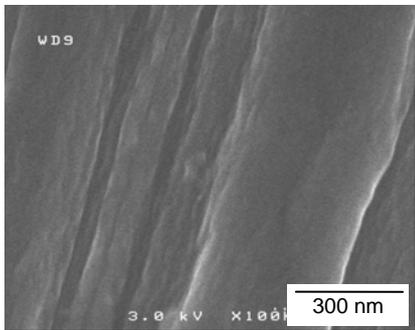
Traitement	Etat de surface des fibres	R_a (nm)	Tenue méca.	
			σ_r (GPa)	m
-	 	0,4	2,42 ± 0,16 (0,67)	5,9

Fig. II.1-2 : Propriétés des fibres ex-PAN non traitées

Les traitements doivent s'adapter à la fois à la **porosité de la préforme** et à la **réactivité du carbone**. En outre, nous suivrons l'évolution :

- de la **contrainte à rupture** des fibres. Elle peut avoir un impact sur le comportement mécanique du composite.
- et de leur **rugosité**, qui peut influencer les propriétés interfaciales.

2. Préparation des précurseurs liquides

Nous avons préparé trois types de solutions destinées, dans un premier temps, au traitement d'échantillons de préforme :

♠ Des **suspensions colloïdales**, avec quatre types de particules, de nature différente : SiO_2 , SiC , ZrO_2 ou C_d . Leur nomenclature est définie comme suit :

nature des particules – paramètre(s) variable(s) : [particules] (p[-]) et/ou [dispersant] (d[-]). Par exemple, la suspension $\text{ZrO}_2\text{-p}[0,5]\text{d}[1]$ contient 0,5%vol. de particules de ZrO_2 et 1 mg/m^2 de dispersant.

♠ Des **sol-gel polymériques** obtenus à partir d'alkoxydes différents. Beaucoup ont été préparés (Cf. Annexe A.10.), seuls trois ont été retenus. Leurs noms sont formés de l'atome métallique, Ti ou Zr, suivi de deux lettres :

- la première désigne l'alkoxyde : P pour isopropoxyde et B pour butoxyde,
- la seconde le chélatant : N pour ammonium et A pour acétylacétone.

TiP-N, par exemple, est un isopropoxyde de titane chélaté par des ions ammonium.

♠ Des solutions, choisies parmi celles précédemment citées, contenant en outre une **source de carbone** : méthyl-cellulose ou saccharose. Leurs noms présentent alors un suffixe m ou s, respectivement.

2.1. Suspensions colloïdales : mise en solution des poudres

Les suspensions ont été préparées à partir de poudres, exceptée celle contenant les particules de silice. Dans ce cas, nous avons considéré une solution colloïdale disponible dans le commerce et qui s'appelle **Ludox[®] AS40**. Elle fait partie d'une gamme qui a trouvé un franc succès dans la technologie des sol-gel [BRINKER et al., 1990]. D'après les indications du fabricant, cette suspension est constituée de particules nanométriques de SiO_2 stabilisées dans l'eau par l'action de contre-ions ammonium, NH_4^+ (**Fig. II.1-3**). Le milieu est légèrement basique (pH 9,1 à 25°C) ; les particules sont chargées négativement. Des études ont montré que cette suspension est adaptée au traitement des préformes carbonées [WALKER et al., 1999 (2)]. Contenant 40%pds. de silice, elle a été diluée par ajout d'eau distillée sous vive agitation, de façon à obtenir des solutions à **0,5**, **1,2**, **2** et **5%pds** pour l'imprégnation des préformes. Elles se nomment donc : $\text{SiO}_2\text{-p}[0,5]$, $\text{SiO}_2\text{-p}[1,2]$, $\text{SiO}_2\text{-p}[2]$ et $\text{SiO}_2\text{-p}[5]$.

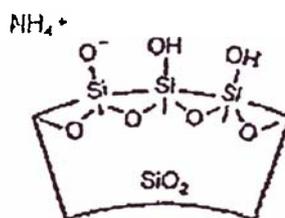


Fig. II.1-3 : Interaction entre une particule de silice et un contre-ion ammonium au sein du sol-gel Ludox[®] AS40

La suite de ce paragraphe est consacrée à la préparation des suspensions colloïdales à partir de **poudres**.

• *Constituants*

Les **particules** (Tab. II.1-1) ont été choisies avec des tailles suffisamment faibles (deux dans le cas de C_d) pour qu'elles puissent se maintenir en équilibre électrostatique au sein d'une suspension. L'**éthanol** a été utilisé comme solvant et le **PEI** comme promoteur de charge. Des travaux ont montré que ce solvant et ce dispersant étaient parfaitement adaptés à la stabilisation des particules de SiC [EBERLING-FUX, 2006] et de ZrO_2 [HARBACH et al., 1998] dans le cas de suspensions concentrées en poudre (10%pds.). Nous avons étudié des systèmes peu concentrés, pour pouvoir aboutir à des dépôts ponctuels, discontinus, de particules sur les fibres de carbone.

Dans un cas particulier, pour une suspension à base de poudre de diamant, le PEI a été remplacé par un autre dispersant, le trichlorure d'aluminium (suspension nommée C_d-AlCl_3).

Particules		SiC	C_d		ZrO_2
Structure cristalline		cubique	cubique diamant		monoclinique (95%) quadratique (5%)
Surface spécifique (m^2/g)		28 ± 2	91 ± 5	12 ± 1	32 ± 2
Taille moyenne (nm)	calculée	67 ± 4	19 ± 1	1360 ± 70	31 ± 2
	fournisseur	45 - 55	0 - 100	0 - 2000	20 - 30

Tab. II.1-1 : Propriétés des particules utilisées dans les suspensions colloïdales à base de poudres

• *Préparation*

Elle se décompose en trois étapes :

i) Mesure de la **surface spécifique** des poudres.

Réalisée par analyse BET, elle sert à déterminer la masse de PEI à ajouter, qui s'exprime en mg/m^2 .

ii) **Mélange** des constituants.

Sous vive agitation, la poudre est progressivement versée dans la moitié du volume total d'éthanol. En même temps, le PEI est dilué dans de l'eau distillée (1%vol. par rapport au volume total de la suspension) et un quart de l'éthanol. La solution contenant le promoteur de charge est ensuite versée dans la première. Enfin, de l'éthanol est ajouté pour parvenir au volume désiré. La suspension est maintenue 30 min sous agitation.

iii) **Désagglomération** de la poudre.

Elle est assurée par l'application d'ultrasons pulsés pendant 3 min à 350 W. Une sonde en platine adaptée aux solutions contenant de l'éthanol, est plongée dans la suspension. Le mode pulsé permet de limiter l'évaporation du solvant par échauffement. Une première sonification est réalisée après le mélange des constituants, une seconde après que la suspension ait été laissée 12h sous agitation.

• *Etude de stabilité*

Des tests de **sédimentation** ont été réalisés à partir des suspensions à base de ZrO_2 et C_d , la stabilisation des particules de SiC ayant déjà été étudiée par ailleurs [EBERLING-FUX, 2006]. Ces tests servent à déterminer la **concentration en PEI** adaptée à la nature des particules.

Les suspensions étudiées contiennent 1%vol. de poudre pour ZrO_2 et 0,5%vol. pour C_d . La concentration en PEI varie de 0,5 à 3 mg/m^2 ; au-delà, l'expérience montre que la suspension ne peut plus être stable. De plus, la viscosité augmente avec la quantité de dispersant, ce qui peut contrarier la pénétration ou le déplacement des particules dans la préforme. Les tests de sédimentation sont exploités après **12 jours** de repos (Fig. II.1-4).

Quelle que soit la nature des particules, les suspensions sans PEI sédimentent rapidement, ce qui confirme le rôle de stabilisant du dispersant. Ensuite, les résultats divergent. Pour ZrO_2 , qui donne des suspensions blanches, un état stable est obtenu aux faibles concentrations de PEI : **0,5, 1 et 1,5 mg/m^2** . Par contre, pour le C_d , les suspensions, de couleur grise, restent homogènes si elles contiennent un taux de PEI plus élevé : **2 et 3 mg/m^2** . Dans ce cas, quelques agrégats sont visibles ; il y a eu réagglomération partielle.

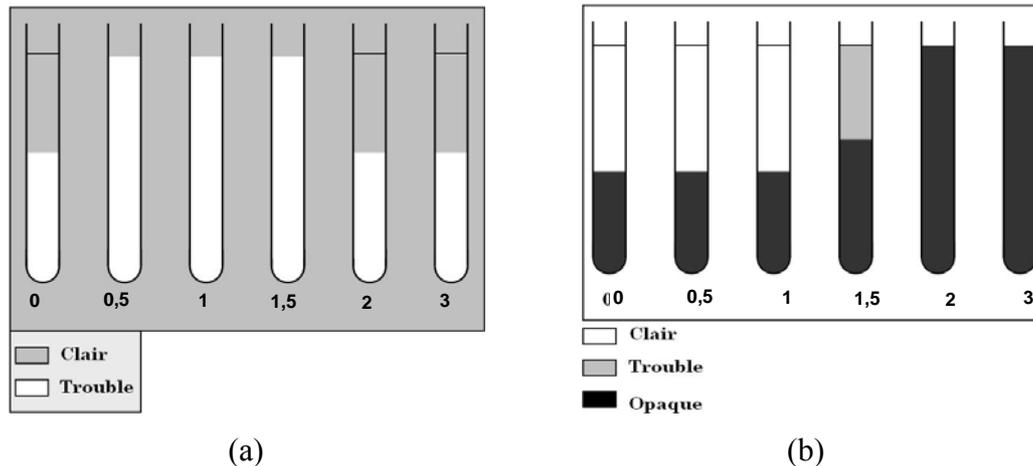


Fig. II.1-4 : Etat de sédimentation des suspensions (a) ZrO_2 -p[1] et (b) C_d -p[0,5], après 12 jours de repos (avec indication de la concentration en PEI (mg/m^2))

• *Optimisation du dépôt*

Pour s'assurer d'un dépôt homogène des particules sur les fibres d'une préforme, il faut au départ des suspensions stables. Mais, cela peut ne pas suffire. En effet, certains paramètres qui n'ont pas d'action sur la stabilité des suspensions peuvent en avoir sur la qualité du dépôt, c'est-à-dire sur sa densité surfacique, la distribution des particules...

Des suspensions de **composition variable** ont donc été préparées (Tab. II.1-2) pour traiter des échantillons et pouvoir analyser l'impact de :

- la **taille des particules** : une étude comparative a été menée à partir de deux poudres de carbone diamant variant par le diamètre de grains.
- la **nature du dispersant** : à partir des particules de carbone diamant les plus grossières, donc les plus difficiles à stabiliser, deux suspensions ont été préparées soit avec PEI, soit avec $AlCl_3$.
- la **quantité de particules**,

- et la **concentration en promoteur de charge**.

Les suspensions à base de ZrO_2 varient à la fois par la quantité de particules et la teneur en dispersant, alors que celles contenant le diamant varient seulement par la concentration en dispersant et celles contenant le SiC par le taux de particules.

Suspension	Particules			Dispersant		Eau (%vol.)	PVB (g/l)
	Nature	Taille (μm)	\square (%vol.)	Nature	\square (mg/m^2)		
C_d-AlCl_3	C_d	2000	1,5	$AlCl_3$	2	1	10
C_d-PEI				PEI			-
$C_d-d[0,5]$	C_d	100	0,5	PEI	0,5	1	-
$C_d-d[1]$					1		
$C_d-d[1,5]$					1,5		
$C_d-d[2]$					2		
$C_d-d[3]$					3		
$SiC-p[0,5]$	SiC	50	0,5	PEI	1	1	-
$SiC-p[1]$			1				
$SiC-p[5]$			5				
$ZrO_2-p[0,5]d[0,5]$	ZrO_2	25	0,5	PEI	0,5	1	-
$ZrO_2-p[0,5]d[1,5]$					1,5		
$ZrO_2-p[1]d[0,5]$			1		0,5		
$ZrO_2-p[1]d[1,5]$					1,5		

Tab. II.1-2 : Suspensions colloïdales préparées pour l'optimisation du dépôt

2.2. Sol-gel polymériques

De nombreux sol-gel ont été préparés et testés avant d'obtenir un dépôt homogène d'oxyde sur les fibres. Ils sont issus de travaux portant sur :

- la synthèse de films minces [BAE et al., 1998 ; SOUTHON et al., 1998 ; KUMAR et al., 1999 ; 1],
- la carboréduction [PREISS et al., 1996] et ses applications :

- ♣ biomorphisme [SUN et al., 2004 ; RAMBO et al., 2005],
- ♣ répliques réactives [GIBOT, 2002 ; DE FARIAS et al., 2003].

Ces sol-gel sont tous à base de **butoxyde** ou d'**isopropoxyde** de **titane** ou de **zirconium**. Ils se différencient notamment par la présence ou non d'un chélatant, l'acidité du milieu...

Seuls trois des sol-gel polymériques testés se sont avérés adaptés au traitement des préformes carbonées. Leur préparation est détaillée ci-dessous. Les autres laissent uniquement de rares plaques de gel sur les fibres, après trempage et séchage, plutôt qu'un dépôt dense et homogène.

Tous les tests sont récapitulés dans l'annexe A.10. (nature des sol-gel et état de surface des fibres après séchage et/ou carboréduction).

• Origine et composition

Les trois sol-gel contiennent un alkoxyde stabilisé par chélation. Ils sont appelés **TiP-N**, **TiB-A** et **ZrB-A** (Tab. II.1-3).

TiP-N est fabriqué par DuPontTM et commercialisé sous le nom TYZOR[®]TE. Il est constitué de propanol et d'isopropoxyde de titane chélaté par de l'ammonium (Fig. II.1-5).

TiB-A a été mis au point pour produire des répliques réactives, à partir de fibres de carbone ex-PAN trempées individuellement [GIBOT, 2002]. ZrB-A est préparé selon le même mode opératoire que TiB-A ; il se différencie uniquement par la nature de l'alkoxyde.

Sol-gel	R	Alkoxyde	Solvant	H ₂ O	Chélatant	Catalyseur
TiP-N	x	Ti(OPr) ₄	PrOH - 80%pds	x	N(CH ₃) ₃	x
TiB-A	2	Ti(OBu ⁿ) ₄ - 41%pds	BuOH - 27%pds EtOH - 16%pds	4%pds	AcacH - 12%pds	HCl (pH 1,6)
	15	Ti(OBu ⁿ) ₄ - 29%pds	BuOH - 19%pds EtOH - 12%pds	31%pds	AcacH - 9%pds	HCl (pH 1,6)
ZrB-A	2	Zr(OBu ⁿ) ₄ - 44%pds	BuOH - 25%pds EtOH - 16%pds	4%pds	AcacH - 11%pds	HCl (pH 1,6)
	15	Zr(OBu ⁿ) ₄ - 35%pds	BuOH - 20%pds EtOH - 12%pds	24%pds	AcacH - 9%pds	HCl (pH 1,6)

Tab. II.1-3 : Composition des sol-gel à base d'alkoxydes de Ti et Zr

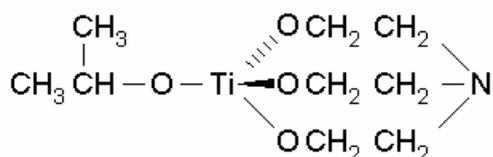


Fig. II.1-5 : Chélation de l'isopropoxyde de titane par l'ammonium, dans le sol-gel TiP-N

• Préparation de TiB-A et ZrB-A

Le butanol et le butoxyde (de Ti ou Zr) sont d'abord mélangés ensemble. L'acétylacétone, qui sert de chélatant, est ensuite ajouté (Fig. II.1-6). La solution est maintenue 30 min sous agitation. En même temps, l'éthanol (absolu) est versé dans l'eau acidifiée (pH 1,6) au préalable par ajout d'acide chlorhydrique. Cette dernière solution est alors ajoutée au goutte à goutte à la première. Le taux d'hydrolyse vaut 2 ou 15 (Cf. annexe A.3.).

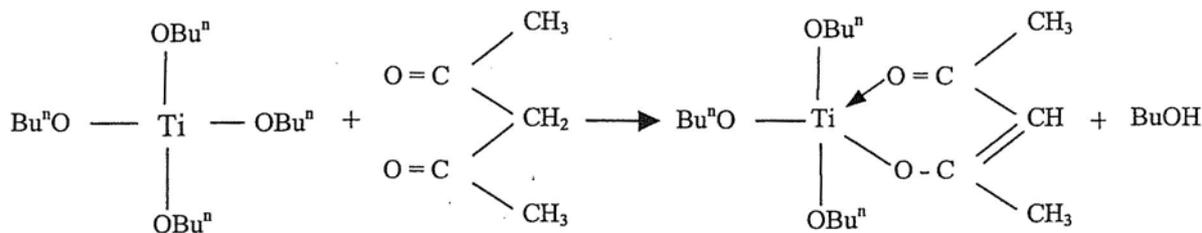


Fig. II.1-6 : Chélation de Ti(OBuⁿ)₄ par l'acétylacétone, dans le sol-gel TiB-A

2.3. Solutions avec source de carbone

Méthyl-cellulose et **saccharose** ont été ajoutés dans quatre précurseurs liquides :

- deux suspensions colloïdales, $\text{SiO}_2\text{-p}[2]$ et $\text{ZrO}_2\text{-p}[0,5]\text{d}[0,5]$.
- et deux sol-gel polymériques, TiB-A et ZrB-A, avec un taux d'hydrolyse de **15** pour permettre une dissolution totale des molécules source de carbone.

• *Raison du choix*

La cellulose est à l'origine de certaines fibres de carbone. Elle est aussi à la base du biomorphisme [GREIL, 2001 ; SUN et al., 2004 ; RAMBO et al., 2004 et 2005]. Cependant, les macromolécules qui la constituent, sont difficiles à dissoudre. Le **méthyl-cellulose** (Fig. II.1-7a) est plus adapté à notre étude. C'est une cellulose fonctionnalisée. De ce fait, il est **soluble**, bien qu'il rende les solutions **visqueuses**. En plus, il est lui-même très bon candidat à la carboréduction [GOTOH et al., 2001].

Dans le cas du **saccharose** (Fig. II.1-7b), des études ont montré qu'il pouvait lui aussi servir à la transformation d'oxydes en carbures [PREISS et al., 1999]. Par contre, parfaitement soluble dans l'eau, il ne l'est pas dans les **alcools** purs.

Il est intéressant de **comparer** l'influence dans les systèmes étudiés, de ces deux sources de carbone. En effet, les molécules de fructose et de glucose issues de l'hydrolyse du saccharose se **solvatent** alors que le méthyl-cellulose a plutôt tendance à se **gélifier**. Or, les molécules sont beaucoup plus mobiles solvatées que réticulées. Par conséquent, fructose et glucose devraient interagir avec le réseau d'oxyde du précurseur liquide plus facilement que le méthyl-cellulose, cette interaction se manifestant par la formation de liaisons hydrogènes. De plus, le gel de méthyl-cellulose va se rétrécir au cours du séchage, indépendamment du gel d'oxyde. Ainsi, il y aura probablement disparition des quelques liaisons existantes entre les deux réseaux moléculaires.

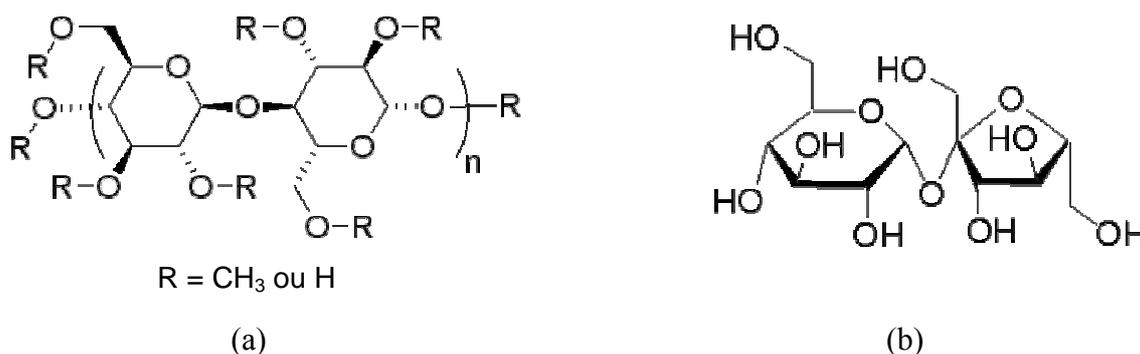


Fig. II.1-7 : Formule semie-développée (a) du méthyl-cellulose et (b) du saccharose

• *Etude des molécules*

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur les deux molécules pour connaître la cinétique de carbonisation et le **rendement en carbone** : il a été estimé à **20%pds** pour les deux espèces (Fig. II.1-8). Cette valeur est utilisée pour calculer la masse à ajouter aux solutions.

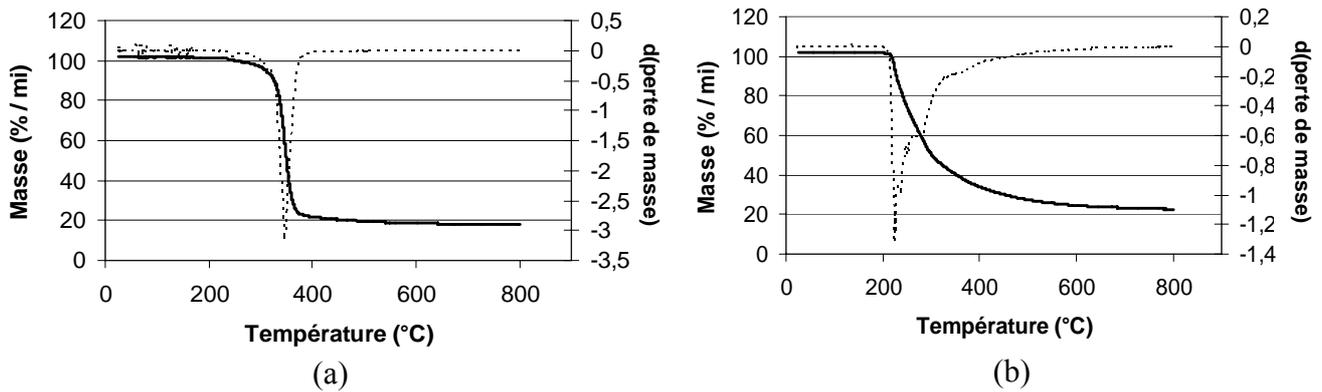


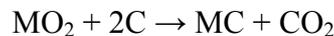
Fig. II.1-8 : Pyrolyse (a) du méthyl-cellulose et (b) du saccharose (ATG – montée en température : 5°C/min)

• *Présentation des solutions*

Une solution contenant 2%pds de SiO₂ et 2%pds de saccharose a été préparée pour traiter des préformes. Elle s'appelle **SiO₂-p[2]s**.

D'autres ont d'abord été imprégnées dans la suspension colloïdale SiO₂-p[2], sans saccharose, puis séchées avant de subir un second trempage, cette fois dans une solution aqueuse contenant 2%pds de saccharose, nommée **s-[2]** (Cf. Chap. II, Part. 1, §3.1.). Ces préformes ont ensuite été séchées dans les conditions habituelles. Le traitement est nommé : SiO₂-p[2]+s-[2].

La solution **ZrO₂-p[0,5]d[1]s** contient elle 0,5%vol. de ZrO₂ et 2,4%pds de saccharose, ce qui équivaut à la quantité théorique de carbone nécessaire pour transformer la totalité de l'oxyde en carbure, selon l'équation globale de carboréduction :



La suspension **ZrO₂-p[0,5]d[1]s*10** en contient 10 fois plus : 24%pds de saccharose.

La préparation des solutions SiO₂-p[2]s, ZrO₂-p[0,5]d[1]s et ZrO₂-p[0,5]d[1]s*10 se fait en mélangeant sous agitation des masses équivalentes d'eau sucrée avec respectivement le sol-gel Ludox[®] AS40 dilué à 4%pds et la suspension à 1%vol. de ZrO₂.

Les solutions **TiB-As**, **TiB-Am**, **ZrB-As** et **ZrB-Am** sont des sol-gel TiB-A et ZrB-A auxquels ont été ajoutés méthyl-cellulose ou saccharose. La source de carbone est dissoute sous agitation dans la solution contenant l'éthanol et l'eau acidifiée, avant le mélange final (Cf. Chap. II, Part. 1, §2.2.).

Les solutions à base de TiB-A contiennent 11,22%pds de saccharose ou de méthyl-cellulose, le rendement de la pyrolyse étant le même. Les solutions à base de ZrB-A en contiennent 10,77%pds.

Après l'étape de mise au point, nous disposons de **24 solutions d'imprégnation** qui diffèrent par leur composition, leur structure moléculaire, leur viscosité. Elles sont destinées au traitement des préformes.

L'objectif est donc d'obtenir un dépôt uniforme sur les fibres, soit de particules distribuées de façon ponctuelle (résultat attendu avec les suspensions colloïdales), soit de films d'oxyde continus (traitements par sol-gel polymériques).

3. Dépôt des précurseurs liquides

Deux techniques de dépôt ont été testées : l'**imprégnation** (ou trempage) et l'**électrophorèse**. En réalité, l'électrophorèse diffère d'une simple imprégnation par l'application d'un champ électrique qui force les particules chargées à se diriger vers le substrat. Le choix de la technique est lié à la **nature de la solution**. Il est indépendant de la présence d'une source de carbone (méthyl-cellulose et saccharose).

Le **montage** utilisé pour réaliser les dépôts est adapté à la taille de la préforme. Il s'agit d'**échantillons** pour la mise au point des traitements, ou de **disques** 30 fois plus volumineux pour leur validation, puis l'élaboration des composites.

3.1. Cas de la suspension colloïdale Ludox[®] AS40 à base de silice

Le dépôt de silice colloïdale à la surface des fibres est obtenu par **trempage** des préformes.

Chaque préforme est placée dans un **dessiccateur** de volume adapté à sa taille. Il est équipé d'une **vanne deux voies** qui le relie à une pompe à vide primaire. En effet, comme le sol-gel est aqueux et que le carbone est hydrophobe, le trempage se fait **sous vide** [WALKER et al., 1999 (2)]. Ceci force le liquide à pénétrer dans les porosités de la préforme et à mouiller les fibres.

Le vide est tiré au préalable pour dégazer la texture fibreuse. La solution est ensuite aspirée par la voie libre. Le système est alors maintenu 5 min, puis le vide est tiré à nouveau. Après 5 autres min, la préforme est sortie du liquide, placée dans un cristallisateur et **séchée** dans une étuve à **80°C** pendant **12h**.

C'est le traitement réalisé pour obtenir le composite appelé **PALS999**.

3.2. Cas des sol-gel polymériques

Les sol-gel polymériques sont majoritairement non-aqueux. De ce fait, ils mouillent bien les fibres [GIBOT, 2002]. Le dépôt de l'oxyde peut donc se faire par **trempage direct** des préformes.

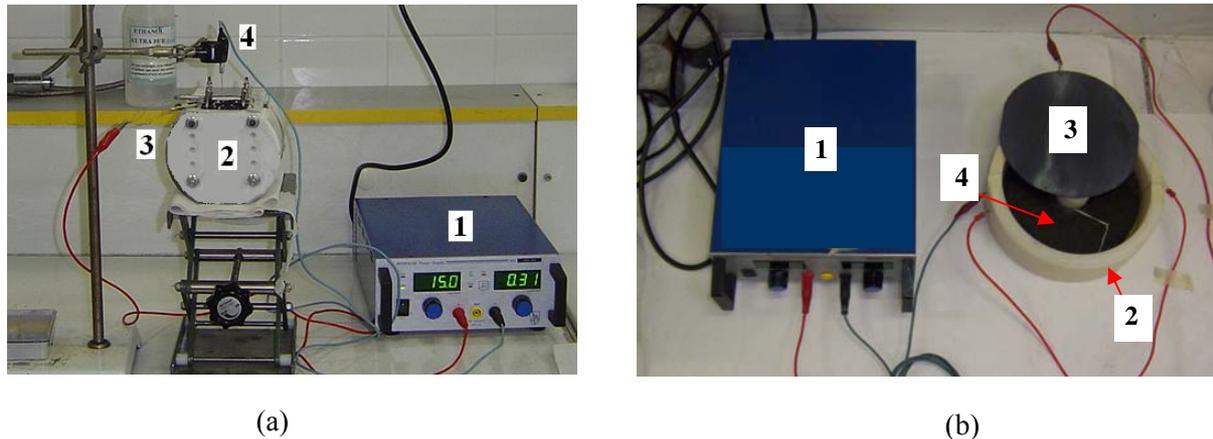
Dans un cristallisateur, le sol-gel est versé sur la préforme. Le système est **fermé** par un film plastique (parafilm) et placé sous hotte aspirante pendant **6h**, afin d'assurer un mouillage optimum. La préforme est ensuite retirée du sol-gel, posée dans un autre cristallisateur et **séchée** à **70°C** pour évaporer les solvants. Le séchage dure **12h**, voire **24h** dans le cas des préformes volumineuses (disques). Au cours de cette opération, une pression capillaire se crée ; elle provoque une contraction du réseau de gel. Le gel sec, appelé xerogel, présente en général un volume 5 à 10 fois inférieur à celui du gel mouillé [BRINKER et al., 1990].

3.3. Cas des suspensions colloïdales à base de SiC, C_d et ZrO₂

Comme le carbone est **conducteur** et que les particules en suspension sont **chargées**, les conditions sont réunies pour l'**électrophorèse**. Les solutions sont **non aqueuses**, ce qui évite l'électrolyse de l'eau et permet en outre une bonne mouillabilité des fibres.

• *Mode opératoire*

Les préformes sont traitées sous hotte aspirante, dans des récipients en plastique adaptés à leur taille (**Fig. II.1-9**). L'**anode** nécessaire à l'électrophorèse est une plaque en graphite. La **cathode** est la préforme. Anode et cathode sont reliées à une **alimentation stabilisée** (80V – 6A). Elles sont verticales dans le montage mis au point pour les échantillons (**Fig. II.1-9a**) et horizontales pour les disques (**Fig. II.1-9b**). Une fois la cathode en place, la solution particulière est versée, puis le champ électrique appliqué.



1 : Alimentation stabilisée (80V, 6A)	2 : Cellule d'électrophorèse (en PTFE)
3 : Anode (contre-électrode)	4 : Cathode (préforme carbonée)

Fig. II.1-9 : Dispositif expérimental pour l'électrophorèse en fonction de la taille de la préforme à traiter : (a) échantillon ou (b) disque

• *Optimisation du dépôt*

La **tension** appliquée, qui module la vitesse des particules (Cf. annexe A.4.), et la **durée** de son application peuvent avoir un impact sur la qualité du dépôt, tout comme la composition de la solution (Cf. Chap. II, Part. 1, §2.1.). Une **étude d'optimisation** a donc été entreprise en fonction de ces paramètres. Elle concerne les suspensions contenant les particules de SiC et de ZrO₂ (dans ce dernier cas, ne varie que la valeur de la tension).

Le tableau **Tab. II.1-4** récapitule l'ensemble des essais réalisés sur échantillons. Ces essais varient donc à la fois par la composition de la suspension et les conditions du dépôt. A noter que certains se font à tension nulle, ce qui revient à un simple **trempage**. Ce tableau indique aussi les traitements validés sur des **disques** et donc utilisés pour l'élaboration des composites : SiC-p[0,5]d[0,5]T10D5, C_d-d[3] et ZrO₂-p[0,5]d[0,5]T0. Il s'agit de ceux qui ont donné le meilleur résultat à partir d'échantillons (Cf. Chap. II, Part. 2, §2.1).

Une **nomenclature** a été adoptée pour ces traitements : le nom de la suspension colloïdale est complété par la tension appliquée en volt, notée T-, et la durée en minutes, D-. Par exemple, une préforme traitée avec SiC-p[1]T0,5D5 subit une électrophorèse à 0,5V pendant 5min. Pour une solution donnée, on ne notera la valeur du paramètre que si elle varie (Ex. : pour SiC-p[1]D2, la tension est toujours égale à 0V).

Traitement	Tension (V)	Durée (min)	Composite
SiC-p[0,5]T10D2	10	2	PAS1312
SiC-p[0,5]T10D5		5	
SiC-p[0,5]T20D2	20	2	
SiC-p[0,5]T20D5		5	
SiC-p[0,5]T40D2	40	2	
SiC-p[0,5]T40D5		5	
SiC-p[1]T0D2	0	2	
SiC-p[1]T0D10		10	
SiC-p[1]T0D480		480 (=8h)	
SiC-p[1]T13D2	13	2	
SiC-p[1]T26D1	26	1	
SiC-p[1]T26D2		2	
SiC-p[1]T26D5		5	
SiC-p[1]T52D2	52	2	
SiC-p[5]T10D2	10	2	

(a)

Traitement	Tension (V)	Durée (min)	Composite
C _d -AlCl ₃	15	15	
C _d -PEI	40		
C _d -d[0,5]	0	5	
C _d -d[1]			
C _d -d[1,5]			
C _d -d[2]			
C _d -d[3]			
			PAD1340

(b)

Traitement	Tension (V)	Durée (min)	Composite
ZrO ₂ -p[0,5]d[0,5]T0	0	5	PAZ1313
ZrO ₂ -p[0,5]d[0,5]T10	10		
ZrO ₂ -p[0,5]d[0,5]T20	20		
ZrO ₂ -p[0,5]d[1,5]T0	0		
ZrO ₂ -p[0,5]d[1,5]T10	10		
ZrO ₂ -p[0,5]d[1,5]T20	20		
ZrO ₂ -p[1]d[0,5]T0	0		
ZrO ₂ -p[1]d[0,5]T10	10		
ZrO ₂ -p[1]d[0,5]T20	20		
ZrO ₂ -p[1]d[1,5]T0	0		
ZrO ₂ -p[1]d[1,5]T10	10		
ZrO ₂ -p[1]d[1,5]T20	20		

(c)

Tab. II.1-4 : Traitements appliqués à des échantillons pour l'optimisation du dépôt des particules de (a) SiC, (b) C_d et (c) ZrO₂ – composites résultants

La **densification** des préformes a lieu directement après l'étape de dépôt, lorsque le traitement met en jeu les particules céramiques (SiC et C_d) ou que l'on désire la présence d'oxyde à l'interface (SiO₂ et ZrO₂).

Dans les autres cas, les préformes subiront un **traitement thermique** intermédiaire (ou final) pour tenter de transformer les oxydes en carbures. Cela concerne les sol-gel polymériques, ainsi que les suspensions colloïdales contenant SiO₂ et ZrO₂, avec ou sans source de carbone.

4. Carboréduction

Pour transformer les oxydes en carbures, les conditions appliquées lors du traitement thermique sont fixées en fonction de la **nature de l'oxyde**. Elles se rapportent non seulement au **profil thermique** – vitesse de montée en température, paliers éventuels (température et durée) – mais aussi à la composition de l'**atmosphère** et implicitement, au **volume du four**, à la **taille** et au **confinement** des préformes.

Les traitements thermiques ont lieu à pression atmosphérique ou proche (950 mbar), sous flux d'argon ou d'azote.

4.1. Caractéristiques des fours

Trois fours ont été utilisés. Ils varient essentiellement par leur volume (**Tab. II.1-5**). Le four LCTS ne peut traiter que des échantillons.

Four	Volume (l)	Gaz	Mode de chauffage	Particularité des traitements
SPS	500	N ₂	résistif	Isolation en graphite
MB	350	N ₂		
LCTS	15	Ar	inductif	Pièces placées dans un suscepteur en graphite

Tab. II.1-5 : Caractéristiques des fours utilisés pour la carboréduction

4.2. Système (SiO₂ – préforme)

Les traitements de carboréduction de la silice, avec ou sans saccharose, sont récapitulés dans le tableau **Tab. II.1-6**. Trois ont été validés pour l'élaboration de composites.

Les disques traités dans le four MB sont enveloppés dans des feutres en carbone, afin de protéger ses parties carbonées. En effet, ce **confinement** doit permettre de limiter la diffusion des gaz oxydants qui sont produits dans la préforme, au cours de la transformation des oxydes.

En ce qui concerne les **traitements thermiques**, les préformes subissent une montée en température à 20°C/min, suivie d'un palier de 4h à 1600°C (**Fig. II.1-10**) [WALKER et al., 1999 (2)], sauf dans deux cas particuliers :

- pour étudier l'influence du traitement thermique, certains disques traités avec SiO₂-p[2] ne voient **pas de palier**,
- ceux imprégnés avec SiO₂-p[2]s sont traités **3h à 1500°C**.

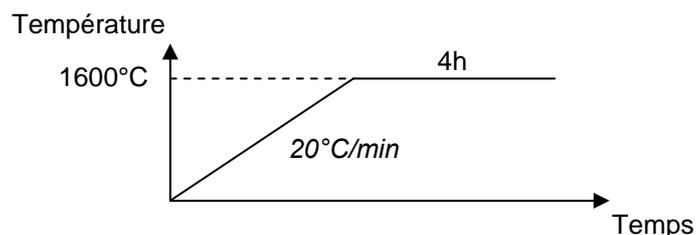


Fig. II.1-10 : Traitement thermique pour la carboréduction de la silice, sauf cas particuliers

<i>Solution</i>	<i>Taille des préformes</i>	<i>Four</i>	<i>Confinement</i>	<i>Remarque sur le traitement thermique</i>	<i>Composite</i>
SiO ₂ -p[0,5]	disque	SPS	-	-	-
SiO ₂ -p[1,2]				-	-
SiO ₂ -p[5]				-	-
SiO ₂ -p[2]		MB	dans des feutres	Pas de palier	PAL998
SiO ₂ -p[2]				-	PAL1007
SiO ₂ -p[2]s	échantillon	LCTS	-	1500°C - 3h	PAL1150
SiO ₂ -p[2]s				-	-
SiO ₂ -p[2]+s-[2]				-	-

Tab. II.1-6 : Traitements réalisés pour étudier la carboréduction de la silice et composites résultants

4.3. Système (TiO₂ et ZrO₂ – préforme)

Le tableau **Tab. II.1-7** présente l'ensemble des préformes concernées par la carboréduction de TiO₂ et ZrO₂ et précise les 2 traitements retenus pour l'élaboration de composites à interface modulée.

Là encore, les préformes traitées dans le four MB sont confinées dans des feutres en carbone, pour éviter toute pollution.

<i>Solution</i>	<i>Taille des préformes</i>	<i>Four</i>	<i>Confinement</i>	<i>Composite</i>	
TiP-N	échantillon	LCTS	-		
ZrO ₂ -p[0,5]	échantillon	LCTS	-		
ZrO ₂ -p[0,5] s					
ZrO ₂ -p[0,5] s*10					
TiB-A	échantillon	MB	dans des feutres		
	disque				
ZrB-A	échantillon				
	disque				
TiB-Am	échantillon				
	disque				
TiB-As	échantillon				
	disque				
ZrB-Am	échantillon				
	disque				
ZrB-As	échantillon				
	disque				
					PAT11316
					PAZ1317

Tab. II.1-7 : Traitements réalisés pour étudier la carboréduction des oxydes de Ti et Zr

• *Sans source de carbone*

Le profil thermique appliqué est celui défini par Gibot (**Fig. II.1-11**) [GIBOT, 2002]. Il comporte deux montées en température de vitesse différente, séparées par un palier à 1000°C. Le palier final est maintenu 3h à **1500°C** pour les systèmes précurseurs de **TiC** et 3h à **1550°C** pour la synthèse de **ZrC**, ceci afin d'atteindre une carboréduction complète [MAITRE et al., 1997].

- Avec source de carbone

Les paramètres du palier final ne change pas. Par contre, au lieu de 15 min à 1000°C, le système reste **1h30** à **600°C**. Cette température correspond à la fin de la **carbonisation** du méthyl-cellulose ou du saccharose. Pendant la durée de ce palier intermédiaire, la **pression est réduite** à 50 mbar ; cette opération a pour but d'éliminer les gaz issus de la formation des oxydes et de la pyrolyse des molécules organiques. Certains de ces gaz peuvent en effet présenter un caractère oxydant vis-à-vis des fibres de carbone, à plus haute température.

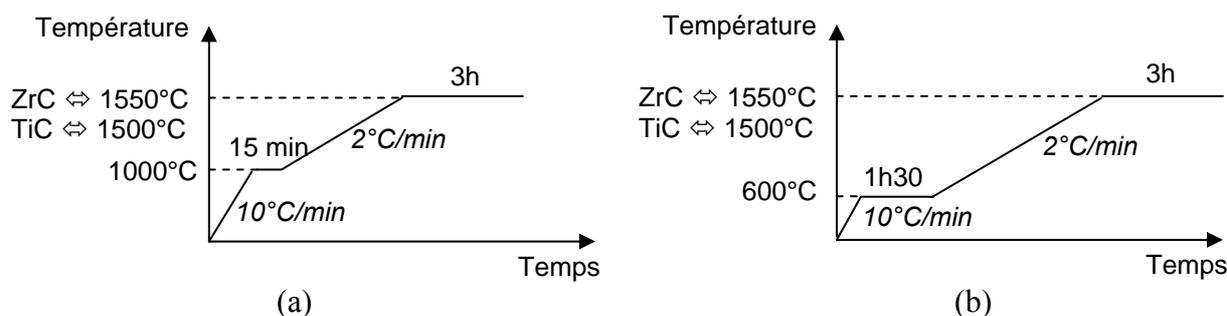


Fig. II.1-11 : Traitements thermiques pour la carboréduction des oxydes déposés sur les fibres par trempage dans les sol-gel précurseurs de TiC et ZrC (a) sans source de carbone et (b) avec

La carboréduction nécessite le **dépôt préalable d'un oxyde** sur les fibres de carbone de la préforme. Elle est réalisée **avant la densification**, sauf pour le composite nommé **PALT1000**. En effet, celui-ci est obtenu par trempage des préformes dans la suspension colloïdale SiO₂-p[2], puis séchage, densification, et seulement après, traitement thermique.

Conclusion partielle

Le **dépôt par voie liquide** et la **synthèse par carboréduction** sont les deux techniques qui ont été testées pour modifier la surface des fibres de carbone au sein d'une préforme. Près de **50 essais** ont été réalisés sur des **échantillons** pour mettre au point les traitements. Finalement, **neuf** ont été retenus et validés sur des **disques** de préformes, pour aboutir à **dix composites à interface modulée**.

Leur mode d'élaboration a été présenté tout au long de cette partie du chapitre ; il est récapitulé dans la figure **Fig. II.1-12** et en annexe. A noter que les matériaux M370 et PAT1047 n'ont pas subi de modification des interfaces fibre/matrice. Ils servent de référence. Le composite PAT1047 a été traité thermiquement après densification comme le PALT1000.

Les différents traitements ont été mis au point en fonction du résultat attendu :

- Le **dépôt des particules** d'oxyde SiO₂ et ZrO₂, de carbure SiC et de carbone diamant C_d est réalisé par trempage ou électrophorèse à partir de **suspensions colloïdales**. Les suspensions obtenues par mise en solution de poudres sont stabilisées par addition de PEI et ajustement de

la composition (concentration en poudre et dispersant). Pour les dépôts par simple imprégnation, il pourrait être envisagé de mettre au point des suspensions aqueuses, présentant moins d'inconvénients que les suspensions alcooliques (coût, sécurité, conservation).

- Les **sol-gel polymériques** doivent laisser sur les fibres, après trempage des préformes, un dépôt d'oxyde de Ti ou de Zr, destiné à être transformé en carbure.

- La carboréduction nécessite un **traitement thermique**. Elle a lieu sans source de carbone autre que les fibres, ou bien en présence de saccharose ou de méthyl-cellulose. L'objectif de la carboréduction est la synthèse des carbures SiC, TiC et ZrC. Cependant, nous allons voir dans la partie suivante que les résultats des traitements ne sont pas toujours ceux attendus.

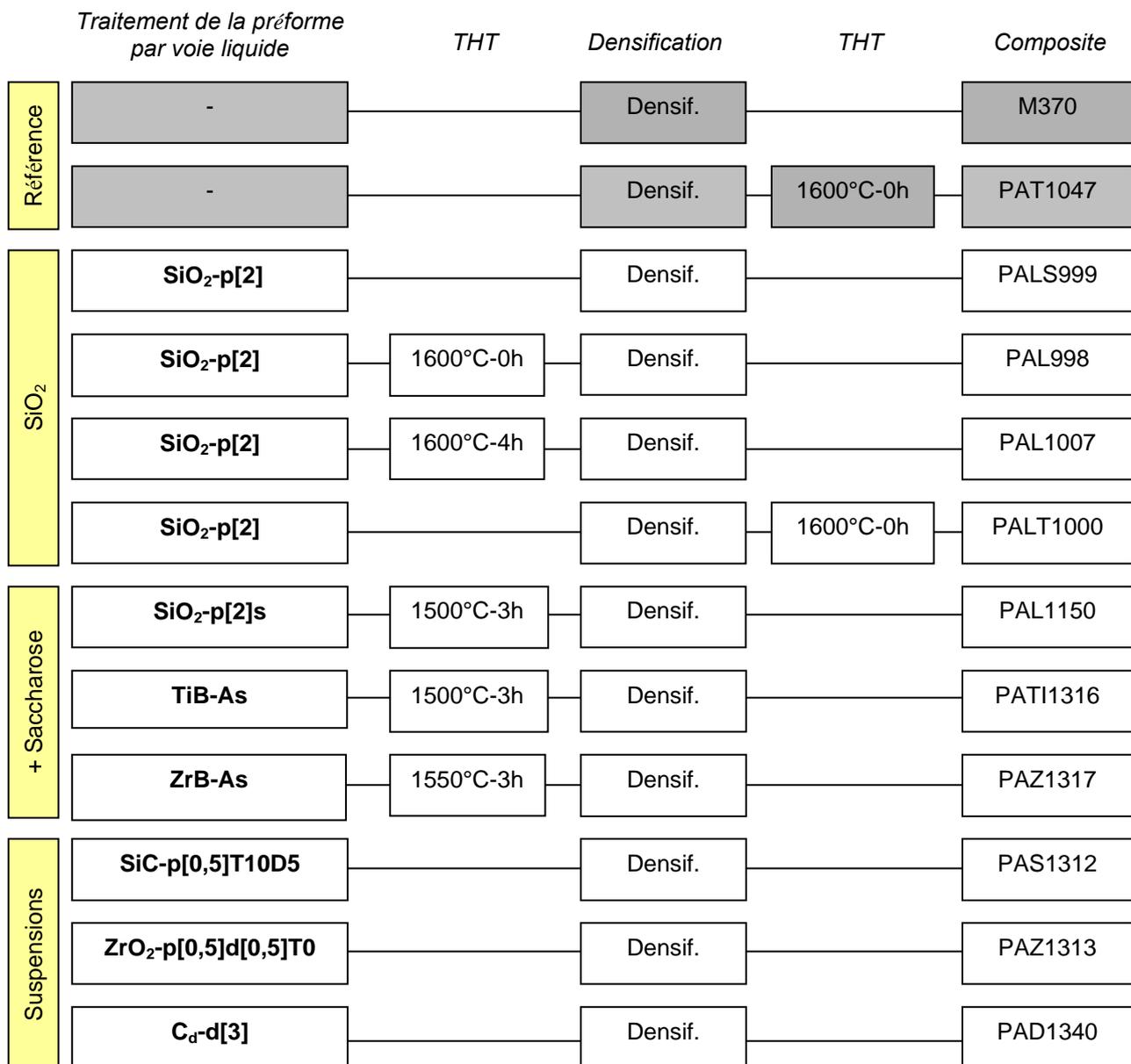


Fig. II.1-12 : Mode d'élaboration des composites à interface modulée (références en gris)

Chapitre II - Partie 2

RESULTAT DES TRAITEMENTS

Les traitements mis au point avaient pour objectif de modifier la **surface** des fibres et ainsi l'interface fibre/matrice des composites résultants.

Dans l'analyse des résultats, nous distinguerons :

- les propriétés qualifiées d'intrinsèques aux fibres. Il s'agit de la **rugosité** et de la **tenue mécanique**. En effet, les traitements peuvent, en générant des défauts, diminuer la résistance mécanique des fibres. Nous étudierons en particulier la contrainte à la rupture et le module de Weibull. Les valeurs mesurées seront toujours comparées à celles obtenues pour des fibres non traitées (Cf. Chap. II, Part. 1, §1.2. et **Fig. II.1-2**).
- les propriétés liées aux particules : **nature**, **taille**, mais également **ancrage** dans les fibres et **répartition surfacique**.

Afin de limiter le nombre de paramètres variables, les particules devront avoir la même taille que celles présentes sur les **fibres PAL998** et en quantité équivalente (**Fig. II.2-14**). On s'attachera, en outre, à l'**homogénéité** du résultat, à l'échelle de la fibre et de la préforme.

Les traitements ont d'abord été appliqués à des **échantillons** puis, ceux retenus à des préformes 30 fois plus volumineuses (**disques**). Cette étude nous permet par ailleurs de déterminer l'impact sur les propriétés des fibres de paramètres tels que justement le volume de la préforme, mais aussi :

- ♣ la composition de la solution d'imprégnation,
- ♣ les conditions du dépôt,
- ♣ les conditions du traitement thermique pour la carboréduction,
- ♣ et la présence d'une source de carbone.

Ainsi, cette deuxième partie du chapitre donne les **propriétés des fibres** après les dépôts par voie liquide et les traitements par carboréduction. Elle commence par la description des moyens de caractérisation utilisés et finit par un bilan des dix composites à interface modulée issus de cette étude

1. Protocole de caractérisation

La caractérisation a pour objectif :

- ♠ d'évaluer l'**homogénéité** de l'état de surface à l'échelle de la fibre et de la préforme,
- ♠ de déterminer la **quantité** de particules, le cas échéant, leur **taille**, éventuellement leur **nature**, et leur **liaison** avec les fibres,
- ♠ d'estimer la **dégradation** des fibres elles-mêmes.

Ainsi, nous nous intéresserons à l'**état de surface** des fibres d'un point de vue morphologique, chimique et cristallographique, et également à leur **comportement mécanique**.

Chaque lot de fibres est strictement étudié dans les **mêmes conditions**. Les informations recueillies sont confirmées à l'aide de plusieurs techniques complémentaires et quantifiées quand cela est possible.

Des détails sur le principe des techniques utilisées sont donnés dans les annexes A.7, A.8 et A.9 : MEB, AFM, SEA, EDS, DRX, interférométrie laser et statistique de Weibull.

1.1. Etat de surface des fibres

L'état de surface des fibres est étudié à l'aide de techniques basées sur la **microscopie**. Elles sont donc destructives à l'échelle de la préforme dans le sens où il est nécessaire de prélever des échantillons, mais qu'ils sont réutilisables pour d'autres analyses.

• *MEB*

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise les électrons secondaires émis par le matériau sous l'effet d'un bombardement d'électrons primaires, pour révéler sa **topographie**. La résolution peut descendre jusqu'à une dizaine de nanomètres [LOEHMAN, 1993 ; EDWARDS, 1989]. C'est une technique particulièrement bien adaptée au **carbone** et aux **carbures** qui sont de bons conducteurs électriques. Elle donne accès, de façon qualitative :

- à la **morphologie** des **particules** (taille et répartition) ou des **films** (épaisseur et continuité),
- à la **rugosité** ou à l'endommagement des **fibres**.

Par contre, l'image obtenue n'est pas directement celle de la surface ; elle reste l'expression des électrons émis (Cf. annexe A.7).

L'expertise est réalisée à l'aide d'un MEB Hitachi S4500-I.

Les échantillons se préparent **facilement**. Plusieurs parallélépipèdes de quelques millimètres de côté sont découpés dans une même préforme. Pour chacun, plusieurs groupes de fibres sont analysés. Les images sont toujours prises à plusieurs grossissements pour évaluer l'**homogénéité**. Ils sont conservés d'un lot de fibres à un autre, de façon à pouvoir faire des **comparaisons**.

• *AFM*

La **rugosité** des fibres est à l'échelle du nanomètre. La microscopie par force atomique (AFM) permet de la **quantifier**, ce qui complète les observations MEB et facilite les comparaisons entre fibres.

Le microscope utilisé est un instrument de marque Veeco (Digital Instruments, dimension 3100). Plusieurs fibres sont prélevées d'une même préforme et collées individuellement, par leurs extrémités, sur un support en verre.

La technique est plutôt adaptée à l'étude de substrats plans. Le **relief** des fibres (courbure, stries de filage) complique les mesures, d'autant qu'il est bien prononcé à cause du **faible diamètre**. Ceci nécessite donc que les fibres soient bien tendues et que l'analyse de la surface se fasse, sous air, en **mode tapping** plutôt qu'en mode contact où l'interaction pointe-matière est constante. D'autres erreurs peuvent être induites par la distorsion de la pointe ou des ruptures de pente au cours du balayage.

Dans le cadre de notre étude, la rugosité sera toujours déterminée à partir d'une zone de **100x100 nm²**. L'enregistrement de la topographie permettra de vérifier l'aspect de la surface considérée pour le calcul. La **présence des particules** peut, en effet, compliquer l'évaluation de la rugosité propre aux fibres : s'il y en a dans le champ d'action de la pointe, la mesure est faussée (**Fig. II.2-1**). Les résultats doivent donc être considérés avec **précaution**. De même, l'analyse n'a d'intérêt que si la rugosité est homogène à l'échelle nanométrique ; nous ne nous intéresserons donc pas aux fibres trop endommagées.

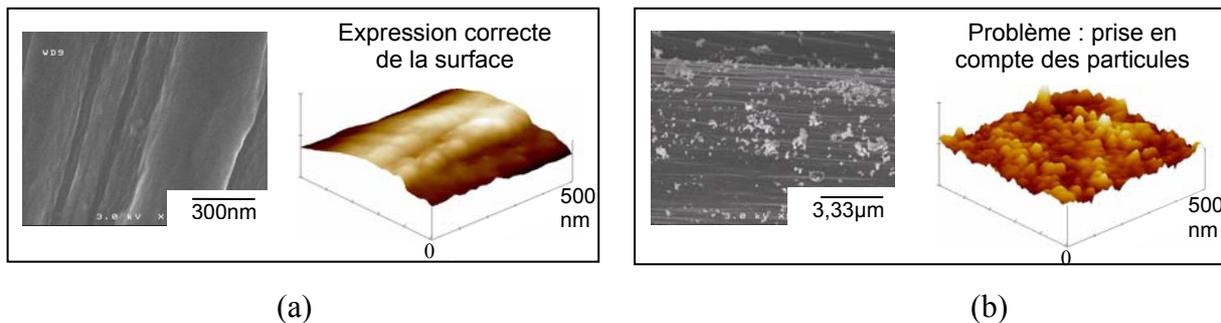


Fig. II.2-1 : Topographies obtenues par AFM pour les fibres (a) de référence et (b) PAS1312, et clichés MEB correspondants

1.2. Nature des particules ou des films présents sur les fibres

Trois techniques sont utilisées pour déterminer la **nature** des particules. Il s'agit de la spectroscopie d'électrons Auger (SEA), la spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDS) et la diffraction des rayons X (DRX). Elles impliquent une interaction de la matière avec un faisceau d'électrons ou un rayonnement.

Dans le cadre de l'étude, les analyses sont obtenues à l'aide d'un spectroscope Microlab VG310-F et d'un diffractomètre Siemens D5000 (anticathode Cu).

Quelle que soit la technique, les échantillons nécessaires à l'analyse sont semblables à ceux dédiés au MEB. Il s'agit de morceaux de préforme de quelques centimètres de côté. La limite de détection est faible, de l'ordre de la centaine de ppm [LOEHMAN, 1993]. Malgré tout, l'étude des particules synthétisées peut être perturbée par la très **grande quantité de carbone** issue des fibres. La technique DRX, notamment, donne une analyse d'ensemble du matériau. Les pics correspondants aux rayons X diffractés par les particules peuvent ainsi se perdre dans le bruit de fond. Les autres méthodes, SEA et EDS, donnent des analyses plus **locales**. Les zones intéressantes sont pointées, ce qui permet notamment de réaliser des profils en ligne ou en profondeur. Par SEA, il est en plus possible de **déconvoluer** le carbure analysé et ainsi d'estimer la proportion de carbone qui lui correspond.

1.3. Tenue mécanique des fibres

Même si elles sont traitées de façon identique, les fibres ne présentent pas à leur surface les mêmes défauts. Il existe donc une **dispersion naturelle** des valeurs de contrainte à rupture, σ_r , indépendante de l'incertitude. Une étude statistique permettra de déterminer la **fiabilité** des fibres et d'analyser la **régularité des défauts** en terme de répartition et de taille.

L'évaluation de la tenue mécanique des fibres se fera ainsi en trois étapes :

1. mesure du **diamètre**,
2. détermination du **comportement mécanique**,
3. et **étude statistique** de σ_r , qui nécessite, pour chaque série de fibres, un nombre suffisant de valeurs (plus de 20).

• Mode opératoire

D'abord, les **éprouvettes** sont préparées. Chacune des fibres à tester est fixée dans un cadre en papier dont la taille dépend de la longueur de jauge : **10 mm** pour notre étude. Ses deux extrémités sont collées au papier à l'aide d'une colle de type glue. Les fibres doivent être légèrement tendues avant le collage pour assurer leur linéarité.

Ensuite, le **diamètre** des fibres dont la valeur est nécessaire au calcul de la contrainte, est évalué par interférométrie laser (Cf. annexe A.8.).

Enfin, les tests mécaniques sont réalisés à l'aide d'une **table de traction** constituée notamment d'un capteur de force de type piezoélectrique et de deux mors dont un mobile (Fig. II.2-2). Le déplacement de ce mors est assuré par un moteur pas à pas, chaque pas correspondant à $0,1 \mu\text{m}$. La vitesse a été fixée à **1%/min** pour tous les essais. Les éprouvettes sont placées une à une entre les mors. Les parties encollées sont serrées à l'aide de deux vis. Juste avant la traction, le cadre en papier est coupé pour libérer la fibre. Au cours de l'essai, la force appliquée, F , est mesurée en fonction de l'allongement, $l-l_0$.

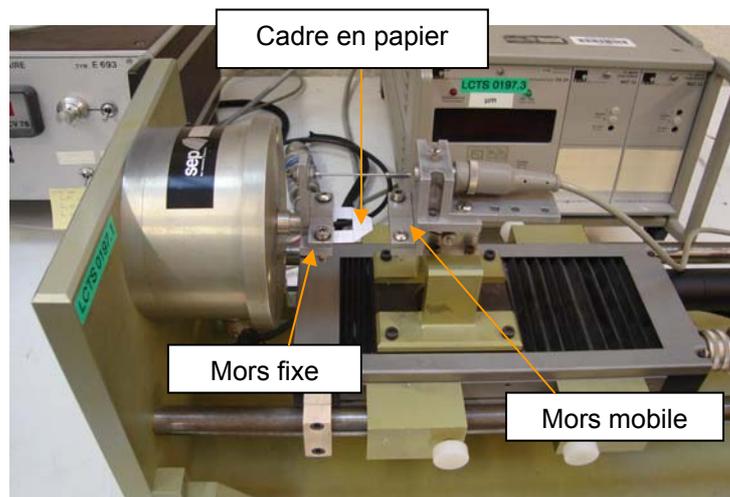


Fig. II.2-2 : Détails de la table de traction monofilamentaire

- *Traitement des données*

Contrainte, σ , et **déformation**, ε , sont déterminées à partir de F et l :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$$

où S est la section de la fibre, l sa longueur et l_0 sa longueur initiale.

Pour cette étude, seule la **contrainte à la rupture** sera exploitée, et analysée avec la **statistique de Weibull**. Sa théorie est développée en annexe A.9. Si la rupture des fibres suit une loi de distribution de Weibull, alors la fonction de Weibull donne une droite dont la pente m , appelée **module de Weibull**, caractérise la dispersion des valeurs autour d'une médiane : plus m est grand, plus les défauts en surface des fibres sont uniformes. La médiane correspond à la valeur de σ_r pour laquelle les probabilités de rupture et de survie sont égales.

2. Les fibres après dépôt par voie liquide

L'étude des fibres se limite à une analyse MEB de leur **état de surface**, s'il s'agit de caractériser les échantillons pour l'optimisation du dépôt ou si le traitement n'est qu'une étape intermédiaire avant la carboréduction (cas des sol-gel polymériques).

Par contre, le dépôt par voie liquide peut constituer l'unique étape du traitement des fibres. Dans ce cas, l'observation de surface est complétée par la détermination de leur **résistance mécanique**. Toute fois, comme les particules sont simplement déposées, elles interagissent peu avec le substrat. D'ailleurs, la **rugosité** sera considérée comme inchangée (0,4 nm).

Tous les traitements réalisés ont été suivis d'une caractérisation des fibres. Cependant, nous ne décrirons que les **résultats les plus intéressants**.

2.1. Suspensions colloïdales

L'**étude d'optimisation** à partir d'échantillons montre que, quelles que soient la **composition** de la suspension et les **conditions du dépôt**, l'état de surface des fibres reste convenable, même s'il varie un peu.

Après trempage dans la **silice** colloïdale et séchage, les fibres présentent en surface des particules non agglomérées, réparties de façon régulière. A partir des autres suspensions colloïdales, obtenues avec les poudres de **ZrO₂**, **SiC** et **carbone diamant**, la distribution est également satisfaisante. Les particules ont tendance à former des agrégats, mais leur taille reste nanométrique et varie peu. En outre, la densité surfacique est proche de celle recherchée (**Fig. II.2-14**).

- *Analyse des échantillons*

La figure **Fig. II.2-3** présente l'aspect des fibres après les traitements retenus pour les disques : SiO₂-p[2], SiC-p[0,5]T10D5, C_d-d[3] et ZrO₂-p[0,5]d[0,5]T0. Il y a homogénéité de l'état

de surface à la fois à l'échelle des fibres et de la préforme. Voyons maintenant l'**effet des paramètres** étudiés, rappelés dans le tableau **Tab. II.2-1** (Cf. Chap. II, Part. 1, §2.1.).

Nature des particules	Solution		Dépôt
	Particules	Dispersant	
SiO ₂	concentration	-	-
SiC	concentration	-	- tension - durée
C _d	taille	- concentration - nature	- tension - durée
ZrO ₂	concentration	concentration	tension

Tab. II.2-1 : Paramètres variables pour l'optimisation du dépôt de particules

En ce qui concerne les **particules**, qu'il s'agisse de SiC ou ZrO₂, leur **concentration** a un léger effet sur la densité surfacique (**Fig. II.2-5**). Leur **taille**, si elle n'a pas d'impact sur la stabilité des suspensions, en a un sur l'homogénéité du dépôt au sein de la préforme. Ceci a été constaté à partir des échantillons C_d-PEI et C_d-AlCl₃ densifiés, puis observés au microscope optique après polissage (**Fig. II.2-6**). Les particules de diamant les plus grosses ne parviennent pas à pénétrer les fils. Elles s'agglutinent en périphérie et forment des agrégats.

La **nature** des particules a aussi une influence importante. En effet, les dépôts de ZrO₂ sont beaucoup moins sensibles à la variation des paramètres, et notamment à :

- la valeur de la **tension**, alors que l'absence de champ électrique lors du dépôt des particules de SiC laisse sur les fibres de gros agrégats inhomogènes (**Fig. II.2-7**),
- la **concentration en PEI**, contrairement au dépôt de diamant beaucoup moins dense dès qu'elle dépasse 0,5 mg/m² (**Fig. II.2-8**).

Quant à la **nature du dispersant**, elle n'a pas d'effet, sans doute en raison de la faible concentration en particules. Ainsi, qu'il s'agisse de AlCl₃ ou de PEI, les particules de diamant, malgré leur diamètre important, se déposent de façon homogène sur les fibres (**Fig. II.2-9**).

Tension et **durée** sont les paramètres que l'on a fait varier avec la plus grande amplitude. Contre toute attente, l'application d'une tension élevée ne provoque pas de dépôt plus dense (**Fig. II.2-7**). Pourtant, elle détermine la vitesse de déplacement des particules dans la suspension ($E=qv$). De même, pour la durée, une imprégnation peut conduire à un dépôt équivalent qu'elle dure quelques minutes ou plusieurs heures (**Fig. II.2-10**).

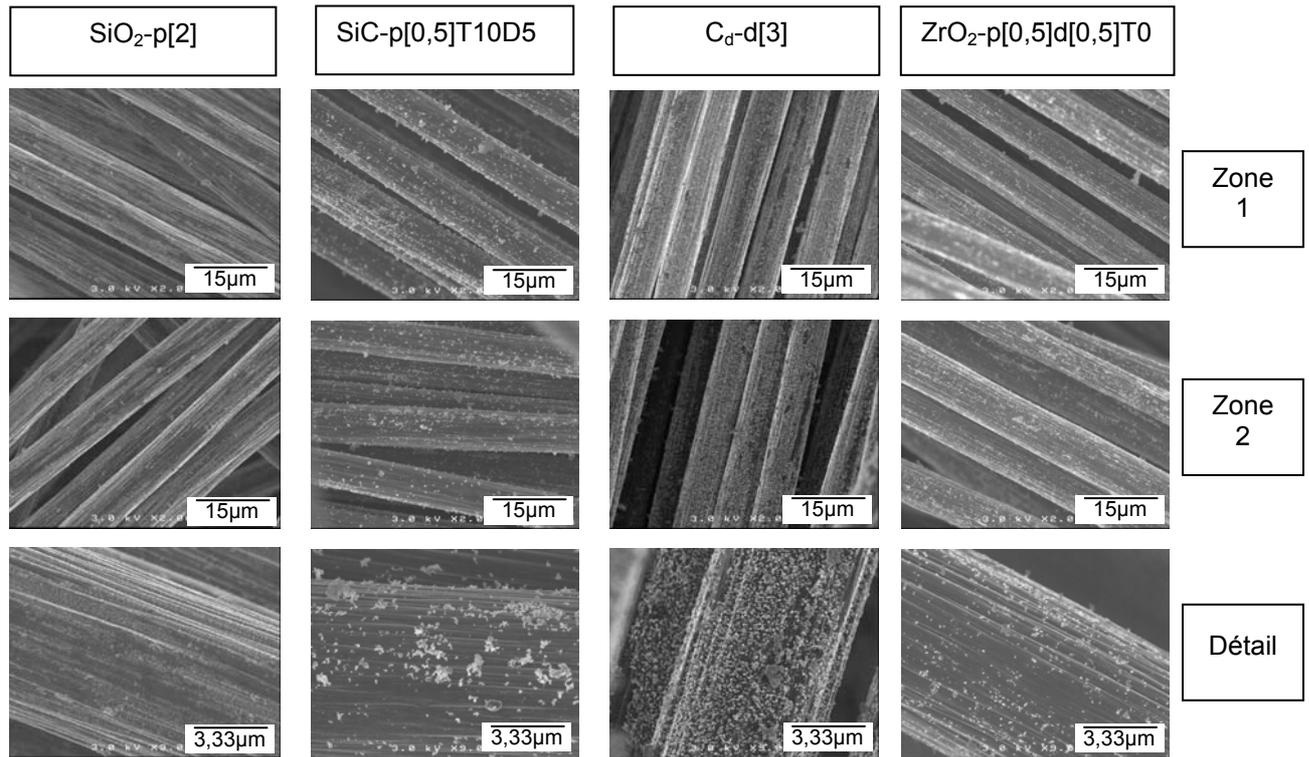
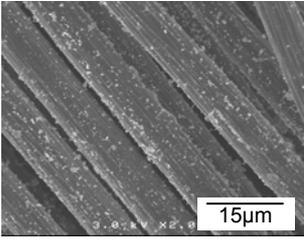
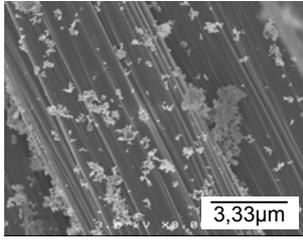
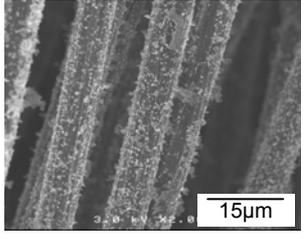
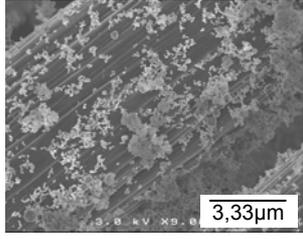


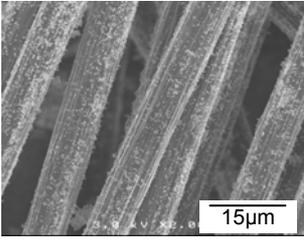
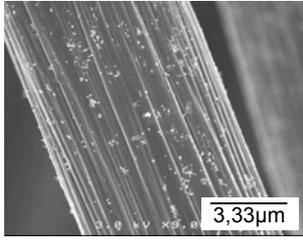
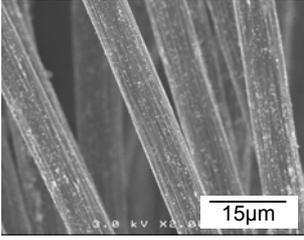
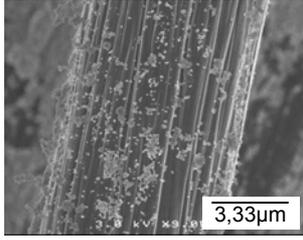
Fig. II.2-3 : Aspect des fibres provenant d'échantillons après les traitements SiO₂-p[2], SiC-p[0,5]T10D5, Cd-d[3] et ZrO₂-p[0,5]d[0,5]T0 – deux zones pour chaque préforme

Composite		PALS999	PAS1312	PAD1340	PAZ1313
Traitements		SiO ₂ -p[2]	SiC-p[0,5]T10D5	Cd-d[3]	ZrO ₂ p[0,5]d[0,5]T0
Etat de surface	Partie supérieure				
	Partie inférieure				
Tenue mécanique	σ_r (GPa)	2,49 ± 0,17 (0,57)	2,25 ± 0,15 (0,53)	2,51 ± 0,17 (0,49)	2,69 ± 0,18 (0,80)
	m	5,4	4,6	6,0	3,3

Fig. II.2-4 : Morphologie et résistance mécanique des fibres venant des disques après les traitements sélectionnés

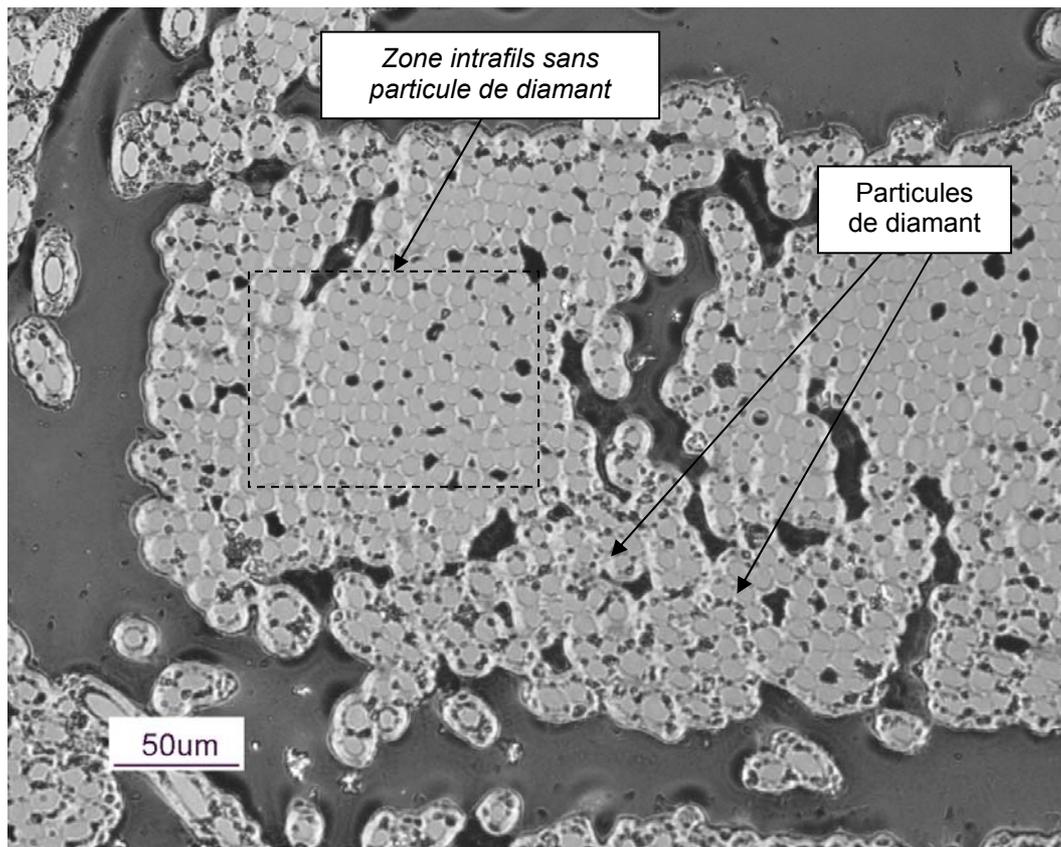
[poudre] (%vol.)	[PEI] (mg/m ²)	Tension (V)	Durée (min)	SiC	
0,5	1	10	2		
5					

(a)

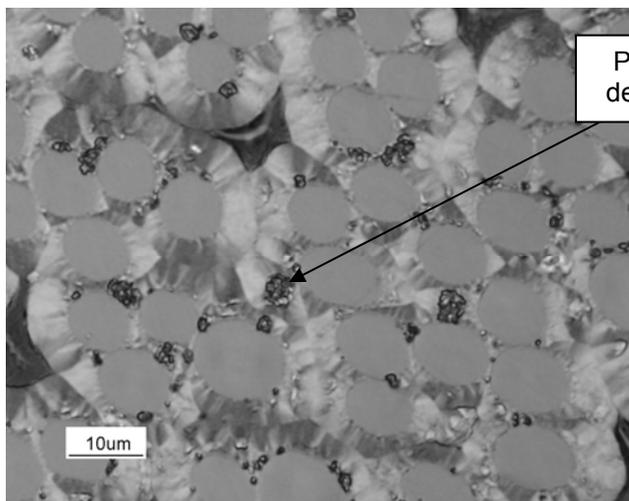
[poudre] (%vol.)	[PEI] (mg/m ²)	Tension (V)	Durée (min)	ZrO ₂	
0,5	1,5	10	5		
1					

(b)

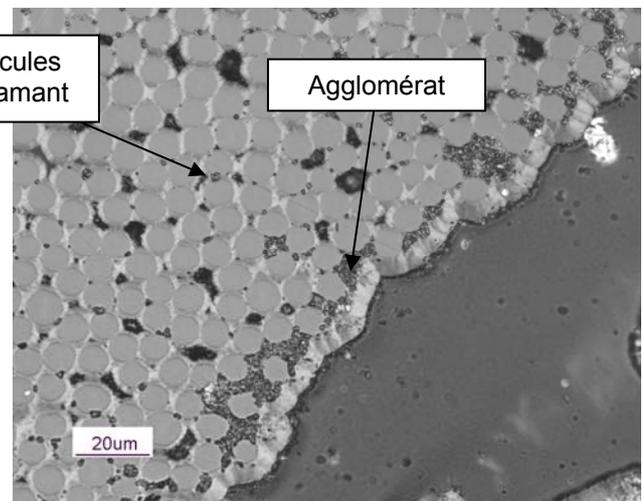
Fig. II.2-5 : Effet de la concentration en particules dans la suspension, sur le dépôt de (a) SiC et (b) ZrO₂



(a)

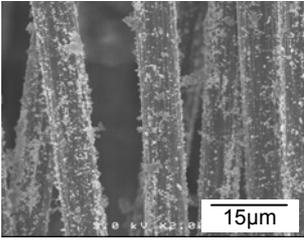
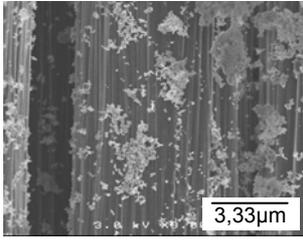
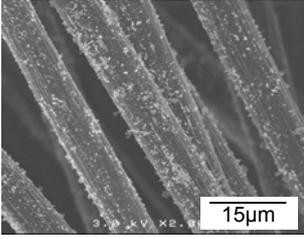
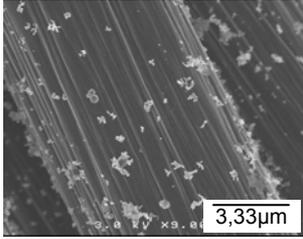


(a)

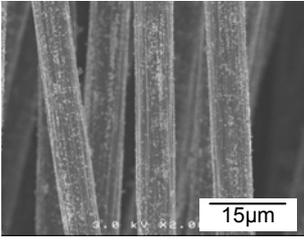
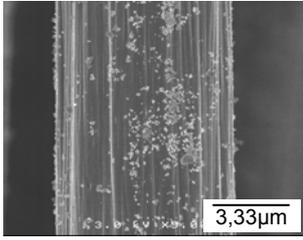
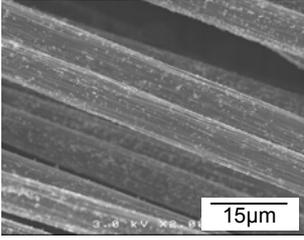
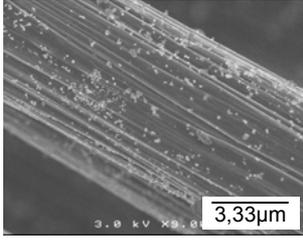


(b)

Fig. II.2-6 : Répartition des particules de C_d dans les composites dont les préformes ont subi les traitements (a) C_d -PEI ou (b) C_d - $AlCl_3$ – sections polies (MO)

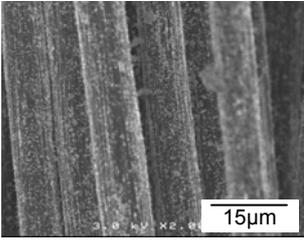
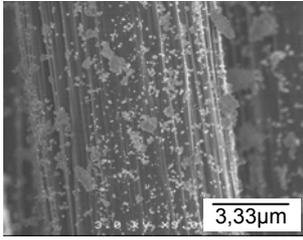
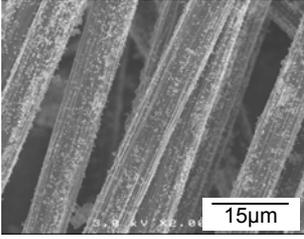
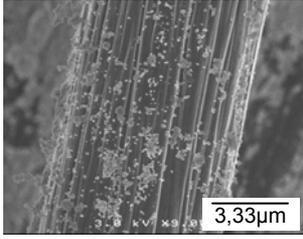
[poudre] (%vol.)	[PEI] (mg/m ²)	Tension (V)	Durée (min)	SiC	
1	1	0	2		
		52			

(a)

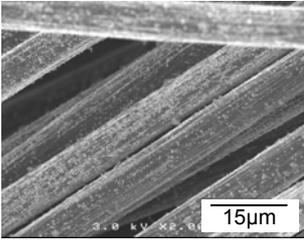
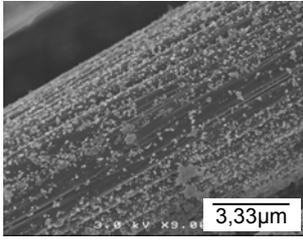
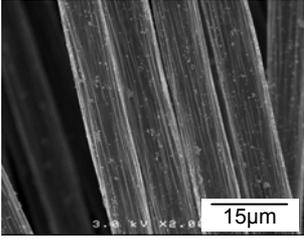
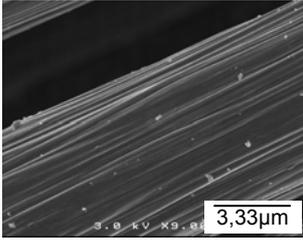
[poudre] (%vol.)	[PEI] (mg/m ²)	Tension (V)	Durée (min)	ZrO ₂	
0,5	1,5	0	5		
		20			

(b)

Fig. II.2-7 : Effet de la tension appliquée sur le dépôt des particules de (a) SiC et (b) ZrO₂

[poudre] (%vol.)	[PEI] (mg/m ²)	Tension (V)	Durée (min)	ZrO ₂	
1	0,5	10	5		
	1,5				

(a)

[poudre] (%vol.)	[PEI] (mg/m ²)	Tension (V)	Durée (min)	C _d	
0,5	0,5	0	5		
	1,5				

(b)

Fig. II.2-8 : Effet de la concentration en PEI sur le dépôt des particules de (a) ZrO₂ et (b) C_d

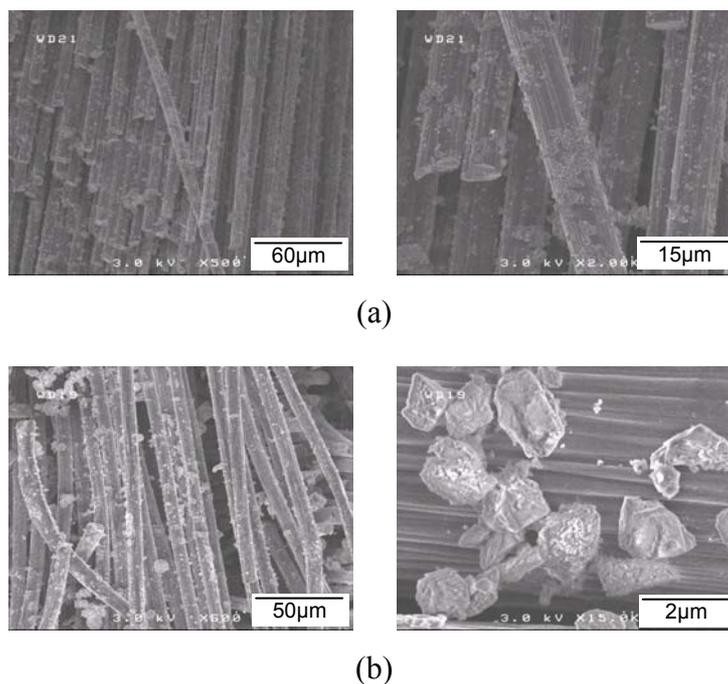


Fig. II.2-9 : Effet du promoteur de charge sur le dépôt des particules de diamant, avec les traitements (a) C_d -PEI et (b) C_d - $AlCl_3$

[poudre] (%vol.)	[PEI] (mg/m ²)	Tension (V)	Durée	SiC	
1	1	0	2 min		
			8h		

Fig. II.2-10 : Effet de la durée sur le dépôt des particules de SiC

• *Analyse des disques*

Les traitements choisis **s'adaptent bien** aux disques quand la solution d'imprégnation contient **SiO₂, ZrO₂ et C_d** (Fig. II.2-4). Les dépôts sont équivalents à ceux observés sur les fibres des échantillons (Fig. II.2-3) : homogénéité de la taille et de la répartition des particules, densité surfacique convenable (plus faible dans le cas du dépôt de C_d). En plus, l'état de surface des fibres ne varie pas avec leur localisation dans la préforme.

Par contre, le dépôt de **SiC** présente un **gradient** sur l'épaisseur du disque : bien réparties en haut, les particules se sont **réagglomérées** dans la partie inférieure. L'application d'un champ électrique ne permet donc pas d'éviter ce phénomène dans le cas de préformes volumineuses. Dans ce cas, il faut repérer les faces des disques destinés à être densifiés.

La **contrainte à rupture** des fibres reste très proche de celle de fibres non traitées qui vaut 2,4 GPa.

2.2. Sol-gel polymériques

Après trempage et séchage des préformes, les trois sol-gel TiP-N, TiB-A et ZrB-A laissent sur les fibres des **films minces continus**, d'épaisseur régulière. Elle est de l'ordre de **100 nm** (Fig. II.2-11).

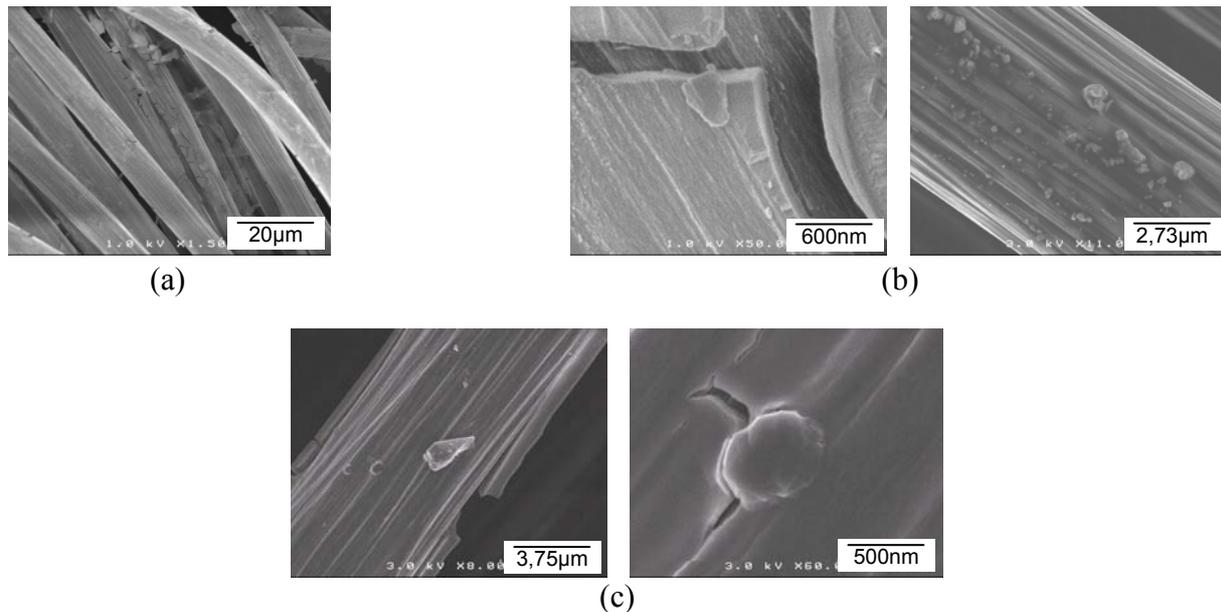


Fig. II.2-11 : Morphologie des fibres après traitement par les sol-gel (a) TiP-N, (b) TiB-A et (c) ZrB-A

Que ce soit à partir de suspensions colloïdales ou de sol-gel polymériques, le dépôt par **voie liquide** s'avère particulièrement bien adapté à l'obtention d'un état de surface **homogène** des fibres dans toute la préforme.

Or, l'homogénéité de l'état de surface des fibres garantit la **qualité** du composite à interface modulée. En outre, un dépôt d'oxyde régulier est une condition sine qua non à l'obtention d'un bon résultat après carboréduction.

3. Les fibres après carboréduction

Dans la présentation des résultats, on distinguera le cas des systèmes à base de silice des autres systèmes car la carboréduction donne des résultats bien différents.

En plus de l'état de surface des fibres, il sera nécessaire d'étudier la **nature** des particules synthétisées ainsi que la **rugosité** et la **tenue mécanique** des fibres, à cause de la consommation de carbone. Ces deux dernières caractéristiques sont susceptibles d'évoluer en fonction de la source de carbone.

3.1. Transformation des dépôts à base de silice

Les préformes étudiées varient par :

- le **taux de silice** contenu dans la suspension,
- la **taille de la préforme**,
- le **four** utilisé pour la carboréduction,
- le **profil thermique**,
- la présence de **saccharose**.

L'état de surface des fibres a été systématiquement observé au MEB et leur résistance mécanique déterminée. Dans le cas des traitements destinés à donner des composites (PAL998 et PAL1007), la rugosité des fibres extraites des disques a été quantifiée et les particules synthétisées analysées.

• *Systèmes (SiO₂ – préforme)*

Six préformes sont concernées par la carboréduction de la silice : un échantillon et cinq disques (**Tab. II.2-2**).

<i>Nom des fibres</i>	<i>Particularités du traitement</i>
SiO ₂ -p[2] LCTS	Echantillon – SiO ₂ -p[2] – four LCTS
SiO ₂ -p[0,5] SPS	SiO ₂ -p[0,5] – four SPS
SiO ₂ -p[1,2] SPS	SiO ₂ -p[1,2] – four SPS
SiO ₂ -p[5] SPS	SiO ₂ -p[5] – four SPS
PAL1007	SiO ₂ -p[2] – four MB
PAL998	SiO ₂ -p[2] – four MB – pas de palier à 1600°C

Tab. II.2-2 : Fibres concernées par l'étude de la carboréduction des systèmes (SiO₂ – préforme)

De manière générale, quelle que soit la préforme, les modifications de surface des fibres sont particulièrement **homogènes** (**Fig. II.2-12, -14 et -17**). D'une part, les **grains** formés sont tous de même taille et sont régulièrement espacés. D'autre part, d'après les clichés MEB, la **rugosité**, si elle augmente, reste parfaitement homogène.

Des différences sont tout de même observées entre les systèmes, selon les conditions du traitement.

Ainsi, plus la **concentration en silice** de la solution d'imprégnation est forte, plus la rugosité est marquée et plus les grains de carbures sont nombreux, alors que leur taille reste constante

(Fig. II.2-12). Elle est de l'ordre de 300 nm ; les grains sont donc dix fois plus gros que les particules de silice initiales. La **tenue mécanique** des fibres, affaiblie par le traitement, dépend elle aussi du **taux de silice** initial (Fig. II.2-13) : quand il augmente, la contrainte à rupture **chute** puis **se stabilise**, alors que le nombre de grains de carbure formés en surface, lui, ne cesse de croître. Le module de Weibull évolue également : il augmente, puis chute et se stabilise.

Les préformes SiO₂-p[2] LCTS, PAL998 et PAL1007 ont été préparées à partir de suspensions de concentration en silice proche du cas de la préforme SiO₂-p[1,2] SPS. Par contre :

- les fibres SiO₂-p[2] LCTS sont issues d'un **échantillon**. Or, elles présentent des grains plus petits et plus nombreux (Fig. II.2-17). Cependant, leur résistance mécanique reste du même ordre de grandeur.

- les préformes PAL998 et PAL1007 sont aussi des disques, mais l'étape de carboréduction a eu lieu dans un **four différent**. Ceci a un effet sur les propriétés intrinsèques (Fig. II.2-14) : les fibres sont moins rugueuses et plus résistantes mécaniquement que les fibres SiO₂-p[1,2] SPS.

Entre elles, les préformes PAL998 et PAL1007 se différencient par le profil thermique : les fibres PAL998 n'ont pas vu de **palier** à 1600°C contrairement aux fibres PAL1007. Or, si les premières présentent en surface des particules de SiC, comme les fibres SiO₂-p[1,2] SPS, par contre, les grains formés à la surface des autres sont en **carbone** (Fig. II.2-15).

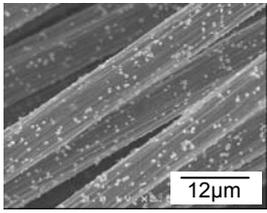
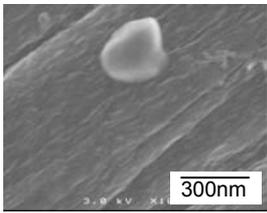
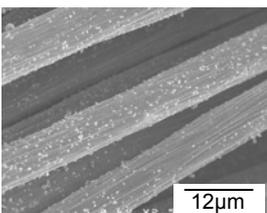
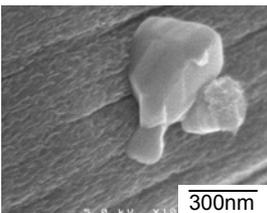
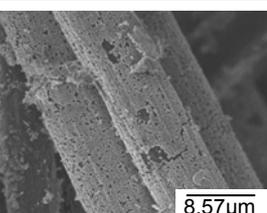
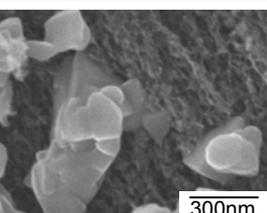
Fibres	Etat de surface		R _a (nm)	Tenue méca.	
				σ _r (GPa)	m
SiO ₂ -p[0,5] SPS			-	1,75 ± 0,12 (0,35)	8,2
SiO ₂ -p[1,2] SPS			2,3	1,02 ± 0,07 (0,46)	2,2
SiO ₂ -p[5] SPS			-	1,07 ± 0,07 (1,11)	1,5

Fig. II.2-12 : Propriétés de fibres venant de disques traités dans le four SPS avec différents taux de silice

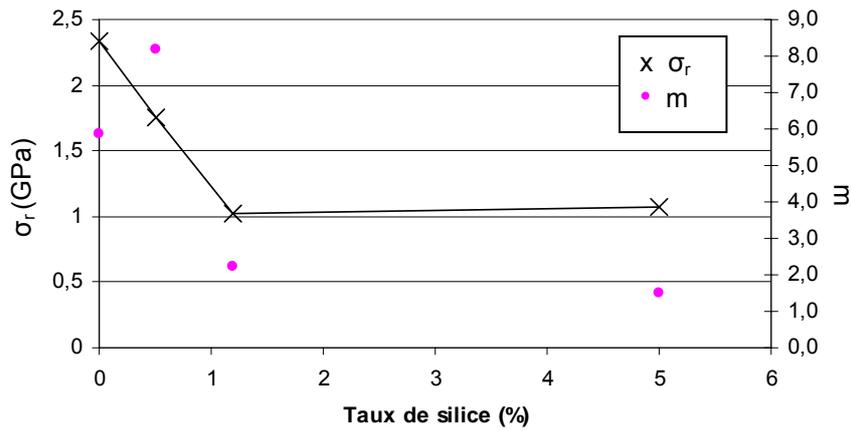


Fig. II.2-13 : Propriétés mécaniques des fibres $\text{SiO}_2\text{-p}[0,5]$ SPS, $\text{SiO}_2\text{-p}[0,5]$ SPS et $\text{SiO}_2\text{-p}[0,5]$ SPS en fonction du taux de silice

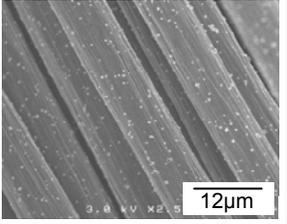
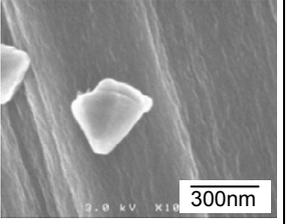
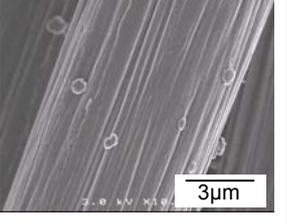
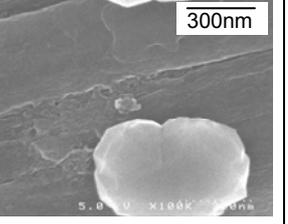
Fibres	Particules	Etat de surface		R_a (nm)	Tenue méca.	
					σ_r (GPa)	m
PAL998	SiC			1,4	$2,30 \pm 0,15$ (0,51)	5,0
PAL1007	C			1,2	$2,00 \pm 0,14$ (0,61)	3,6

Fig. II.2-14 : Propriétés des fibres PAL998 et PAL1007

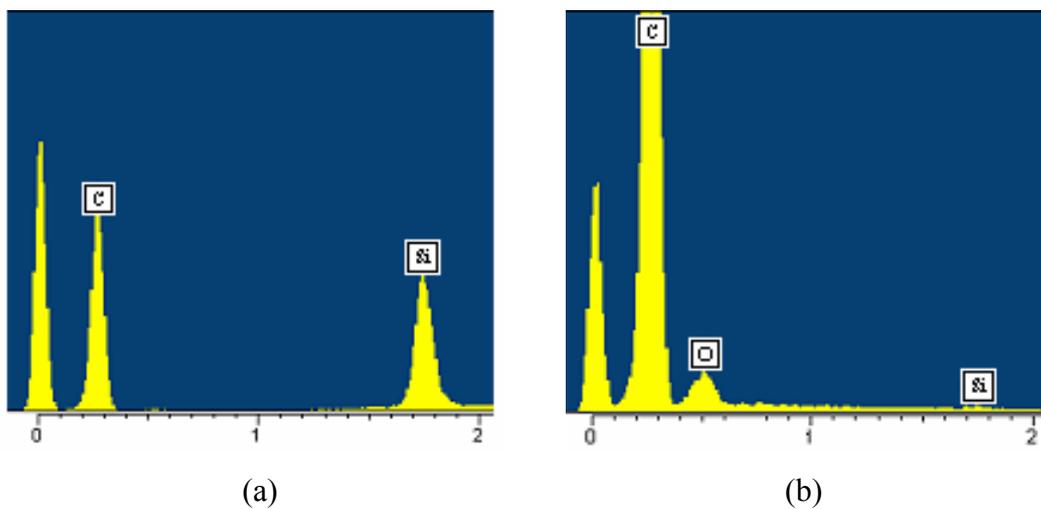


Fig. II.2-15 : Nature des particules présentes sur les fibres (a) PAL998 et (b) PAL1007 (analyse EDS)

• *Systèmes (SiO₂ – saccharose – préforme)*

Les fibres extraites des échantillons SiO₂-p[2], SiO₂-p[2]s et SiO₂-p[2]+s-[2] ont des **états de surface bien différents** (Fig. II.2-17). La rugosité semble la même. Par contre, les grains de carbure qui se sont formés varient par leur taille et leur distribution. Par rapport aux fibres SiO₂-p[2], traitées sans saccharose :

- les fibres SiO₂-p[2]s sont couvertes d'un nombre beaucoup plus important de grains, plus petits ; leur taille est proche de celles des particules de SiO₂ déposées initialement. Leur résistance mécanique est du même ordre de grandeur, deux fois plus faibles que des fibres non traitées.
- les grains formés sur les fibres SiO₂-p[2]+s-[2] ont une taille plus dispersée et sont regroupés en petits tas.

Le **disque**, nommé PAL1150, traité à partir de SiO₂-p[2]s, contient des fibres d'aspect différent de fibres extraites de l'échantillon ayant subi le même traitement, mais proche des **fibres PAL998** issues d'un disque traité sans source de carbone complémentaire (Fig. II.2-18). A cette échelle, la présence de saccharose n'a donc pas d'impact sur la taille des grains de SiC et perturbe leur distribution.

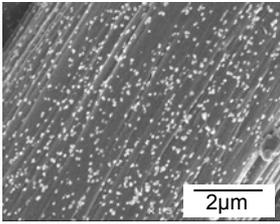
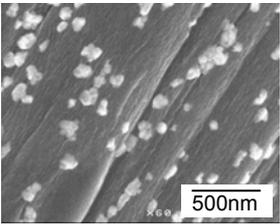
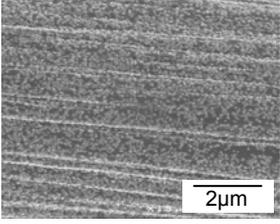
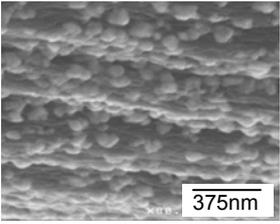
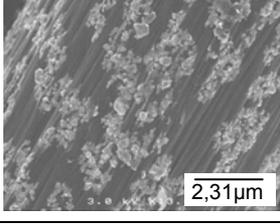
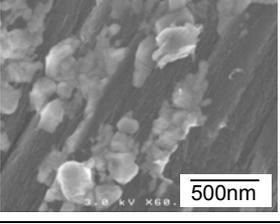
Fibres	Etat de surface		R _a	Tenue méca.	
				σ _r (GPa)	m
SiO ₂ -p[2]			-	1,20 ± 0,08 (0,42)	2,8
SiO ₂ -p[2]s			-	1,38 ± 0,09 (0,44)	3,4
SiO ₂ -p[2]+s-[2]			-	-	-

Fig. II.2-17 : Propriétés des fibres SiO₂-p[2], SiO₂-p[2]s et SiO₂-p[2]+s-[2]

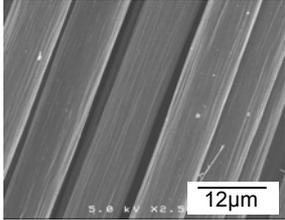
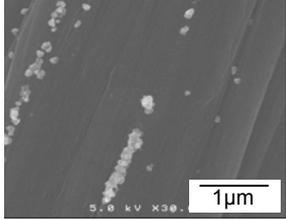
Fibres	Etat de surface des fibres		R_a (nm)	Tenue méca.	
				σ_r (GPa)	m
PAL1150			-	1,48 ± 0,10 (0,37)	4,0

Fig. II.2-18 : Propriétés des fibres PAL1150

3.2. Transformation des dépôts à base d'oxydes de Ti et de Zr

Les systèmes considérés se différencient par :

- le **volume de la préforme** traitée (échantillon ou disque),
- la présence ou non d'une **source de carbone** autre que les fibres (méthyl-cellulose ou saccharose).

L'étude sera restreinte à l'observation MEB de l'état de surface des fibres et la détermination de leurs propriétés mécaniques, étant donnés les dégâts provoqués par la carboréduction de TiO_2 et ZrO_2 .

• *Systèmes (TiO_2 ou ZrO_2 – préforme)*

A partir d'**échantillons**, la carboréduction des oxydes de Ti et de Zr laisse à la surface des fibres de carbone des particules de taille **irrégulière** et de répartition **inhomogène** (Fig. II.2-19). Il s'agit de cristaux de TiC_{1-x} et ZrC (Fig. II.2-20). Ils ont tendance à se regrouper sous forme de **plaques** micrométriques.

En outre, des **trous** sont apparus dans les fibres, localisés préférentiellement là où se trouvent les cristaux. Ces trous impliquent que le carbone est consommé de façon inhomogène et entraînent une **chute** conséquente de la résistance mécanique des fibres : elle a été estimée à $(1,94 \pm 0,13)$ GPa pour les fibres TiB-A et $(1,15 \pm 0,08)$ GPa pour les fibres ZrB-A, contre environ 2,40 GPa pour les fibres non traitées.

Ce résultat est obtenu quelle que soit la solution d'imprégnation, TiP-N, ZrB-A, ZrO_2 -p[0,5] et même **TiB-A**. Pourtant, au cours de ses travaux, Gibot obtenait un résultat **plus homogène**, ainsi que des grains de carbure **plus nombreux** à partir du même sol-gel TiB-A, de fibres de carbone de même type et d'un traitement thermique identique [GIBOT, 2002]. La seule différence notable avec notre étude réside dans la **structure du substrat** carboné : Gibot traitait les fibres de façon individuelle et non pas à l'état de préforme.

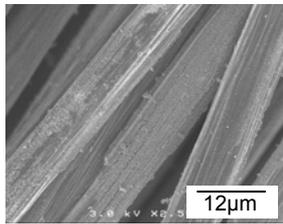
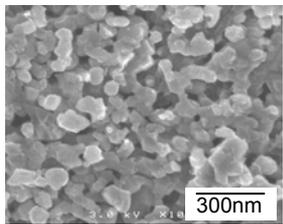
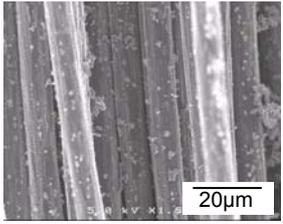
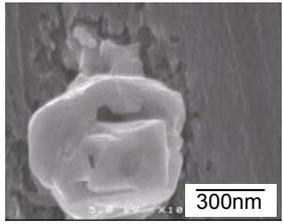
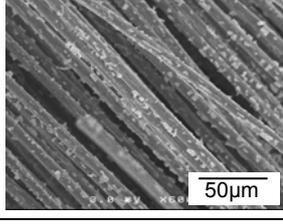
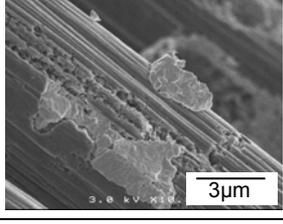
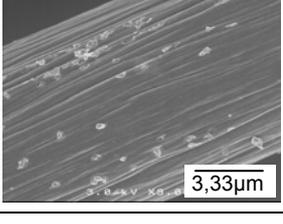
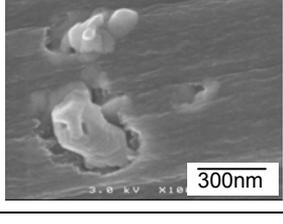
Traitement	Etat de surface		R_a (nm)	Tenue méca.	
				σ_r (GPa)	m
TiP-N			-	-	-
TiB-A			-	1,95 ± 0,13 (0,41)	4,9
ZrB-A			-	1,15 ± 0,08 (0,31)	3,5
ZrO ₂ -p[0,5]d[0,5]			-	-	-

Fig. II.2-19 : Propriétés des fibres après carboréduction des oxydes déposés par imprégnation dans les solutions TiP-N, TiB-A, ZrB-A et ZrO₂-p[0,5]d[0,5]

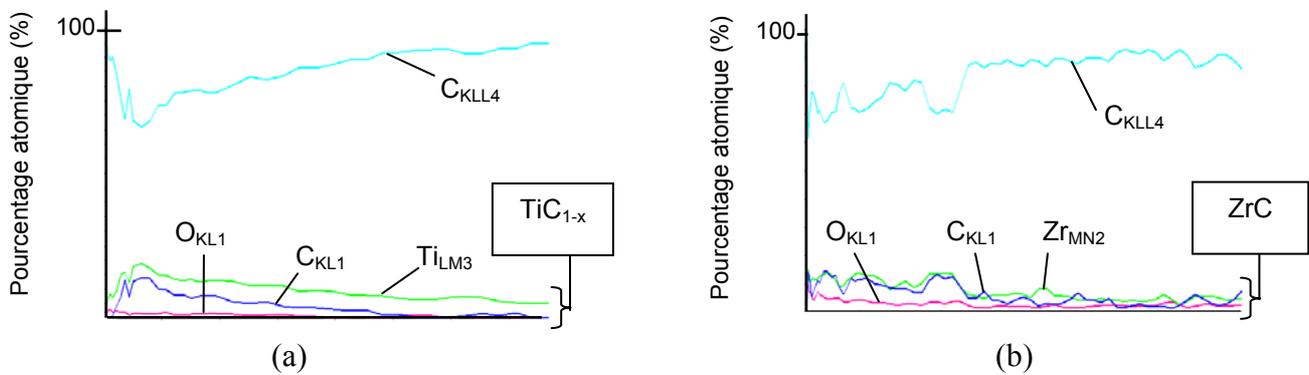


Fig. II.2-20 : Nature des particules sur les fibres après carboréduction des oxydes déposés par imprégnation dans les sol-gel (a) TiB-A et (b) ZrB-A (carbure déconvolué)

• *Systèmes (TiO₂ ou ZrO₂ – méthyl-cellulose ou saccharose – préforme)*

Tous les traitements considérés sont réalisés sur des **échantillons** de préformes, traités thermiquement dans le four LCTS (**Tab. II.2-3**). Seuls ceux à base de TiB-As et ZrB-As sont aussi testés sur des **disques**. La carboréduction a alors lieu dans le four MB.

Nom des fibres	Particularités du traitement
TiB-As	Echantillon (four LCTS) et disque (four MB)
TiB-Am	-
ZrB-As	Echantillon (four LCTS) et disque (four MB)
ZrB-Am	-
ZrO ₂ -p[0,5]s	-
ZrO ₂ -p[0,5]s*10	-

Tab. II.2-3 : Fibres concernées par l'étude de carboréduction des systèmes (TiO₂ ou ZrO₂ – méthyl-cellulose ou saccharose – préforme)

La présence d'une source de carbone **modifie radicalement** le résultat de la carboréduction de TiO₂ et ZrO₂, et ceci à double titre (**Fig. II.2-21**) :

- les fibres semblent peu endommagées, **aucun trou** n'est visible,
- une **couche continue** s'est formée à la surface.

Finalement, les fibres TiB-As ressemblent beaucoup plus aux fibres élaborées par Gibot que les fibres TiB-A [GIBOT, 2002] (**Fig. II.2-19** et **-21**).

Dans le cas de la **carboréduction de ZrO₂**, l'état de surface final varie avec la **nature de la source de carbone**. Lorsqu'il s'agit de saccharose, le dépôt n'est pas constitué uniquement de grains, mais d'une phase continue qui vient les enrober. C'est ce que montrent les fibres ZrO₂-p[0,5]s*10 ainsi que celles traitées avec ZrB-As (**Fig. II.2-22**).

En outre, le **changement de volume** n'affecte pas le résultat des traitements (**Fig. II.2-22**) :

- ♦ Comme pour l'échantillon TiB-As, les grains synthétisés sur les fibres du disque sont organisés en couche continue.
- ♦ Comme pour l'échantillon ZrB-As, la surface des fibres du disque est couverte de grains imbriqués dans une seconde phase.

La seule différence est liée à la **densité surfacique**. Elle est encore plus grande que pour les fibres extraites des échantillons.

L'analyse DRX nous révèle que la couche formée est constituée majoritairement de **TiC_{0,3}N_{0,7}** et **ZrO₂** cristallisé, respectivement (**Fig. II.2-23**). Donc, dans ce dernier cas, le traitement thermique du système n'a pas abouti à la synthèse du carbure ZrC, ou bien il s'en ait formé si peu qu'il n'est pas détecté par DRX. En outre, malgré l'absence apparente d'endommagement, les fibres issues des disques ont une **contrainte à rupture faible**. Donc, même si la présence d'une source de carbone autre que les fibres modifie l'état de surface, elle n'évite pas pour autant la chute de la résistance mécanique.

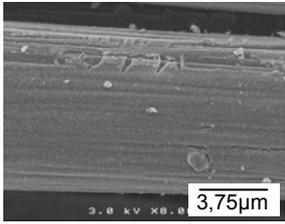
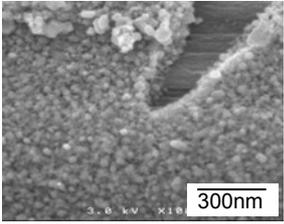
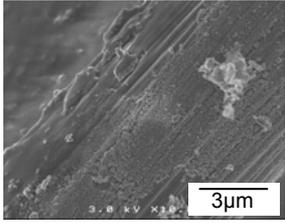
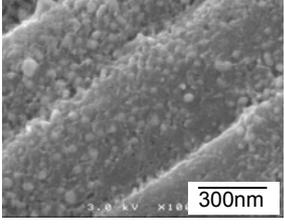
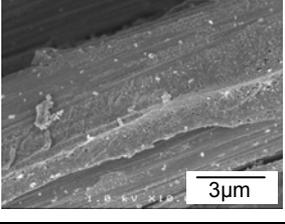
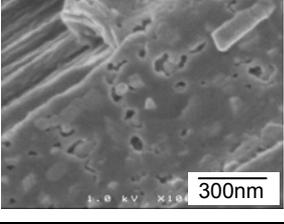
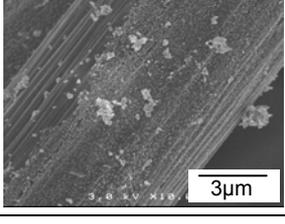
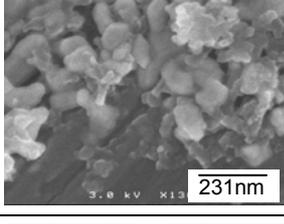
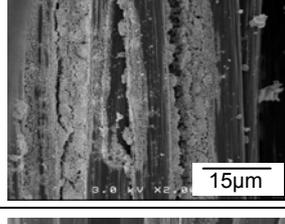
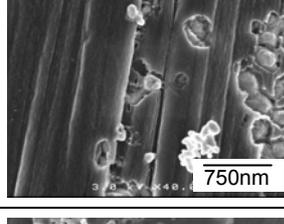
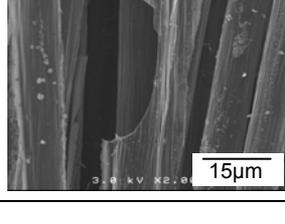
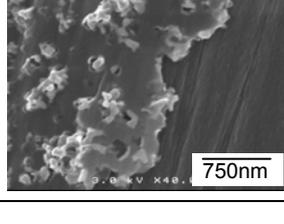
Traitement	Etat de surface		R_a (nm)	Tenue méca.	
				σ_r (GPa)	m
TiB-As			-	-	-
TiB-Am			-	-	-
ZrB-As			-	-	-
ZrB-Am			-	-	-
ZrO ₂ -p[0,5]s			-	-	-
ZrO ₂ -p[0,5]s*10			-	-	-

Fig. II.2-21 : Propriétés des fibres venant d'échantillons traités avec TiB-As, TiB-Am, ZrB-As, ZrB-Am, ZrO₂-p[0,5]d[0,5]s et ZrO₂-p[0,5]s*10

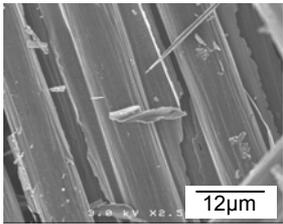
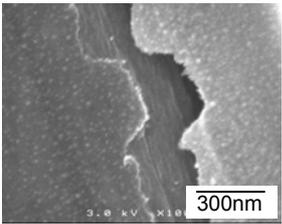
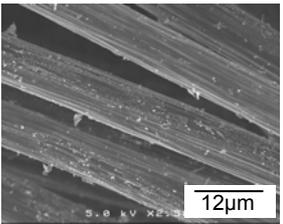
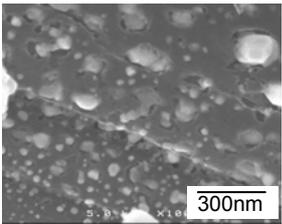
Traitement	Etat de surface des fibres		R_a (nm)	Tenue méca.	
				σ_r (GPa)	m
TiB-As			-	1,95 ± 0,13 (0,60)	2,2
ZrB-As			-	1,75 ± 0,12 (0,53)	3,5

Fig. II.2-22 : Propriétés des fibres venant de disques traités avec TiB-As et ZrB-As

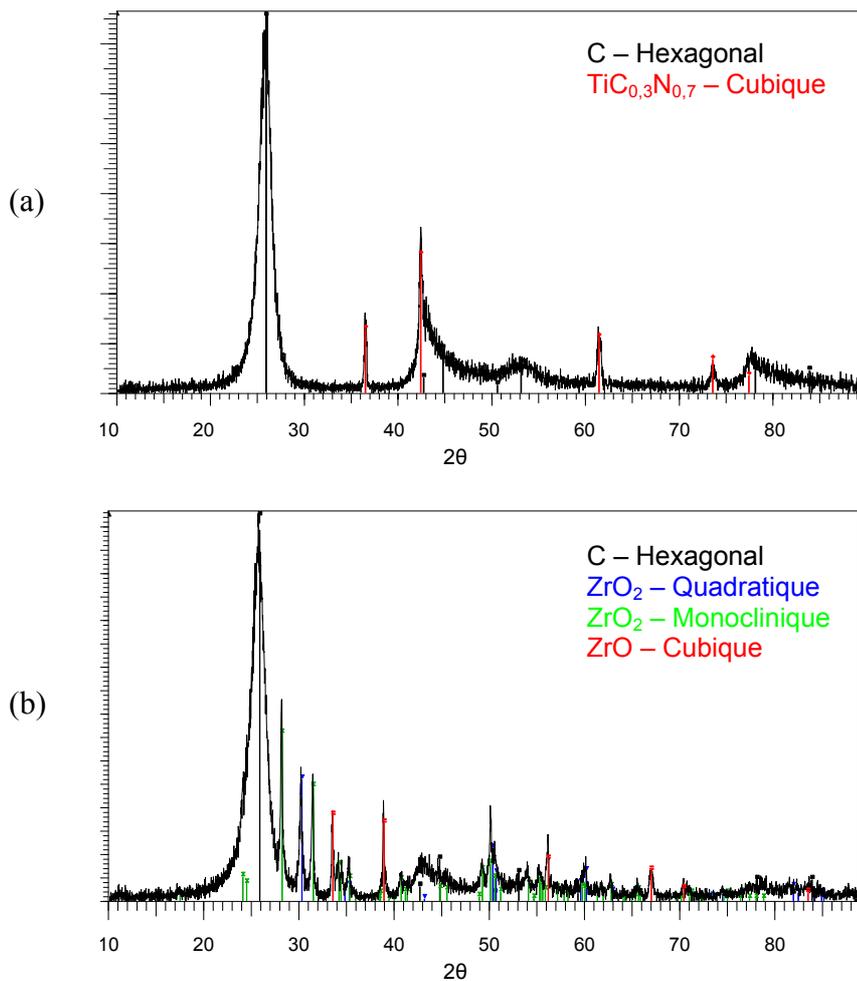


Fig. II.2-23 : Composition des couches formées sur les fibres venant de disques traités avec (a) TiB-As et (b) ZrB-As

La carboréduction sur les fibres de carbone donne un résultat complètement **différent** selon l'oxyde. La taille, la répartition des particules de carbure ainsi que la consommation du carbone sont parfaitement **homogènes** lorsqu'il s'agit de **silice**, et à l'inverse très **irrégulières** pour les **oxydes de Ti et Zr**.

La présence d'une **source de carbone** complémentaire, notamment de saccharose, a un effet marqué sur la carboréduction de l'oxyde, quel qu'il soit. Dans le cas de TiO_2 et ZrO_2 , il résulte du traitement la formation de **couches continues** et dans le cas particulier de ZrO_2 , la transformation est **très inhibée**.

On remarquera en outre que dans tous les cas, l'état de surface des fibres est **très sensible** aux conditions de traitement, notamment au **volume** de la préforme et du four.

4. Les fibres des composites à interface modulée

Ce paragraphe présente les dix composites à interface modulée, et leur intérêt pour l'étude. Il établit ainsi leurs points communs et leurs différences et détermine les éléments qui varient de l'un à l'autre. En outre, il fait le lien entre les **propriétés** des fibres et les **traitements** subis par les disques de préformes avant densification.

Le **mode d'élaboration** des composites est récapitulé dans le tableau **Fig. II.1-12** et en annexe. Ils ont tous été densifiés de la même manière. Seul le PALT1000 a subi un traitement thermique final. Il a donc une référence particulière, le PAT1047. Pour les autres, il s'agira du composite M370.

4.1. Les dérivés de la silice

Quatre matériaux possèdent des fibres initialement traitées par un **dépôt de silice** colloïdale. C'est en effet le précurseur qui donne l'état de surface le plus homogène, qu'il y ait ou non carboréduction. Les disques de préformes ont été trempés dans la suspension colloïdale $\text{SiO}_2\text{-p}[2]$. Les composites diffèrent par leur traitement ultérieur.

♣ Le **PALS999** n'a pas subi de carboréduction. Il a été densifié après le séchage du dépôt de silice.

♣ **PAL998** et **PAL1007** ont tous deux été traités thermiquement avant la densification. Ils se différencient uniquement par l'application ou non d'un palier à 1600°C . Ainsi, les particules synthétisées en surface des fibres sont constituées de SiC pour le PAL998 traité sans palier, et de carbone pour le PAL1007 traité avec un palier de 4h. Quelle que soit la nature des particules, les fibres présentent une rugosité accrue.

♣ Le **PALT1000** a subi le traitement thermique destiné à la synthèse des particules de SiC après sa densification. De cette façon, la silice peut consommer le carbone issu à la fois des fibres et de la matrice. Il doit en résulter des particules de carbure doublement ancrées et ainsi, une forte liaison chimique entre fibre et matrice.

4.2. Les traitements avec saccharose

Trois matériaux dont les fibres ont été traitées avant la densification par dépôt d'oxyde puis carboréduction, ont comme point commun, l'ajout de **saccharose** aux solutions d'imprégnation. Ils diffèrent par la nature du précurseur et la densité du carbure synthétisé.

♣ Les fibres du **PAL1150** ont été trempées dans la suspension $\text{SiO}_2\text{-p[2]}$, tout comme les quatre premiers matériaux évoqués, si ce n'est que la solution contient également 2%pds de saccharose ($\text{SiO}_2\text{-p[2]s}$). Le PAL1150 diffère peu du PAL998.

♣ Les préformes **PATI1316** et **PAZ1317** ont été trempées dans les sol-gel TiB-As et ZrB-As. Ces sol-gel contiennent, en outre, suffisamment de saccharose pour satisfaire à une transformation complète des oxydes. Les fibres de ces deux matériaux sont couvertes d'une couche mince, et non d'un dépôt ponctuel de particules. Cependant, il sera intéressant de comparer leur comportement parce qu'ils ne diffèrent finalement que par la composition du dépôt : $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ ou ZrO_2 formant une phase continue dans laquelle sont logées des particules de ZrC.

4.3. Particules déposées

Pour les trois derniers matériaux, des particules ont été **déposées** sur les fibres avant la densification. Le dépôt a été obtenu par électrophorèse ou simple imprégnation, à partir des **suspensions stabilisées** mises au point.

♣ Les particules présentes sur les fibres du **PAS1312** sont en SiC. Elles ont été déposées par électrophorèse. Ces fibres ne diffèrent de celles du PAL998 que par la rugosité de surface et éventuellement, l'absence de liaison chimique entre particule et fibre.

♣ Des particules de ZrO_2 et de diamant ont été déposées sur les fibres respectivement du **PAZ1313** et du **PAD1340**, par simple imprégnation des préformes. Ces composites présentent ainsi, en surface des fibres, des particules non ancrées. Leur comportement sera notamment comparé à celui du PAS1312 et du PALS999, afin de déterminer si la nature des particules, donc leurs propriétés, est un paramètre influent.

A part pour les composites PATI1316 et PAZ1317, les particules sont distribuées de façon **ponctuelle** à la surface des fibres.

En ce qui concerne le PALT1000, les propriétés finales de ses fibres ne sont pas connues puisque la carboréduction a lieu après densification. Elles ne pourront être étudiées que **partiellement**. L'analyse se fera par microscopie électronique en transmission, à partir d'une coupe transversale de fibre entourée de matrice (Cf. Chap. III, Part. 1, §1.2.).

Conclusion partielle

Dans l'étude des composites à interface modulée, la **caractérisation** des fibres est essentielle pour trois raisons (Fig. II.2-24) :

- mise au point des traitements de surface,
 - comparaison des résultats donnés par les différents traitements,
 - corrélation des propriétés à l'échelle de la fibre, de l'interface fibre/matrice et du composite.
- Elle permet en outre, de mettre en évidence l'impact de certains **paramètres** sur la morphologie des fibres.

Ainsi, quelles que soient les conditions, le dépôt par **voie liquide** donne des états de surface **homogènes**, à partir des suspensions colloïdales ou des sol-gel polymériques.

Quant à la synthèse par **carboréduction**, elle est sensible :

- à la **nature de l'oxyde** à transformer,
- au **volume** de la préforme et du four,
- au **profil thermique**,
- à la **source de carbone**...

Certains traitements aboutissent malgré tout à un état de surface **homogène**. C'est le cas de tous ceux à base de **silice**. Par contre, la carboréduction des autres oxydes, TiO_2 et ZrO_2 , provoque une **dégradation rédhibitoire** de la tenue mécanique des fibres. La présence d'une **source de carbone** autres que les fibres ne palie pas ce problème et ne permet pas d'obtenir une distribution ponctuelle de particules. Elle va même jusqu'à fortement inhiber la transformation de ZrO_2 .

L'analyse des fibres est complète – **état de surface** et **tenue mécanique** – uniquement dans le cas des traitements qui ont donné des composites à interface modulée. Leurs propriétés sont résumées dans le tableau Fig. II.2-25 et en annexe. Dans le cas du PALT1000, certaines caractéristiques n'ont pu être évaluées à l'échelle de la fibre, puisque les dernières modifications sont obtenues après densification.

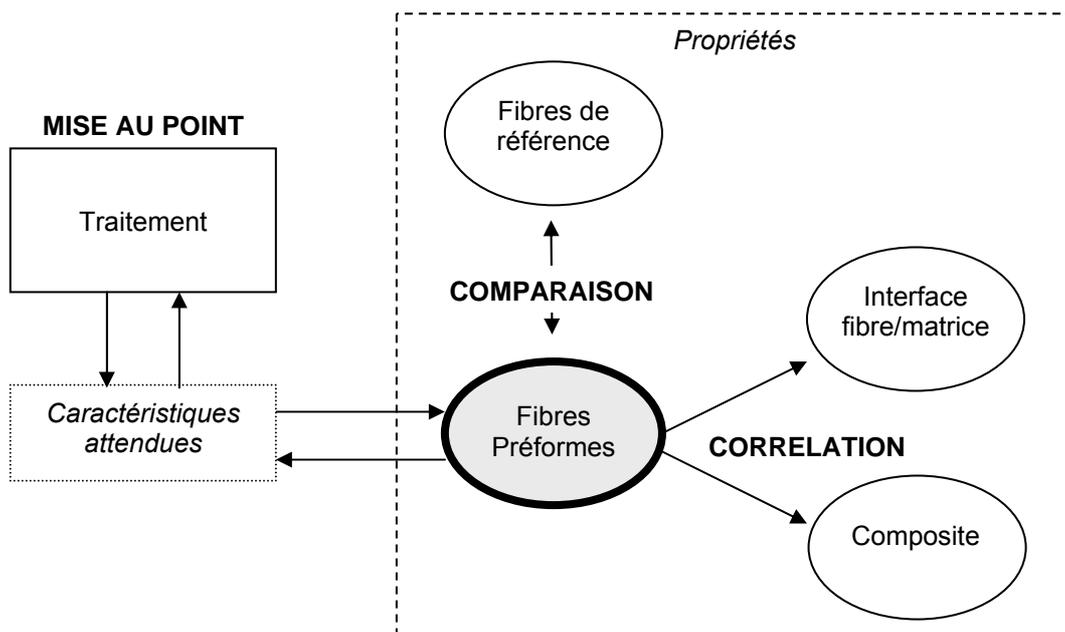


Fig. II.2-24 : Utilisation des propriétés des fibres (comparaison, corrélation, mise au point)

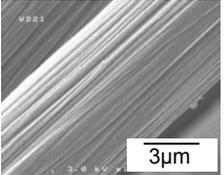
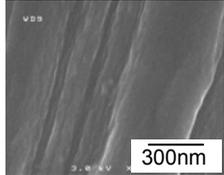
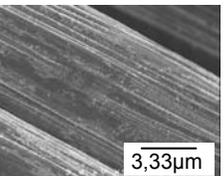
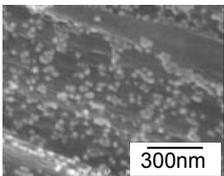
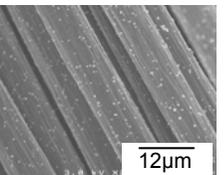
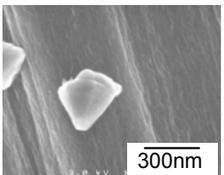
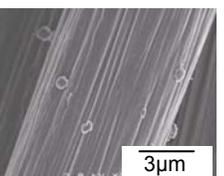
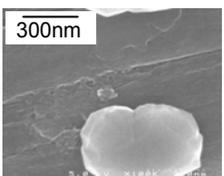
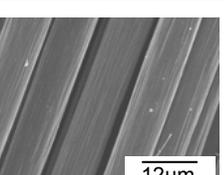
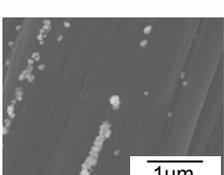
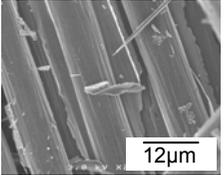
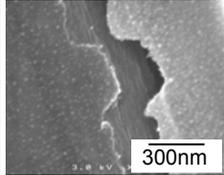
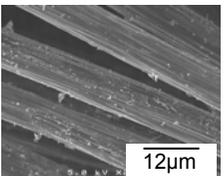
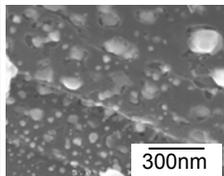
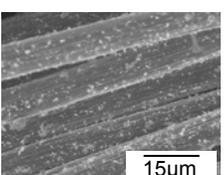
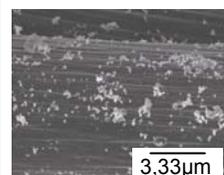
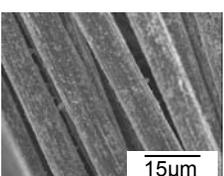
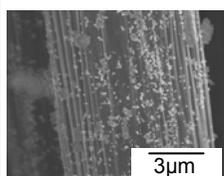
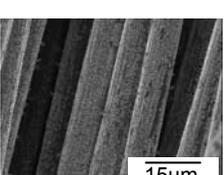
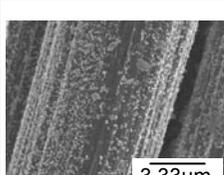
Fibres	Particules	Etat de surface		R_a (nm)	Tenue méca.	
					σ_r (GPa)	m
Réf. M370 et PAT 1047	-			0,4	2,42 ± 0,16 (0,67)	5,9
PALS 999	SiO ₂			-	2,49 ± 0,17 (0,57)	5,4
PAL 998	SiC			1,4	2,30 ± 0,15 (0,51)	5,0
PAL 1007	C			1,2	2,00 ± 0,14 (0,61)	3,6
PAL 1150	SiC			-	1,48 ± 0,10 (0,37)	4,0
PATI 1316	TiC _{0,3} N _{0,7}			-	1,95 ± 0,13 (0,60)	2,2
PAZ 1317	ZrO ₂			-	1,75 ± 0,12 (0,53)	3,5
PAS 1312	SiC			-	2,25 ± 0,15 (0,53)	4,6
PAZ 1313	ZrO ₂			-	2,69 ± 0,18 (0,80)	3,3
PAD 1340	C _d			-	2,51 ± 0,17 (0,49)	6,0

Fig. II.2-25 : Propriétés des fibres des différents composites à interface modulée (sauf PALT1000)

Chapitre II – Partie 3

INTERPRETATION DES RESULTATS

Pour garantir l'homogénéité de l'état de surface des fibres et la reproductibilité d'un traitement, il faut d'abord **comprendre** le résultat obtenu, identifier les paramètres à l'origine des variations observées.

Or, si l'on obtient facilement l'état de surface souhaité à partir des procédés par **voie liquide**, il en est tout autre lorsque le traitement se fait par **carboréduction**.

Il y a notamment des différences notables en fonction des oxydes à transformer bien qu'ils se déposent uniformément quelle que soit leur nature. Ainsi, contrairement à la carboréduction de la **silice**, celle de **TiO₂** et **ZrO₂** donne un résultat très **inhomogène** : les grains de carbure forment des plaques grossières, de répartition inhomogène, et les fibres présentent des trous. Cependant, si le traitement inclut une **source de carbone** autre que les fibres, alors l'état de surface des fibres est complètement différent : la densité de particules est bien **supérieure** et leur **nature** change.

Un certain nombre d'**hypothèses** est proposé pour expliquer les résultats, en tenant compte de la composition des solutions d'imprégnation, mais aussi du volume des préformes, des conditions de traitement thermique...

Par des recoupements entre les différents systèmes, il est en effet possible de mettre en évidence un certain nombre de **phénomènes**, tel que l'implication du monoxyde de carbone (CO_(g)) dans la synthèse des carbures ou une probable volatilisation des oxydes avant même la carboréduction.

Après un premier paragraphe sur les dépôts par **voie liquide**, le reste de ce chapitre est consacré à la **carboréduction** et à la détermination des **mécanismes** à l'origine des états de surface obtenus.

1. Les dépôts par voie liquide

Même si les traitements par voie liquide permettent d'obtenir sur les fibres des dépôts homogènes et reproductibles, on peut noter que :

- dans le cas des suspensions colloïdales, le résultat est parfois sensible à la composition des suspensions, aux conditions de dépôt. Mais, il semble avant tout lié à la **nature des particules**.
- dans le cas des sol-gel polymériques, parmi tous ceux étudiés, **seuls trois** donnent un film mince homogène sur les fibres après trempage des préformes. En outre, ce type de solutions peut voir ses propriétés évoluer en **vieillissant**. Il est donc important de vérifier si ce phénomène peut avoir un impact sur l'état de surface des fibres.

1.1. A partir des suspensions colloïdales

Dans les gammes choisies, les paramètres étudiés influencent **peu** le dépôt des particules, qu'il s'agisse de la composition de la suspension – principalement concentration en poudre et en PEI – ou des conditions de dépôt – tension et durée. Cependant, il y a des différences visibles selon la **nature des particules**.

• Cas des particules de SiC et C_d

Au sein des suspensions à base de SiC et C_d, les particules chargées ont tendance à se **réagglomérer** d'autant plus facilement que la stabilité électrostatique est mauvaise. Si un champ électrique est appliqué au moment du dépôt, il y a mise en mouvement de toutes les particules dans la même direction, ce qui peut baisser leur probabilité de rencontre et ainsi limiter leur réagglomération. Ceci explique que, dans le cas où la tension est non nulle, les particules déposées sur les fibres sont **plus dispersées** (Fig. II.2-7).

• Cas des oxydes

Les suspensions d'oxydes sont **plus stables** que les autres. Elles ne présentent pas d'agrégats irréguliers. Les dépôts obtenus par trempage sont **très homogènes**, qu'il s'agisse de zircon ou de silice (Fig. II.2-3).

En fait, les oxydes ont la particularité de posséder à leur surface des **groupements hydroxyles** (M-OH_{surface}) (Fig. II.1-3) [JOLIVET, 1994 ; CHARTIER, 2001]. Ils sont amphotères et ainsi, en solution, ils peuvent libérer (1) ou capter (2) un proton, selon le pH :



Ainsi, alors que les particules de SiC et de C_d ne peuvent se charger électriquement qu'en adsorbant les ions issus du dispersant, les oxydes bénéficient d'un mécanisme complémentaire de chargement, **facilitant leur stabilisation** en suspension et favorisant donc un **dépôt homogène** sur les fibres. D'ailleurs, les tests de sédimentation ont montré que le promoteur de charge a même tendance à déstabiliser les suspensions à base de ZrO₂, lorsqu'il est présent en grande quantité (Fig. II.1-4).

1.2. A partir des sol-gel polymériques

Parmi tous les sol-gel polymériques testés, **seuls trois** donnent sur les fibres un revêtement continu (TiP-N, TiB-A et ZrB-A) (Fig. II.2-11). L'inhomogénéité du dépôt obtenu avec les autres sol-gel (Cf. Annexe A.10.) pourrait avoir deux origines : la **structure du réseau moléculaire** du sol-gel et le **confinement des fibres**.

En effet, le sol-gel est constitué d'un réseau de molécules plus ou moins branchées. L'adhésion de ce réseau à un substrat se fait par réaction entre groupements carboxyles et hydroxyles [DISLICH, 1988]. Pour le dépôt d'un film mince, la réactivité du sol-gel est donc fortement liée au nombre de groupements alkoxydes qu'il contient : plus ils sont nombreux, plus l'adhérence est forte.

Quant au confinement des fibres, il pourrait avoir deux effets. D'une part, le réseau dense formé par les fibres pourrait compliquer le mouillage de toute la surface carbonée. D'autre part, leur forte proximité pourrait déstabiliser la structure du sol-gel, en perturbant ses interactions avec les groupements de la surface carbonée.

1.3. Le vieillissement des sol-gel

La structure et les propriétés d'un sol-gel changent avec le temps, même à température ambiante : peu à peu, le sol se gélifie par regroupement des molécules. Cependant, l'évolution du réseau moléculaire dépend du type de sol-gel considéré.

Pour les sol-gel polymériques, il y a polymérisation par élimination des **groupements hydroxyles** en bout de chaînes.

Par contre, pour les sol-gel aqueux, comme la suspension colloïdale Ludox[®]AS40, le vieillissement ne peut entraîner qu'un phénomène de **dissolution – reprécipitation** [CHERTOV et al., 1966 ; BRINKER et al., 1990], sans aucune influence sur les groupements hydroxyles. Chertov et al. ont ainsi montré que malgré un vieillissement hydrothermique, le taux de groupements hydroxyles reste constant à l'intérieur de la phase solide (environ trois –OH pour cent atomes de silicium) et à la surface des particules (4,8 à 5,8 –OH/nm²).

Au cours du traitement des préformes, pour les dépôts de silice, deux sol-gel aqueux **Ludox[®]AS40** se différenciant par leur temps de vieillissement, ont été utilisés. Cependant, le résultat ne varie pas pour autant : le dépôt est toujours homogène et la taille des particules reste la même. Ceci met en évidence la bonne stabilité de cette suspension colloïdale.

Le vieillissement des sol-gel polymériques utilisés n'a pas été étudié. Mais, étant donné ses conséquences sur le réseau moléculaire, il pourrait avoir un effet sur le dépôt d'oxyde en surface des fibres traitées.

La qualité des dépôts obtenus par voie liquide peut être **contrôlée** plus facilement :

- en choisissant une suspension colloïdale contenant un **oxyde**,
- en adaptant la **structure moléculaire** des sol-gel polymériques aux propriétés surfaciques du substrat et il ne faut pas perdre de vue qu'elle évolue avec le temps.

Par contre, le dépôt de silice à partir de Ludox[®]AS40 est insensible au **vieillissement** du sol-gel.

2. Les mécanismes de carboréduction

L'état de surface des fibres ayant subi un traitement haute température après dépôt d'oxyde, change en **fonction du système** : il dépend de la nature de l'oxyde, de la taille de la préforme, du confinement, de la source de carbone... Ce qui évolue surtout, c'est l'**homogénéité** (répartition, taille des particules synthétisées, consommation de la surface carbonée) et la **densité surfacique** des particules.

Des hypothèses ont été formulées pour expliquer pourquoi il existe une telle différence entre la carboréduction de la silice et des autres oxydes, TiO_2 et ZrO_2 , et pourquoi la présence d'une source de carbone autre que les fibres modifie le résultat.

Pour une lecture plus facile, vous trouverez en annexe un aide-mémoire récapitulant les réactions impliquées dans les mécanismes proposés.

2.1. Carboréduction de SiO_2

Lorsqu'elle a lieu sur des fibres au sein d'une préforme, la carboréduction de la silice provoque à leur surface à la fois l'apparition de **grains** de SiC (ou de carbone), de même taille, distribués de façon ponctuelle, et l'augmentation continue de la **rugosité** (Fig. II.2-12, -14 et -17)

Une telle homogénéité ne peut être obtenue que si la majorité des réactions se fait par voie **gazeuse**.

• Mécanismes de base

Il est communément accepté que la réduction carbothermique de SiO_2 (1) se décompose en deux réactions successives, (2) et (3), avec passage par un intermédiaire gazeux, le monoxyde de silicium ($\text{SiO}_{(g)}$) :



Selon de nombreux auteurs, ce mécanisme régit la synthèse de SiC que ce soit à partir de mélanges de poudres [BIERNACKI et al. 1989 ; FILSINGER et al., 1990 ; GUICHELARR, 1997] ou d'autres systèmes. Certains de ces systèmes présentent un excès de carbone ou de silice, et parfois un contact moins intime des deux espèces. Des études portent notamment sur des particules de carbone confinées dans un gel de silice [VIX-GUTERL et al., 1999] ou sur des fibres de carbone couvertes d'une quantité importante de silice [ALIX, 1999 ; VIX-GUTERL et al., 1997, 2003 et 2004 ; LEE, 2004].

Si l'on suppose que les réactions (2) et (3) s'appliquent dans le cas des préformes étudiées, une partie du carbone devrait être consommée directement par la silice. Cette consommation devrait donc être homogène, puisque la silice est répartie régulièrement en surface des fibres. $\text{SiO}_{(g)}$ formé alors, réagirait ensuite avec le carbone dans une réaction solide – gaz.

Deux mécanismes sont envisageables :

♣ Soit cette réaction est **diffuse**, non localisée. Dans ce cas, il y aurait augmentation homogène de la rugosité des fibres et aussi formation d'un dépôt homogène de SiC en surface. Mais un tel dépôt n'est pas observé : ce sont des grains qui se forment, dont le nombre augmente avec la quantité de silice initialement déposée.

♠ Soit la réaction a lieu préférentiellement sur des **sites de nucléation** [BANSAL et al., 1970 ; MAGNE et al., 1973]. Les molécules de $\text{SiO}_{(g)}$ viendraient s'y fixer pour faire croître les cristaux de carbure jusqu'à leur taille finale qui serait liée à la température maximale du traitement [WEIMER et al., 1993]. Le nombre de sites activés dépendrait de la concentration du système en $\text{SiO}_{(g)}$. Mais, puisqu'il s'agirait toujours d'une réaction solide – gaz, la majorité du carbone serait consommé au niveau de ces sites actifs, donc il y aurait apparition de trous. Or, ce n'est pas le cas.

La théorie des sites de nucléation reste donc tout à fait plausible, à condition de considérer que la croissance des grains est régie par une **réaction gaz – gaz**.

Or, le **monoxyde de carbone**, $\text{CO}_{(g)}$, peut être impliqué dans la carboréduction de la silice, que le système soit confiné [VIX-GUTERL et al., 1999] ou non [WEIMER, 1997 ; BIERNACKI et al., 1989]. Weimer et al. considèrent ainsi que $\text{SiO}_{(g)}$ ne peut être produit uniquement par la réaction solide – solide (2), les points de contact entre silice et carbone n'étant pas suffisamment nombreux [WEIMER et al., 1993]. La majorité de ce gaz serait alors obtenu via la réaction (4) qui met en jeu le monoxyde de carbone :



$\text{CO}_{2(g)}$ formé réagirait alors avec le carbone et régènerait ainsi $\text{CO}_{(g)}$ alimentant la réaction (4), selon la réaction de Boudouard (5) :



En quantifiant le $\text{CO}_{(g)}$ et le $\text{CO}_{2(g)}$ produits au cours du traitement thermique par spectroscopie infra-rouge, Gruner et al. ont pu vérifier l'hypothèse selon laquelle la réaction (4) produit la majorité du $\text{SiO}_{(g)}$ [GRUNER et al., 2000]. En effet, dans les conditions de leur étude, le premier pic qui apparaît vers 600°C correspond à du $\text{CO}_{2(g)}$ et non du $\text{CO}_{(g)}$. En outre, la présence d'un pic conséquent de $\text{CO}_{(g)}$ entre 1200 et 1600°C confirme que la synthèse de SiC est obtenue par la réaction solide – gaz (3).

Or, dans un **système fermé**, $\text{CO}_{(g)}$ ne peut être évacué. Vix-Guterl et al. ont montré que, en conditions statiques, du fait de cette accumulation, $\text{SiO}_{(g)}$ avait tendance à réagir avec $\text{CO}_{(g)}$ (6), plutôt qu'avec le carbone [VIX-GUTERL et al., 1999] :



$\text{CO}_{(g)}$ est là encore régénéré par la réaction de Boudouard (5).

Dans une préforme, les fibres sont très **confinées**, puisqu'elles ne sont distantes que de $6 \mu\text{m}$ en moyenne. Il est donc fort probable que la réaction (6) puisse avoir lieu. En plus, avant que le système n'atteigne 900°C environ, une quantité importante de $\text{CO}_{(g)}$ s'échappe des fibres elles-mêmes, par désorption des complexes oxygénés présents en surface [MARCHON et al., 1980 ; VIX-GUTERL et al., 2004].

En définitive, le **mécanisme de carboréduction** proposé pour le système (SiO_2 – préforme) est le suivant (Fig. II.3-1) :

Les grains de SiC croîtraient via la réaction gaz – gaz (6), ce qui expliquerait l'absence de trous dans les fibres. La croissance serait bien initiée au niveau de sites actifs. $\text{SiO}_{(g)}$ serait produit par les réactions solide – solide (2) et solide – gaz (4). La principale consommation du carbone des fibres aurait lieu pendant la régénération de $\text{CO}_{(g)}$ (5). Comme cette réaction implique une espèce gazeuse, $\text{CO}_{2(g)}$, elle peut tout à fait entraîner une augmentation homogène de la rugosité de surface.

L'étude cinétique n'a pu être réalisée, mais elle aurait sans doute convergé vers un modèle autre que celui des sphères contractantes (Cf. Chap. I, Part. 3, §2.2.). C'est un modèle couramment accepté pour la carboréduction de la silice [WEIMER, 1997]. Or, il implique que la croissance des cristaux se fasse via une réaction solide – gaz.

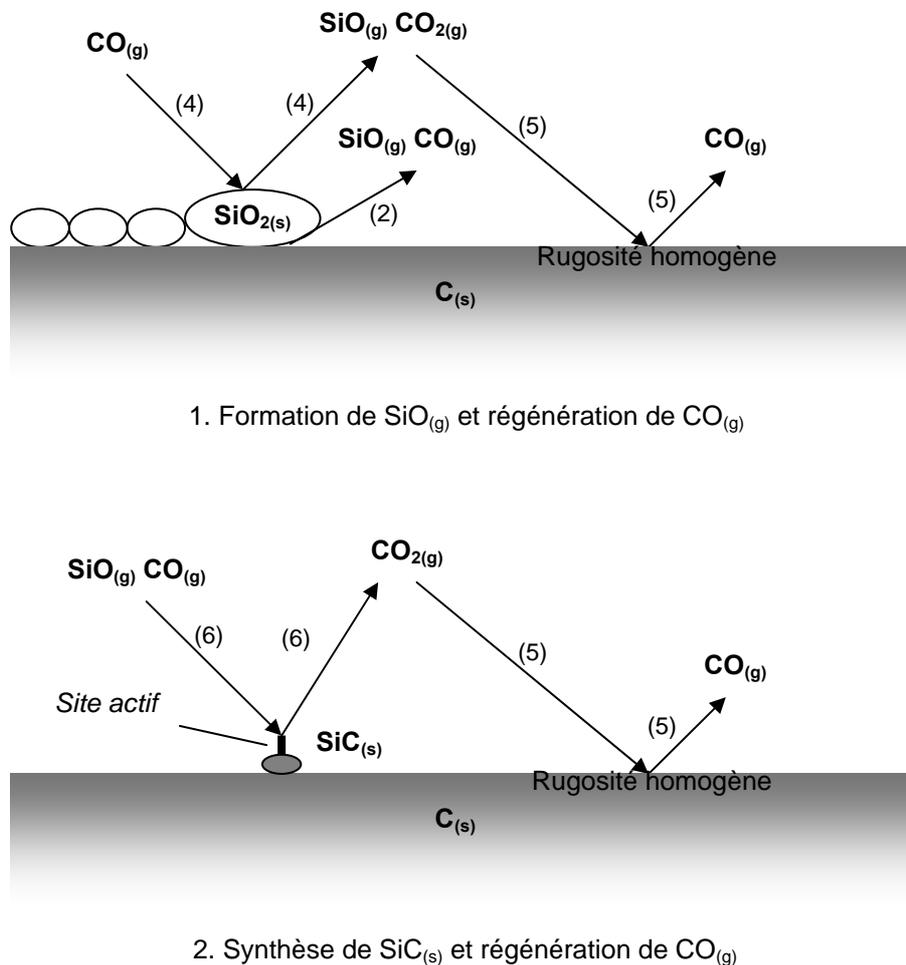


Fig. II.3-1 : Mécanisme proposé pour la carboréduction de la silice sur les fibres de la préforme carbonée – synthèse des grains de SiC et apparition de la rugosité

• *Impact du confinement forcé*

Certaines préformes ont été traitées thermiquement entourées de feutres de carbone pour limiter la pollution du four (cas de PAL998 et PAL1007). La structure des préformes implique un confinement des fibres, qualifié de naturel par opposition au **confinement forcé** généré par ces feutres.

Nous avons démontré que le confinement naturel a un impact sur le mécanisme de carboréduction de la silice, en favorisant l'**implication de CO_(g)**. Le confinement forcé qui entraîne un résultat différent, va confirmer cette explication. En effet, plus l'espace est confiné, plus l'évacuation des gaz produits est limitée.

Selon le mécanisme proposé pour les systèmes (SiO₂ – préforme) (**Fig. II.3-1**), CO_(g) est produit en excès. En effet, la réaction de Boudouard (5) fournit deux fois plus de CO_(g) qu'il n'en faut pour la carboréduction. Ainsi, en empêchant l'excédent de s'échapper, le **confinement forcé** pourrait équilibrer cette réaction. Cela aurait pour conséquence de réduire la consommation de carbone sans inhiber la formation de SiC, ce qui expliquerait que les fibres concernées soient **moins rugueuses**.

En outre, pour les préformes confinées, la **nature des grains** synthétisés varie en fonction du profil thermique :

- **SiC** sur les fibres PAL998 traitées sans palier,
- **carbone** sur les fibres PAL1007 traitées avec palier.

En fait, à 1600°C, la carboréduction de la silice est très rapide. SiC est synthétisé en quelques secondes [WEIMER, 1997]. D'ailleurs, au cours d'un traitement thermique avec une montée en température à 240°C/min, la carboréduction s'achève avant d'atteindre les 1600°C [GRUNER et al., 2000]. Cette vitesse est dix fois supérieure à celle appliquée aux préformes de l'étude. Il est donc très probable que le palier ne soit pas utile à la formation des grains de carbure. Par contre, s'il est tout de même maintenu, le confinement forcé pourrait provoquer la transformation du SiC initialement formé, en carbone. En effet, l'excès de CO_(g) formé pourrait entraîner une diminution conséquente de la pression partielle en O_{2(g)}. Le carbure pourrait alors se retrouver dans des conditions d'**oxydation active** (Cf. Annexe A.5.) [SCHNEIDER, 1995] : la couche de silice protectrice ne se forme pas et le SiC devient plus sensible à l'oxydation que le carbone (7).



Contrairement aux autres gaz alors présents dans le système, SiO_(g) n'est pas stable. Il va chercher à s'échapper pour venir se condenser sur les parties froides du four. Il se décompose alors en SiO₂ et Si, espèces solides à l'origine d'un dépôt blanchâtre effectivement observé après le traitement thermique.

Ainsi, comme SiO_(g) est éliminé, la réaction (7), si elle a lieu, ne parvient pas à s'équilibrer et tout le carbure finit par se transformer en carbone.

• *Conséquence sur la tenue mécanique des fibres*

La **contrainte à rupture** des fibres baisse quand le taux de silice initial augmente, puis se stabilise (**Fig. II.2-13**). Cette variation peut s'expliquer soit par la présence des grains de carbure, soit par l'augmentation de la rugosité.

Or, les **grains** n'évoluent pas en accord avec les propriétés mécaniques des fibres. En effet, lorsque la quantité de silice déposée est plus grande, leur **nombre** augmente toujours, leur taille restant la même. Il ne se stabilise pas, contrairement à la contrainte à rupture. Les grains ne seraient donc pas à l'origine de la rupture prématurée des fibres, bien qu'ancrés. En outre, dans les systèmes contenant du saccharose, l'**aspect** des grains de carbure formés varie et pourtant, la résistance mécanique reste la même (Fig. II.2-17).

Par contre, plus le taux de silice initial est élevé, plus la quantité de carbone consommée est importante. Or, elle est à l'origine de la **rugosité** de surface. Celle-ci pourrait donc augmenter progressivement jusqu'à une valeur seuil pour laquelle la taille des défauts générés se stabiliserait. Au delà de cette valeur, la consommation de carbone se ferait en maintenant une rugosité **constante**, tout en diminuant le diamètre des fibres.

L'évolution du module de Weibull va dans ce sens : élevé quand le taux de silice initial est faible, il finit par se stabiliser en accord avec la contrainte à rupture. Ainsi, la nature des défauts critique évolue seulement quand le taux de carbone consommé est faible. Ensuite, la rupture est toujours provoquée par un même type de défauts, ce qui confirme la notion de seuil.

En plus, le cas des fibres PAL998 appuie cette hypothèse : ces fibres présentent des grains de SiC, mais sont peu rugueuses. Or, leur contrainte à rupture est beaucoup plus proche de celle des fibres de référence (Fig. II.2-25) que de celle des fibres SiO₂-[1,2] SPS (Fig. II.2-12).

2.2. Carboréduction de TiO₂ et ZrO₂

Contrairement à la silice, la carboréduction des oxydes de Ti et de Zr au sein d'une préforme génère à la surface des fibres, des **plaques** de carbure grossières, réparties de façon irrégulière, ainsi que des **trous** (Fig. II.2-19) et ceci, malgré un dépôt initial de précurseur particulièrement régulier (Fig. II.2-11).

Or, pour ces oxydes, la transformation en carbure passe par un ensemble de sous-oxydes ou d'oxycarbures **solides** [WEIMER, 1997 ; BERGER et al., 1999].

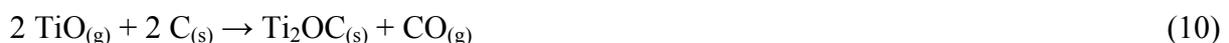
• Mécanismes courants

Les auteurs qui ont travaillé sur la carboréduction de systèmes à base de poudres, ont pu démontrer les mécanismes suivants.

Au cours du traitement thermique, **TiO₂** commence par se réduire rapidement en plusieurs sous-oxydes dont la nature dépend fortement de la température et de la pression partielle en CO_(g) [TRISTANT et al., 1993 (2)]. Entre 1000 et 1100°C, il y a ainsi formation de Ti₃O_{5(s)} (8) :



La réduction de ce sous-oxyde donne du monoxyde de Ti gazeux, TiO_(g), (9) qui se transforme ensuite en l'oxycarbure Ti₂OC_(s), soit en consommant le carbone solide (10), soit en impliquant CO_(g) (11) [TRISTANT et al., 1993 (1)] :



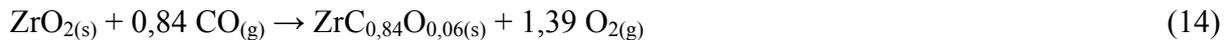
Pour finir, l'oxycarbure $Ti_2OC_{(s)}$ se transforme en TiC par réaction avec $CO_{(g)}$ (12) [DENOIRJEAN-DERIU et al., 1996] :



Mise à part la réaction (10), toutes les étapes de transformation de TiO_2 génèrent de l'**oxygène**. Aux températures où il est produit, ce gaz est très réactif. Il consomme du carbone pour donner $CO_{(g)}$ (13) [TRISTANT et al., 1993 (1) ; DENOIRJEAN-DERIU et al., 1996] :



Dans le cas de **ZrO₂**, la carboréduction est initiée par la formation de $ZrC_{0,84}O_{0,06(s)}$. Cet oxycarbure se forme au cours d'une réaction solide – gaz (14) impliquant $CO_{(g)}$ [MAITRE et al., 1997] (**Fig. II.3-2**) :



L'oxygène est là encore éliminé par oxydation du carbone (13). L'oxycarbure se transforme ensuite en ZrC, d'après l'évolution du paramètre de maille. Par contre, les mécanismes impliqués sont mal connus.

• *Origine de l'état de surface des fibres*

La transformation de TiO_2 en TiC se fait par l'intermédiaire de **TiO gazeux** qui réagit soit avec le carbone solide (10), soit avec $CO_{(g)}$ (11). Or, lors du traitement d'une préforme carbonée, **système confiné**, et par analogie avec les systèmes (SiO_2 – préforme), il est fort probable que $TiO_{(g)}$ réagisse préférentiellement avec $CO_{(g)}$ plutôt qu'avec le carbone. La formation de $Ti_2OC_{(s)}$ se ferait donc via la réaction (11), à partir de sites de nucléation (**Fig. II.3-2**).

Dans ce cas, contrairement à la réaction entre $SiO_{(g)}$ et $CO_{(g)}$ (6), il y a production de **O_{2(g)}** et non de $CO_{2(g)}$.

Toutes les réactions de formation de TiC et ZrC produisent de l'oxygène. Or, c'est le plus réactif des gaz oxydants. De ce fait, il attaque le carbone le plus proche, donc celui situé sous les grains. Même l'oxygène produit par la réaction (11), à partir de deux espèces gazeuses, doit réagir à proximité immédiate des cristaux de $Ti_2OC_{(s)}$.

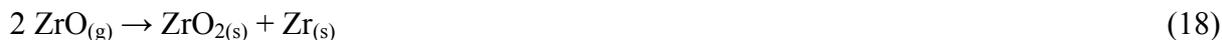
C'est donc l'**oxydation par l'oxygène** qui serait à l'origine des **trous** formés en surface des fibres. Les grains de sous-oxydes ou d'oxycarbures se transformeraient là où ils se trouvent. Ils évolueraient progressivement de la périphérie vers le centre, selon le modèle de la sphère contractante [WEIMER, 1997 ; MAITRE et al., 1997].

Cependant, les mécanismes n'expliquent pas que les fibres présentent une concentration plus **faible** de cristaux que les fibres traitées par Gibot [GIBOT, 2002] et qu'ils se regroupent en **plaques**. En particulier, la réaction de transformation de ZrO_2 (14) devrait donner un résultat homogène, d'autant que le dépôt initial d'oxyde est continu.

En fait, le **confinement des fibres** dans la préforme, en retenant le $CO_{(g)}$, pourrait modifier le dépôt d'oxyde avant sa densification. En effet, lorsque la pression partielle en $CO_{(g)}$ est suffisamment élevée, il peut y avoir **volatilisation de l'oxyde** entre 800 et 1000°C (15 et 16) [GRUNER et al., 2000] :



Comme $\text{SiO}_{(g)}$, $\text{TiO}_{(g)}$ et $\text{ZrO}_{(g)}$ pourraient alors s'échapper et venir se recondenser en parties froides (17 et 18) :



Ce phénomène expliquerait la présence de dépôts d'oxyde sur les parois du four et la faible densité de carbure synthétisé sur les fibres.

Ainsi, la **densification** aurait lieu à partir d'une quantité affaiblie d'oxyde. Or, elle s'accompagne d'une **contraction du réseau** dans le cas de sol-gel polymériques, puisqu'elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels, emprisonnés dans le réseau du gel, et à l'élimination des groupements alkoxydes qui n'auraient pas réagi avec les fonctions de surface des fibres. Cette réduction du volume pourrait favoriser la formation de plaques avant même la carboréduction.

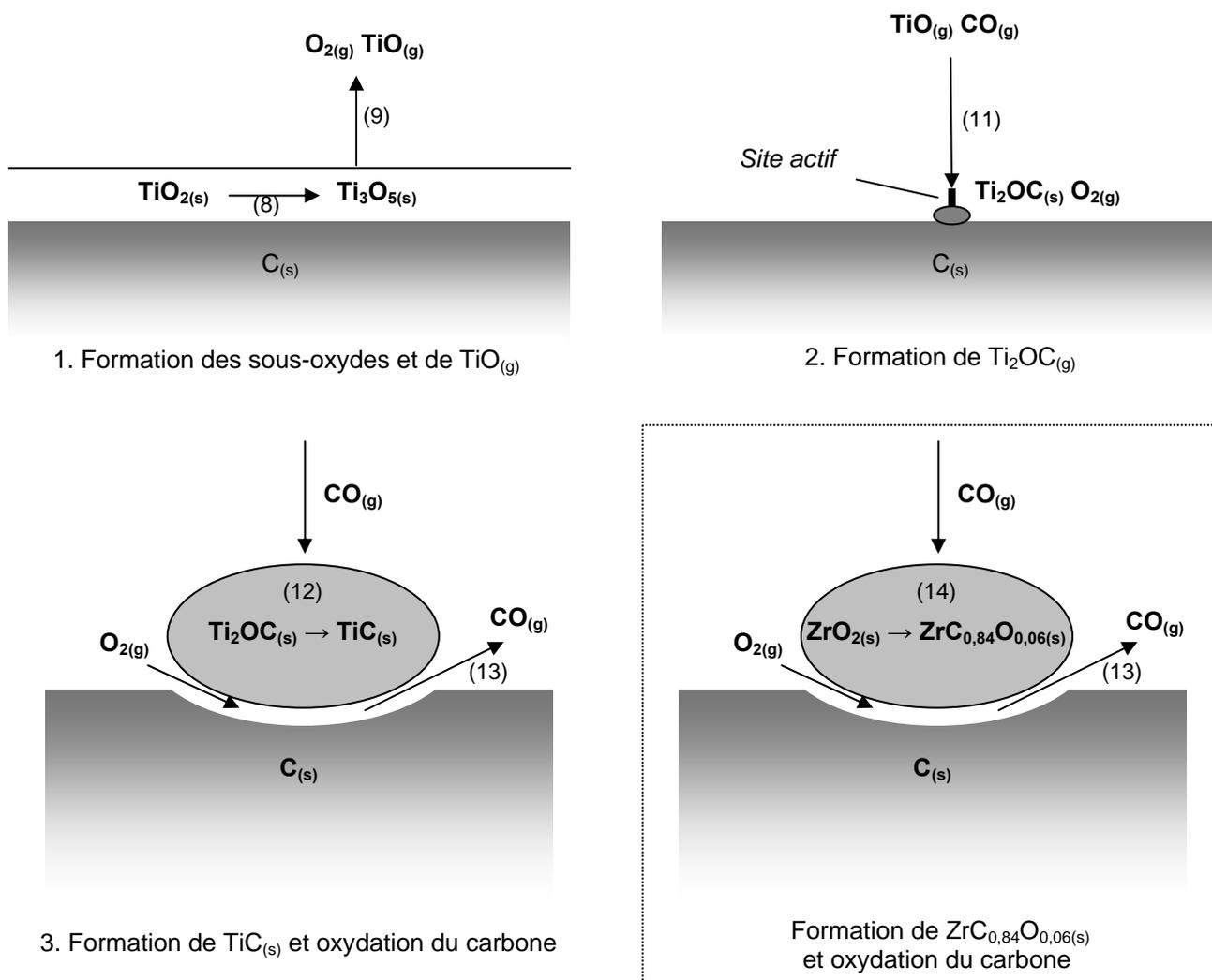


Fig. II.3-2 : Mécanisme proposé pour la carboréduction de TiO_2 et ZrO_2 sur les fibres de la préforme carbonée – synthèse des grains de TiC et $\text{ZrC}_{0,84}\text{O}_{0,06}$ et apparition des trous

Quelle que soit la **nature** de l'oxyde, sa carboréduction est finalement très sensible à l'**environnement gazeux** dont la composition dépend de la **texture** du système traité : plus il est confiné, plus il favorise l'implication du **monoxyde de carbone**.

L'état de surface des fibres diffère en fonction de l'oxyde de départ, à cause des mécanismes de carboréduction :

- la silice donne un résultat homogène (répartition des particules de carbure, rugosité de surface des fibres) car les réactions impliquées mettent principalement en jeu des **espèces gazeuses**, les cristaux de SiC se formant alors à partir de sites de nucléation,
- la transformation de TiO₂ et ZrO₂ libère de l'**oxygène** à l'origine de trous dans les fibres. Pour ces deux oxydes, une partie du dépôt se **volatilise** avant la carboréduction par réaction avec CO_(g), ce qui aboutit à la formation de plaques de carbure.

3. Réactivité du système

Quel que soit l'oxyde, la présence d'une **source de carbone** autre que les fibres, au cours de la carboréduction, **modifie** leur état de surface. Nous verrons qu'en fait, ceci s'explique par l'augmentation de la **réactivité** du système.

Par ailleurs, les différences observées permettent de **confirmer** les hypothèses formulées au sujet des mécanismes de carboréduction des systèmes (oxyde – préforme).

3.1. Systèmes (SiO₂ – saccharose – préforme)

La présence de saccharose peut avoir une influence sur la carboréduction de la silice, mais uniquement lors du traitement d'**échantillons** de préforme (Fig. II. 2-17 et -18). Là encore, tout semble lié à l'**environnement gazeux**.

• *Mécanismes*

Dans le cas des échantillons, l'état de surface diffère selon que le saccharose est mélangé à la solution d'imprégnation avant trempage de la préforme ou déposé sur les fibres avant l'oxyde.

Quand elles sont intimement mélangées au saccharose dans la suspension, les particules de SiO₂ se déposent sur les fibres entourées d'un film riche en carbone. Or, au cours de la carboréduction, plus le contact entre les réactants est fort, meilleure est la **réactivité du système** [WEIMER, 1997 ; MAITRE et al., 2000]. De ce fait, chaque particule de silice déposée pourrait agir comme un **petit réacteur indépendant**.

La formation de SiO_(g) débiterait alors par la consommation du carbone entourant les particules de silice, selon la réaction (2). Il y aurait, de ce fait, concentration de SiO_(g) et de CO_(g) à l'interface, ce qui provoquerait la réaction (6) génératrice de SiC. La transformation serait si rapide que le processus de nucléation serait favorisé au dépend du mécanisme de croissance, multipliant ainsi le nombre de grains de carbure.

Par contre, quand le saccharose est déposé avant la silice, sa pyrolyse laisse un **film riche en carbone** entre les fibres et les particules de SiO_2 (Fig. II.3-3).

Pour un tel système, la transformation de la silice en $\text{SiO}_{(g)}$ pourrait se faire par réaction avec le carbone (2) ou avec $\text{CO}_{(g)}$ (4). Ensuite, lorsque $\text{SiO}_{(g)}$ commencerait à réagir avec $\text{CO}_{(g)}$ (6) pour donner SiC , la nucléation des cristaux se ferait dans des **zones privilégiées**. Il s'agirait soit des endroits où le carbone issu du saccharose s'est déposé, soit au contraire de la surface vierge des fibres ; une analyse par microscopie électronique en transmission serait nécessaire pour le savoir. Cette localisation des sites actifs expliquerait le regroupement des grains. Ensuite, par rapport au système précédent, la réactivité plus faible permettrait une phase de croissance, ce qui résulterait en des cristaux de carbure plus gros.

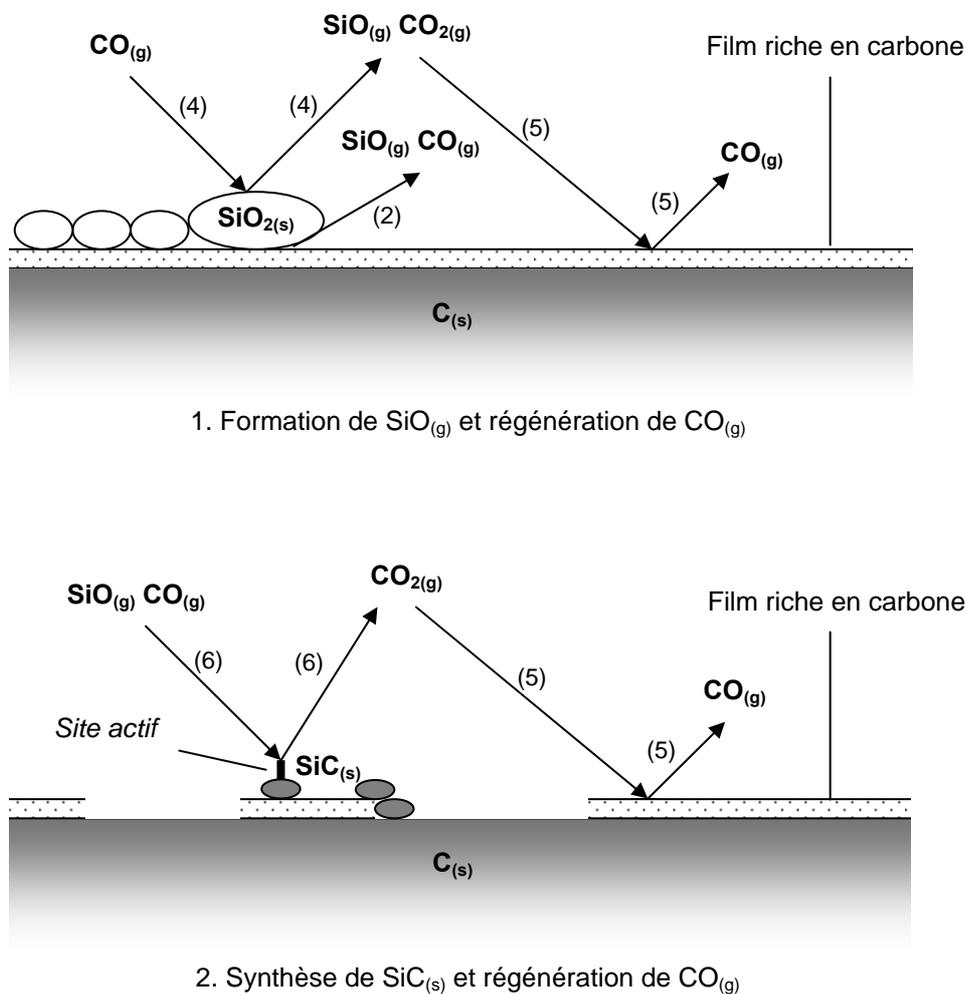


Fig. II.3-3 : Mécanisme proposé pour la carboréduction de la silice sur les fibres de la préforme carbonée en présence de carbone issu de la pyrolyse de saccharose – cas où la nucléation se ferait préférentiellement sur les zones riches en carbone

• *Conséquence du confinement*

La présence de saccharose dans la solution d'imprégnation n'a d'effet que lors du traitement d'échantillons de préforme. A partir d'un disque, le résultat revient à celui d'un système (SiO_2 – préforme) (cas du PAL1150).

L'état de surface des fibres issues de l'échantillon et du disque peut diverger soit au moment de la **carboréduction**, soit avant, pendant la **pyrolyse** du saccharose. De toute évidence, les particules de SiO_2 enrobées de carbone n'ont pas joué leur rôle de petits réacteurs indépendants. Si le carbone issu du saccharose intervenait tout de même dans la transformation de l'oxyde, les fibres du disque devraient présenter des groupements de particules. Mais, ce n'est pas le cas.

En fait, il se pourrait que ce carbone très réactif ait été éliminé par l'**action oxydante** de certains gaz formés au cours de la pyrolyse du saccharose (notamment H_2O) et qui seraient restés emprisonnés dans la préforme volumineuse.

3.2. Systèmes (TiO_2 ou ZrO_2 – saccharose ou méthyl-cellulose – préforme)

Quelle que soit la taille de la préforme traitée, la présence d'une autre source de carbone que les fibres a deux effets majeurs sur leur état de surface (Fig. II.2-21 et -22) :

- **peu de trous** sont observés, voire aucun,
- une **couche continue** s'est formée.

Ceci peut s'expliquer en partie par une **forte réactivité** du système.

En outre, les systèmes (ZrO_2 – saccharose ou méthyl-cellulose – préforme) ne donnent pas le carbure ZrC attendu, ou bien il est produit en très faible quantité : le film présent en surface des fibres est en réalité constitué majoritairement d'une phase continue d'oxyde. Quant aux systèmes à base de TiO_2 , ils génèrent du $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ en raison de la présence d'azote dans le four.

• *Etat de surface*

Le contact très intime entre les oxydes et le carbone issu des molécules (saccharose ou méthyl-cellulose) rend le système beaucoup **plus réactif**. La réaction aurait donc lieu préférentiellement avec le carbone issu de la source complémentaire, ce qui expliquerait l'absence de trous dans les fibres.

L'importante densité surfacique de particules est peut-être liée à la mise sous vide du système pendant le palier destiné à la pyrolyse du saccharose (Fig. II.1-11). En effet, cette opération élimine les gaz issus de la pyrolyse, mais aussi les molécules qui sont chimisorbées à la surface des fibres et notamment les molécules de $\text{CO}_{(g)}$. Or, en l'absence de $\text{CO}_{(g)}$, il ne peut y avoir **volatilisation des oxydes** aux basses températures.

• *Absence de carboréduction*

La phase oxyde observée après traitement thermique des systèmes (ZrO_2 – saccharose ou méthyl-cellulose – préforme) indique que, dans ce cas, la carboréduction **n'a pas eu lieu** ou très peu.

Ce résultat pourrait là encore s'expliquer par l'**élimination de CO_(g)** pendant la mise sous vide. En effet, la présence de ce gaz est **indispensable** à la formation de l'oxycarbure selon la réaction (14).

Les systèmes (TiO₂ – saccharose ou méthyl-cellulose – préforme) ont été traités dans les mêmes conditions et pourtant la transformation a été totale. En effet, dans ce cas, la réduction de l'oxyde (8 et 9) qui précède la carboréduction, produit de l'**oxygène**. L'oxydation du carbone par ce gaz (13) va alors permettre de combler le manque de CO_(g). Les réactions qui suivent (11 et 12), peuvent donc se faire.

Pour que la carboréduction de ZrO₂ puisse avoir lieu malgré la mise sous vide, nécessaire pour éliminer les gaz oxydants, il faudrait injecter du **CO_{2(g)}** dans le système de façon contrôlée. En effet, il pourrait donner le CO_(g) nécessaire, en provoquant une attaque homogène des fibres.

En augmentant la **réactivité** du système par la présence d'une source de carbone, on confirme que :

- la synthèse de SiC est en partie régie par la **pression en CO_(g)** et se fait au niveau de **sites actifs**,
- TiO₂ et ZrO₂ ont tendance à se **volatiliser** avant la carboréduction.

En outre, la pyrolyse du saccharose ou du méthyl-cellulose génère des **gaz oxydants** qui vont éliminer le carbone formé. Il est donc nécessaire de les extraire du système. Cependant, l'élimination de **CO_(g)** inhibe la carboréduction de ZrO₂.

Conclusion partielle

D'abord, il a été mis en évidence que si les **particules d'oxydes** donnent des dépôts de qualité sur les fibres, à partir des suspensions colloïdales, c'est parce qu'elles sont naturellement chargées dès leur mise en suspension, donc facilement stabilisées.

Ensuite, le travail d'interprétation a surtout concerné les résultats de la carboréduction. Il a ainsi été montré qu'elle est très sensible à l'**environnement gazeux** qui peut être perturbé par le système. En effet, la **structure fibreuse** a tendance à retenir les gaz produits. Les équilibres sont alors modifiés. Les réactions impliquant les espèces gazeuses sont favorisées.

La participation du **monoxyde de carbone**, en particulier, a pour conséquence d'améliorer l'**homogénéité** de l'état de surface des fibres, dans le cas de SiO₂, et d'éliminer une partie des oxydes, pour les systèmes à base de TiO₂ et ZrO₂.

L'**oxygène** n'intervient que dans la transformation de ces deux derniers oxydes. Il est responsable de l'apparition des **trous** dans les fibres.

Quant à l'origine du carbone consommé, elle a son importance car la **réactivité** du système est fortement liée à l'intimité du contact entre oxydant et réducteur. Ainsi, le carbone issu de la pyrolyse du saccharose ou du méthyl-cellulose est **consommé préférentiellement** au carbone des fibres. La réactivité est telle que la carboréduction impliquant ce carbone peut

modifier les mécanismes de carboréduction et ainsi, l'état de surface des fibres. Ceci a pu être vérifié uniquement pour les systèmes contenant de la silice.

Il a été montré en parallèle que les **gaz oxydants** produits au cours de la pyrolyse pouvaient annuler les bénéfices de l'apport d'une source de carbone autre que les fibres. Or, l'application d'un vide au cours du traitement, destiné à les éliminer, est si efficace qu'il extrait pratiquement tout le **monoxyde de carbone**. Sur les systèmes à base de TiO_2 et ZrO_2 , ceci a une conséquence positive : les oxydes ne se volatilisent plus, et une conséquence négative : sans $\text{CO}_{(g)}$, ZrO_2 ne peut pas se transformer en carbure, contrairement à TiO_2 .

Ainsi, pour améliorer l'état de surface obtenu, il est difficile de modifier les **mécanismes de carboréduction**. Par contre, il faudrait parvenir à :

- contrôler l'**environnement gazeux**, par mise sous vide et injection de gaz dans le four,
- adapter la **composition de la solution d'imprégnation**, tout en continuant à y ajouter un précurseur moléculaire de carbone. En effet, en modifiant la structure du réseau de gel, il doit être possible de contrôler la densité du dépôt d'oxyde, autrement dit l'épaisseur du film mince, et donc la quantité de carbure synthétisée. L'un des paramètres influents est le taux d'hydrolyse (Cf. [Annexe A.3.](#)). Il a été modulé au cours de cette étude, mais l'ajout d'une source de carbone moléculaire limite la variation car elle nécessite une certaine quantité d'eau pour se dissoudre.

Chapitre II

CONCLUSION

L'objectif initial de l'étude d'élaboration consistait à obtenir des **composites C/C** ayant des interfaces fibre/matrice de **microstructure variée**. Elles ne devaient se distinguer que par un nombre **limité** de paramètres, de façon à pouvoir interpréter les différences de comportement entre les matériaux.

Pour cela, il fallait obtenir un état de surface parfaitement **homogène**, à l'échelle des fibres et de la préforme, en jouant sur la **nature** des particules, leur **liaison** avec les fibres et/ou la **rugosité** des fibres elles-mêmes.

A l'issue de cette étude, à partir de **disques de préforme**, il est possible :

- ◆ de **déposer** sur les fibres, de façon homogène, des particules de **SiC**, **SiO₂**, **ZrO₂** et **C_a**, sans liaison chimique avec les fibres (Cf. Annexe A.6.).
- ◆ de **synthétiser** des particules de **SiC** ou de **carbone** liées aux fibres (Cf. Chap. III, Part. 3, §2.1.) et d'augmenter uniformément la **rugosité** de surface. Mais, la modification de ces deux paramètres est indissociable.
- ◆ d'obtenir des **films denses** de **TiC_{0,3}N_{0,7}** et **ZrO₂** à la surface des fibres, dont la dégradation est limitée.

Finalement, pour chacun des dix composites issus de cette étude, l'état de surface est bien **homogène** à l'échelle de la **fibre** : taille et distribution des particules, rugosité du carbone. En plus, à l'échelle de la **préforme**, seul le matériau PAS1312 ne présente pas une bonne uniformité. Par ailleurs, à part pour PAT11316 et PAZ1317, les fibres de tous les composites élaborés présentent finalement une **densité surfacique** et une **taille** de particules équivalentes. Ces deux paramètres ont donc pu être maintenus constants.

Outre l'élaboration des composites, cette étude a permis de déterminer les **mécanismes de carboréduction** propres aux systèmes considérés : oxyde (– molécules source de carbone) – préforme. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence :

- l'importance de l'**environnement gazeux** et l'impact du **confinement des fibres**, qui favorise les réactions par voie gazeuse et en particulier, l'implication du **monoxyde de carbone**,
- l'influence de la **source de carbone** sur la **réactivité** du système, et finalement sur la **morphologie** des fibres.

Les résultats dépendent donc de nombreux paramètres, qui interagissent. De ce fait, pour les reproduire, il est essentiel de travailler dans les mêmes **conditions de traitement thermique**,

autant que faire se peut : taille des préformes, confinement, four, profil thermique, composition de l'atmosphère.

Pour la carboréduction de **SiO₂**, les réactions impliquées combinées au confinement des fibres favorisent l'obtention d'un état de surface **homogène**, par intervention du **monoxyde de carbone**.

Par contre, dans les systèmes à base de **TiO₂** et **ZrO₂**, la transformation s'accompagne d'une production d'**oxygène** à l'origine de **trous** dans les fibres. Au début du traitement thermique, le **monoxyde de carbone** provoque en outre l'élimination d'une partie de l'oxyde par **volatilisation**.

Par ailleurs, que l'oxyde soit SiO₂, TiO₂ ou ZrO₂, la présence de **carbone** plus réactif que celui des fibres a un effet sur l'état de surface final. Cependant, s'il est introduit dans le système par l'intermédiaire de molécules organiques (saccharose, méthyl-cellulose), leur pyrolyse génère des **gaz oxydants** qui consomment préférentiellement ce carbone réactif. L'élimination de ces gaz est donc nécessaire. Elle entraîne notamment la disparition du **monoxyde de carbone**, ce qui a des conséquences : la volatilisation de l'oxyde est évitée – le dépôt sur les fibres est donc beaucoup plus dense – mais la transformation de ZrO₂ est très limitée.

Ainsi, cette étude de modification de l'état de surface des fibres a notamment permis de déterminer les **mécanismes** impliqués dans la carboréduction des oxydes au sein d'une préforme. Cette démarche de **compréhension** était nécessaire pour maîtriser les procédés. Les conclusions auxquelles nous sommes parvenues, laissent présager des **améliorations possibles** pour les résultats obtenus lors des tentatives de carboréduction des oxydes de Ti et de Zr.

Outre son aspect **exploratoire**, l'étude menée a abouti à **neuf états de surface** différents qui ont permis d'obtenir **dix composites à interface modulée**. Pour chacun, **six disques** de préforme ont été densifiés, destinés à la caractérisation des matériaux, notamment à l'évaluation des propriétés **microstructurales** et **mécaniques**.

Chapitre III

**RELATION ENTRE MICROSTRUCTURE ET
COMPORTEMENT DES COMPOSITES C/C**

Chapitre III

INTRODUCTION

Les **composites C/C** constitués de renfort en fibres ex-PAN densifiés par voie gazeuse sont généralement dotés de **liaisons interfaciales faibles** [SAVAGE, 1993]. Ceci ne les empêche pas de posséder, entre autres qualités, des propriétés thermiques et mécaniques appréciées notamment parce qu'elles sont conservées à très hautes températures.

Pour les **composites à matrice rigide**, il a été clairement établi que le comportement mécanique du matériau dépend de la force de la liaison fibre/matrice :

- une liaison faible donne un composite tenace par un mécanisme de **décohésion/frottement** à l'interface,
- une liaison modérée aboutit à un composite plus tenace et plus résistant, grâce à un processus de **multifissuration matricielle**,
- et une liaison forte entraîne une rupture **fragile**, en rendant impossible le transfert des efforts.

A l'échelle des interfaces, la **microstructure** joue un rôle important dans leur mécanisme d'**endommagement**. La rugosité des fibres, en particulier, contrarie le glissement des fibres dans leur gaine matricielle en créant un ancrage mécanique.

Qu'en est-il pour les composites à matrice souple, et notamment des C/C ?

Dans un premier temps, il a été nécessaire de vérifier que les modifications de surface apportées aux fibres de carbone (augmentation de rugosité, dépôt ou synthèse de particules) ont donné, au sein des composites, des **interfaces fibre/matrice modulées**.

Pour cela, la **force de la liaison** a été évaluée, à l'aide d'une approche développée spécialement pour les composites C/C. Elle repose sur des essais d'indentation sur fibres (**push-out** ou **push-in**) pour mesurer la contrainte de cisaillement interfacial et de **traction** réalisés à partir de barreaux $[90/30/-30]_n$ pour déterminer la force nécessaire au décollement.

Ensuite, la **microstructure** des interfaces a été étudiée par microscopie électronique en transmission (MET), de façon à pouvoir établir les mécanismes d'endommagement des liaisons fibre/matrice. Les analyses MET ont permis de visualiser l'**interaction** entre fibre et matrice, mais aussi de vérifier si la surface des fibres a évolué pendant les étapes d'élaboration qui ont suivi le traitement des préformes.

En parallèle, une étude sur les propriétés macroscopiques des matériaux élaborés a été réalisée. Elle concerne principalement leur **comportement mécanique**, en traction et en compression. Leur densité et leur diffusivité thermique ont également été mesurées.

Il s'est avéré que les propriétés micro- et macroscopiques varient fortement d'un composite à l'autre.

Ainsi, l'étude **multi-échelle** réalisée a permis, par comparaison, de mettre en évidence une forte **dépendance** entre la microstructure des interfaces, leurs propriétés mécaniques et le comportement macroscopique des composites C/C.

Ce chapitre porte donc sur l'étude des composites élaborés. Une première partie décrit l'aspect expérimental et méthodologique. Une deuxième donne les résultats des essais et des observations. Enfin, une troisième compare les propriétés d'un matériau à l'autre et d'une échelle à l'autre, pour aboutir à une relation générale.

Chapitre III - Partie 1

METHODOLOGIE

Afin de pouvoir comparer les propriétés entre composites, un protocole de caractérisation a été établi, sur la base de techniques conventionnelles :

- le comportement macroscopique est donné par des essais de **traction** et de **compression**, ainsi que des mesures de **densité** et de **diffusivité thermique**,
- la microstructure interfaciale est analysée par observation au **microscope électronique en transmission**, à partir de coupes transversales de fibres après densification.

Par contre, il n'y avait pas de méthodes pour évaluer la **force de la liaison fibre/matrice** de composites C/C.

En effet, les techniques généralement employées pour les composites à matrice rigide posent des problèmes expérimentaux en raison du faible diamètre des fibres et de la souplesse de la matrice.

Il a donc fallu développer une technique appropriée. Elle a été mise au point sur le composite de référence M370 et prend en compte les deux modes de sollicitation de l'interface : le frottement et le décollement. La contrainte de frottement ou de cisaillement, τ_c , est évaluée à l'aide d'essais d'**indentation sur fibres** et la contrainte de décollement ou d'ouverture, σ_d , par des essais de **traction** sur composites, avec des fibres **orthogonales** à la direction de sollicitation.

Ce chapitre décrit le protocole établi pour caractériser les interfaces et déterminer les propriétés macroscopiques des composites élaborés. Le premier paragraphe présente la caractérisation réalisée au moyen des techniques conventionnelles. Le second est consacré à l'approche développée pour déterminer le comportement mécanique des interfaces fibre/matrice. Cette approche fait partie du protocole, mais comme elle a nécessité une mise au point et une validation avant de pouvoir être appliquée, elle est traitée dans un paragraphe à part.

1. Protocole de caractérisation

La caractérisation macroscopique, ainsi que l'analyse microstructurale des interfaces fibre/matrice, fait appel à des techniques classiques. Elle ne nécessite pas de mise au point particulière.

Afin de pouvoir comparer les résultats, on veillera à conserver les **mêmes conditions** d'un composite à l'autre : taille des éprouvettes, appareil de mesure, paramètres des essais, grossissement pour les observations microscopiques...

1.1. Comportement macroscopique

Dans chaque composite élaboré pour l'étude, sont prélevées des éprouvettes destinées à :

- des essais de **traction** ou de **compression**, pour évaluer le comportement mécanique global,
- des mesures de **densité**, réalisée par pycnométrie hélium, et de **diffusivité thermique**.

A cause de l'hétérogénéité des composites, les propriétés présentent une **dispersion naturelle**, inhérente à la structure du matériau, que l'on dissociera de l'**incertitude** de mesure. Pour les essais mécaniques en particulier, il n'a été possible de tester que trois éprouvettes par matériau. Ceci a seulement permis une estimation de la dispersion, donnée par le calcul de l'**écart type** à partir des populations entières. Sa valeur sera toujours présentée entre parenthèses. Quant à l'incertitude, elle a **deux origines** : les erreurs de mesures de la machine et celles de l'opérateur.

• *Etude mécanique*

Pour tous les essais mécaniques, y compris les tests de traction qui ont servi à déterminer la contrainte en ouverture des interfaces fibre/matrice (Cf. Chap. III, Part. 1, §2.) :

- les dimensions des éprouvettes, qui entrent dans le calcul de la contrainte, sont mesurées au pied à coulisse, avec une précision de 0,5 mm,
- la machine utilisée est une machine électromécanique à traverse mobile (INSTRON 4505),
- pendant les essais, la vitesse de déformation est maintenue constante. La variation de la force est enregistrée en fonction de l'allongement de l'éprouvette. L'émission acoustique est détectée au moyen d'un capteur piezoélectrique fixé dans la zone utile (traction) ou sur le plateau supérieur (compression).

Pour les **essais de traction**, trois **barreaux** de dimensions 8x10x130 mm³ ont été découpés dans le composite, de sorte que des fibres soient orientées à 0, 60 et -60° par rapport à la direction de sollicitation. Des talons en aluminium ont été collés à leurs extrémités pour les maintenir pendant l'essai. Chaque barreau **[0/60/-60]_n** est équipé de deux extensomètres, en vis-à-vis sur les tranches ou sur les faces. On considère la valeur moyenne de la déformation, après avoir vérifié que l'écart entre les valeurs données par les deux extensomètres est faible. La vitesse de déformation est fixée à 0,1 mm/min (0,08%/min), avec cycles de décharge – recharge par pas de 0,1% de déformation.

Des courbes contrainte – déformation (y compris celles obtenues à partir des barreaux [90/30/-30]_n), sont extraits :

- le **module élastique**, E , valeur de la pente à l'origine. On étudie aussi la différence de **rigidité** à l'origine entre les composites à interface modulée et leur référence, à l'aide du rapport E/E_{M370} ou $PAT1047$;
- la contrainte qui correspond au **début de l'endommagement**, $\sigma_{\text{début EA}}$, déterminée à l'aide des premiers événements acoustiques, ainsi que celle qui marque la **fin du domaine élastique**, $\sigma_{\text{fin él.}}$;
- les **propriétés à rupture**, contrainte, σ_r , et déformation, ε_r .

A noter que les résultats des essais de traction menés sur le composite de référence M370 serviront également à valider l'approche développée pour déterminer la contrainte en ouverture des interfaces fibre/matrice (Cf. Chap. III, Part. 1, §2.3.).

Pour les **essais de compression**, les trois éprouvettes sont des **cylindres** de dimensions $\varnothing 12 \times H 23 \text{ mm}^3$, dont les faces sont parallèles aux plis. La compression se fait ainsi dans la direction de l'aiguilletage (**sens Z**). La vitesse de déformation est fixée à 1 mm/min (4,35%/min).

Les courbes contrainte – déformation sont exploitées pour déterminer le module élastique, E , et la contrainte de début d'endommagement, $\sigma_{\text{début EA}}$, comme pour les essais de traction, ainsi que la contrainte et la déformation **maximales**, σ_{max} et ε_{max} . La différence de rigidité à l'origine est là aussi étudiée (E/E_{M370} ou $PAT1047$).

Lors des essais de traction ou de compression, les erreurs induites par la machine sont négligées (l'incertitude sur la force mesurée et sur l'allongement est considérée comme nulle). D'ailleurs, les valeurs relatives en sont affranchies car les conditions opératoires restent toujours identiques.

Les erreurs commises par l'opérateur sont estimées à 0,05 mm pour la mesure des dimensions de l'éprouvette et 2% pour l'évaluation de la pente à l'origine.

• *Etude thermique*

La diffusivité thermique, α , est déterminée à l'aide d'un diffusivimètre automatique. Les mesures sont basées sur la **méthode flash**.

L'éprouvette est une pastille, de 10 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur. Un flux de chaleur est envoyé sur une de ses faces au moyen d'un laser pulsé. Sur la face opposée, on mesure en fonction du temps la variation de température provoquée. Le calcul de α prend alors en compte l'épaisseur de l'échantillon, e , et le temps nécessaire pour que la température atteigne la moitié de sa valeur maximale, $t_{1/2}$:

$$\alpha = \frac{0,139e^2}{t_{1/2}}$$

L'étude de diffusivité thermique est réalisée sur une seule éprouvette par matériau. Elle donne donc une tendance et ne permet pas d'évaluer la dispersion.

A noter que la **densité** est déterminée à partir des échantillons utilisés ensuite pour les mesures de diffusivité thermique.

1.2. Analyse de la microstructure interfaciale

• *Mode opératoire*

Pour une analyse haute-résolution, une expertise MET nécessite de travailler à partir de **lames minces** d'épaisseur la plus faible possible (< 200 nm). Elles sont obtenues en trois étapes.

D'abord, un échantillon est prélevé, préférentiellement dans une région du composite où les fibres sont bien espacées. C'est le cas au bord des **torons**. Ensuite, la lame mince est préparée par polissages successifs, avant de subir un amincissement ionique qui permet de décaper la surface de manière progressive.

Les deux dernières étapes de la préparation sont **déliçates**, et ceci d'autant plus que la liaison entre fibre et matrice est **faible**. De ce fait, l'étude de la microstructure interfaciale n'a pu porter que sur six composites avec une seule lame mince pour chaque. L'appareil utilisé pour l'analyse est de marque Philips (CM30ST, 300 kV, LaB₆).

• *Caractéristiques étudiées*

L'intérêt de l'analyse MET à partir de **coupes transversales** de fibres entourées de matrice est double.

D'abord, elle renseigne sur l'**état de cohésion** de la zone interfaciale, autrement dit sur l'intimité du contact entre fibre et matrice.

Ensuite, elle complète l'étude menée sur l'état de surface des fibres traitées avant densification (Cf. Chap. II, Part. 2). En effet, contrairement au MEB, le MET permet notamment de déterminer la **structure** des matériaux car sa résolution est inférieure à 0,2 nm, ordre de grandeur des liaisons atomiques [LOEHMAN, 1993]. Ainsi :

- d'abord, l'observation des contours de la fibre permet de juger de sa **rugosité**,
- ensuite, les **particules** éventuellement présentes à l'interface peuvent être repérées et analysées : nature, lien avec fibre et/ou matrice. Pour le composite PALT1000 en particulier, cette technique est la seule qui permette d'identifier les particules, puisque le traitement de carboréduction est réalisé après densification.

Malgré tout, l'examen au MET reste **complémentaire** de l'étude des fibres avant densification parce que, même si la résolution est meilleure, elle porte sur une coupe et ne reflète donc pas l'ensemble de la surface. En effet, il est possible de tomber sur une zone **non représentative**. En plus, la microstructure interfaciale est susceptible de **s'abîmer** au cours de la préparation des lames minces : amplification de la décohésion, si elle existe, élimination de particules non liées...

Pour les composites à interface modulée, une étude macroscopique complète consiste en :

- trois essais de **traction** sur barreaux [0/60/-60]_n,
- trois essais de **compression** sur cylindres, dans le sens Z,
- une mesure de **densité** et de **diffusivité thermique** dans le sens Z, à partir d'une pastille.

Quant à l'analyse microscopique de la zone interfaciale, elle est réalisée par observation **MET** à partir d'une **lame mince**. Elle doit alors renseigner sur :

- la **cohésion** entre fibre et matrice,
- la **nature des particules**, leur taille, leur interaction chimique avec fibre et matrice,
- et la **rugosité** de surface des fibres.

2. Méthode pour déterminer la force de la liaison fibre/matrice

Alors que peu d'auteurs sont parvenus à déterminer la **contrainte de cisaillement** interfaciale (mode II) de composites C/C, aucun ne s'est intéressé à la **contrainte d'ouverture** (mode I) (Fig. III.1-1).

La **technique d'évaluation** qui a été mise au point, considère le comportement mécanique de l'interface dans sa globalité. Elle a été validée sur le composite de référence **M370**, dont les interfaces fibre/matrice ne sont pas modifiées.

L'**indentation sur fibres** a été choisie pour déterminer la contrainte de cisaillement, τ_c . C'est en effet la technique qui reste la plus appropriée, à condition de prendre les précautions nécessaires. Quant à la contrainte d'ouverture, σ_d , elle a été étudiée à partir d'**essais de traction** sur composite : les éprouvettes considérées ont comme particularité de présenter des fibres **orthogonales** à la direction de sollicitation.

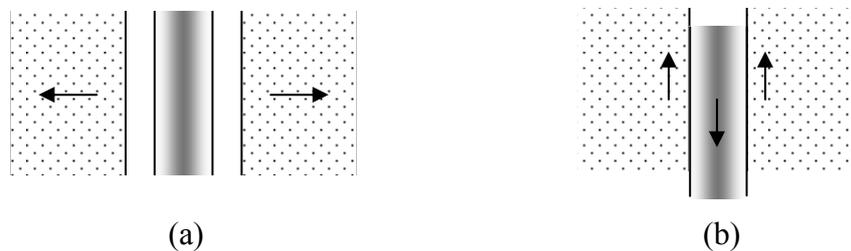


Fig. III.1-1 : Représentation schématique des deux modes de sollicitation élémentaires d'une interface fibre/matrice : (a) mode I, ouverture, et (b) mode II, cisaillement

2.1. Aspect expérimental

Une attention particulière a été apportée à la fois pendant la **préparation** des échantillons et pendant leur **positionnement**, que ce soit pour les essais de push-out ou de traction.

Divers **examens microscopiques** ont été réalisés, avant, pendant ou après les essais, soit pour déterminer des valeurs utiles, soit pour valider les résultats. Certaines observations ont notamment servi à identifier les modes d'endommagement, dans le cas des essais de traction.

• *Essais d'indentation des fibres*

On a d'abord veillé à prélever la matière nécessaire dans les régions du composite présentant les fibres **les plus rectilignes**. Il s'agit des nappes qui sont dans la direction appelée X. Les fibres y sont les moins tordues en raison du procédé de fabrication des préformes (Cf. Chap. I, Part. 1, §2.1.). Les nappes dans la direction X se repèrent sur la tranche du composite par leur épaisseur plus faible et leur brillance plus forte.

Les échantillons sont **biseautés**. Ils mesurent 7 mm de côté et 0,8 mm de hauteur maximum ; les fibres sont parallèles à l'axe du disque (Fig. III.1-2). Cette géométrie permet non seulement d'obtenir un échantillon moins fragile qu'une lame mince classique, mais aussi de tester des fibres de longueur variable [REBILLAT, 1996]. A la fin de la préparation, la surface de l'échantillon est analysée par profilométrie optique.

Un support adapté à la forme des échantillons sert à les positionner pendant les essais (Fig. III.1-3). Il présente une fente localisée sous les fibres testées. Sa largeur est juste suffisante pour permettre une éventuelle extraction (push-out), tout en limitant le phénomène de flexion lié à la souplesse de la matrice et à la faible épaisseur de l'échantillon.

L'appareil utilisé est un nanoindenteur (Micro Materials NT 600), équipé d'un cône tronqué en diamant (Fig. III.1-4) monté sur une cellule de charge. Au cours d'un essai, l'axe de l'indenteur doit être aligné avec celui de la fibre pour éviter que ses côtés n'entrent en contact avec la matrice avant que la fibre ne soit décollée. Les tests sont réalisés à **vitesse de chargement constante** : 2 mN/s.

Avant chaque test, le diamètre de la fibre, D_f , est estimé à l'aide du **microscope optique** (MO) couplé au nanoindenteur. Sa valeur est obtenue avec une erreur de $0,5 \mu\text{m}$. La distance entre le bord de l'échantillon et le centre de la fibre, appelée x , est déterminée de la même façon. Elle sert au calcul de la longueur de la fibre, L_f , tout comme la hauteur minimale, h_0 . Une analyse **MEB** réalisée après les essais donne la valeur de h_0 (Fig. III.1-5). Associée à une étude par MO, elle permet aussi :

- d'observer les fibres après indentation, et ainsi de vérifier si l'indenteur était bien centré,
- de déterminer sa profondeur de pénétration,
- et de vérifier si la sollicitation a été suffisante pour faire sortir les fibres sur la face opposée (cas du push-out, par opposition au push-in).

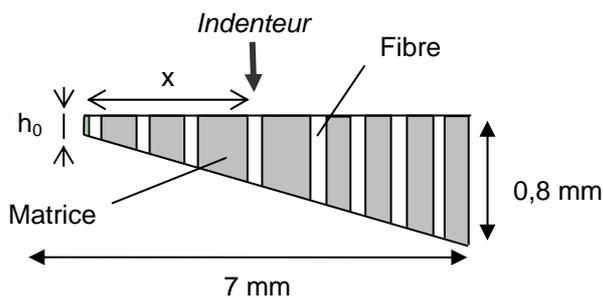


Fig. III.1-2 : Schéma de l'échantillon biseauté préparé pour les essais d'indentation

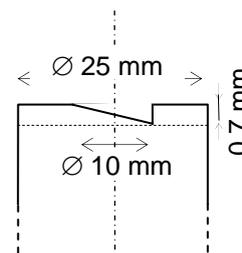


Fig. III.1-3 : Schéma du support servant à positionner l'échantillon lors de l'essai de push-out

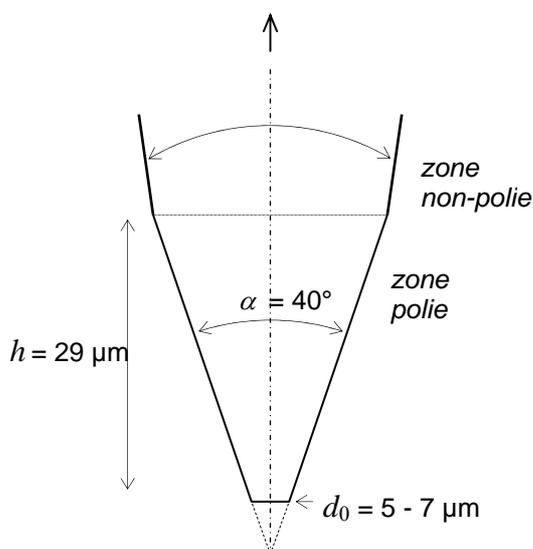


Fig. III.1-4 : Cône tronqué

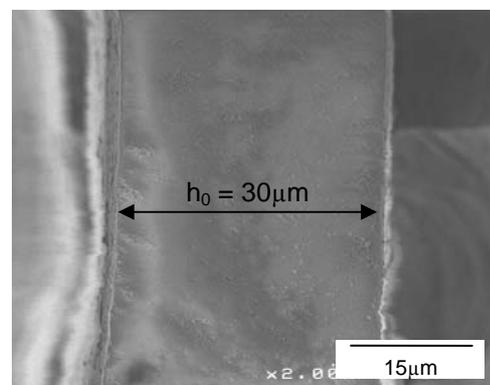


Fig. III.1-5 : Estimation de la hauteur minimale de l'échantillon biseauté, h_0 , par MEB

• *Essais de traction*

Trois **barreaux** de dimensions 10x25x110 mm³ ont été découpés dans le composite, de sorte que les fibres qui sont dans la direction X soient **orthogonales** à l'axe de chargement (**Fig. III.1-5**). Les tests ont été réalisés à 1 mm/min (0,09%/min), avec des cycles de décharge – recharge par pas de 0,1% de déformation.

Pour l'une des éprouvettes, une face latérale a été polie afin d'analyser l'endommagement du matériau au cours de la sollicitation. L'observation a été réalisée à l'aide d'un **microscope haute résolution** monté sur une platine et couplé à une caméra CCD. Une même région a été photographiée à différentes charges, maintenues constantes pendant l'opération. Les charges correspondent au sommet des cycles de décharge – recharge. L'observation couvre 2,9 mm², juxtaposition de 25 vues.

Après la rupture, des échantillons sont également coupés près de la zone de rupture, enrobés et polis pour observation au **microscope optique**.

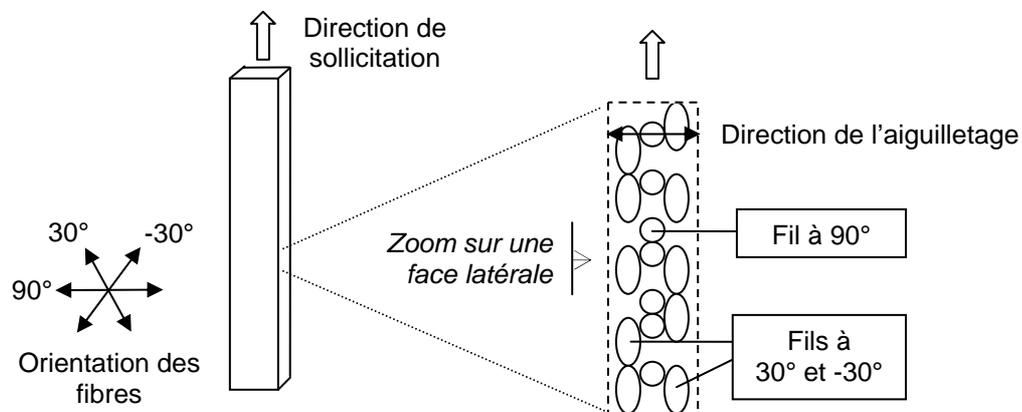


Fig. III.1-5 : Schéma d'un barreau de traction [90/30/-30]_n, avec orientation des fibres et zoom sur une face latérale

2.2. Analyse des essais d'indentation sur fibres

Parmi les treize fibres testées pour le composite M370, six étaient **protubérantes**. En effet, au cours de la préparation des échantillons, plusieurs fibres ont été en partie extraites de leurs gaines matricielles, d'une longueur L_s , estimée à l'aide du microscope optique couplé au nanoindenteur. Ce phénomène indique une **faible liaison interfaciale**. Les forces impliquées par le polissage de la lame mince suffiraient ainsi à **décoller** une partie de la fibre. Elle ressortirait alors sous l'effet de la relaxation des contraintes résiduelles longitudinales, qui la maintiennent en compression.

Les observations microscopiques montrent que les essais se sont déroulés correctement. Par contre, certaines fibres ne ressortent pas sur la face opposée. Ce résultat correspond donc plus à des essais de **push-in** que de push-out (**Fig. III.1-6**).

Les **courbes force – déplacement** ont un profil similaire, quel que soit le type de fibres : protubérantes ou non, débouchantes ou non. Elles forment une boucle (**Fig. III.1-7**).

La partie linéaire initiale correspond à la déformation **élastique** de la fibre sous l'effet de l'indenteur (**Fig. III.1-8**). Le domaine non-linéaire qui suit est attribué au **décollement** progressif de la fibre dans sa gaine matricielle. Une fois que celui-ci est suffisant, il y a

glissement de la fibre, ce qui se manifeste par l'apparition d'un plateau. Suivant le cas, le décollement est total (push-out) ou partiel (push-in). Ensuite, la force augmente à nouveau lorsque les bords de l'indenteur atteignent la matrice. A la fin de l'essai, quand le déplacement est inversé, la force chute de façon non linéaire ; il subsiste une déformation résiduelle (Fig. III.1-6). En effet, lorsque la charge diminue, il y a relaxation des contraintes : la fibre comprimée par la matrice se détend, mais ne parvient pas à retrouver sa position initiale à cause de l'ancrage exercé par l'interface.

Des courbes force – déplacement, ont été extraites (Tab. III.1-1) :

- les limites du domaine élastique, F_e et d_e ,
- les caractéristiques du plateau, F_p et d_p ,
- ainsi que sa longueur, L_p .

La contrainte de cisaillement interfaciale, τ_c , a été calculée à partir de F_p :

$$\tau_c = \frac{F}{S} = \frac{F_p}{\pi D_f L_f}$$

Dans le cas des fibres protubérantes, le calcul ne tient pas compte de la longueur extraite, L_s , négligeable devant L_f (environ 6 μm contre 70 μm). L'annexe A.11. donne les résultats obtenus pour chacune des fibres testées.

τ_c a ainsi été estimé à **(14,7 ± 1,0) MPa** pour les fibres normales (Tab. III.1-1). Cette valeur est en accord avec les résultats d'autres travaux [ROLLIN et al., 2005]. Par contre, elle est réduite de moitié pour les fibres protubérantes, dont le plateau est deux fois plus long.

Dans ce cas, l'interface fibre/matrice serait donc endommagée avant que l'essai de push-out n'ait lieu. Ceci semble confirmé par la réduction du domaine élastique et de la force du plateau, par rapport à une fibre normale. Les essais de push-out sur les fibres protubérantes s'apparentent ainsi à des essais de **push-back**, si ce n'est que le décollement initial n'est pas total comme l'indique la présence du domaine non linéaire précédant le plateau. Ceci revient en fait à faire glisser la fibre sur une distance plus courte. L'effet Poisson est alors minimisé et la longueur de glissement, L_f , est surestimée dans le calcul de τ_c . Quant à la longueur double du plateau, elle est liée au fait que l'extrémité protubérante de la fibre est d'abord comprimée, ce qui donne une distance plus grande à l'indenteur avant d'atteindre la matrice.

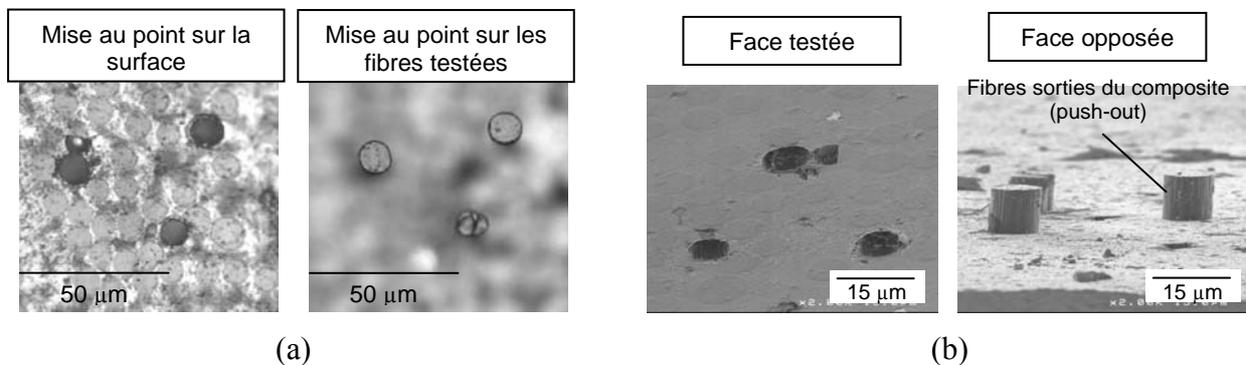


Fig. III.1-6 : Observation de fibres après essais de push-out avec (a) MO et (b) MEB

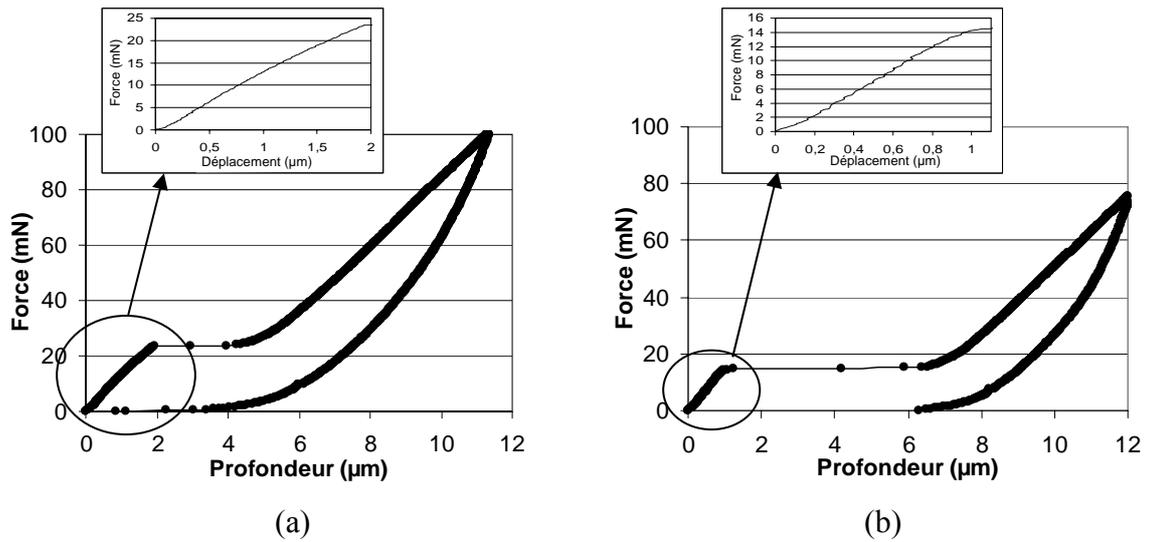


Fig. III.1-7 : Courbes force – déplacement obtenues lors d’un essai de push-out à partir d’une fibre (a) non protubérante et (b) protubérante

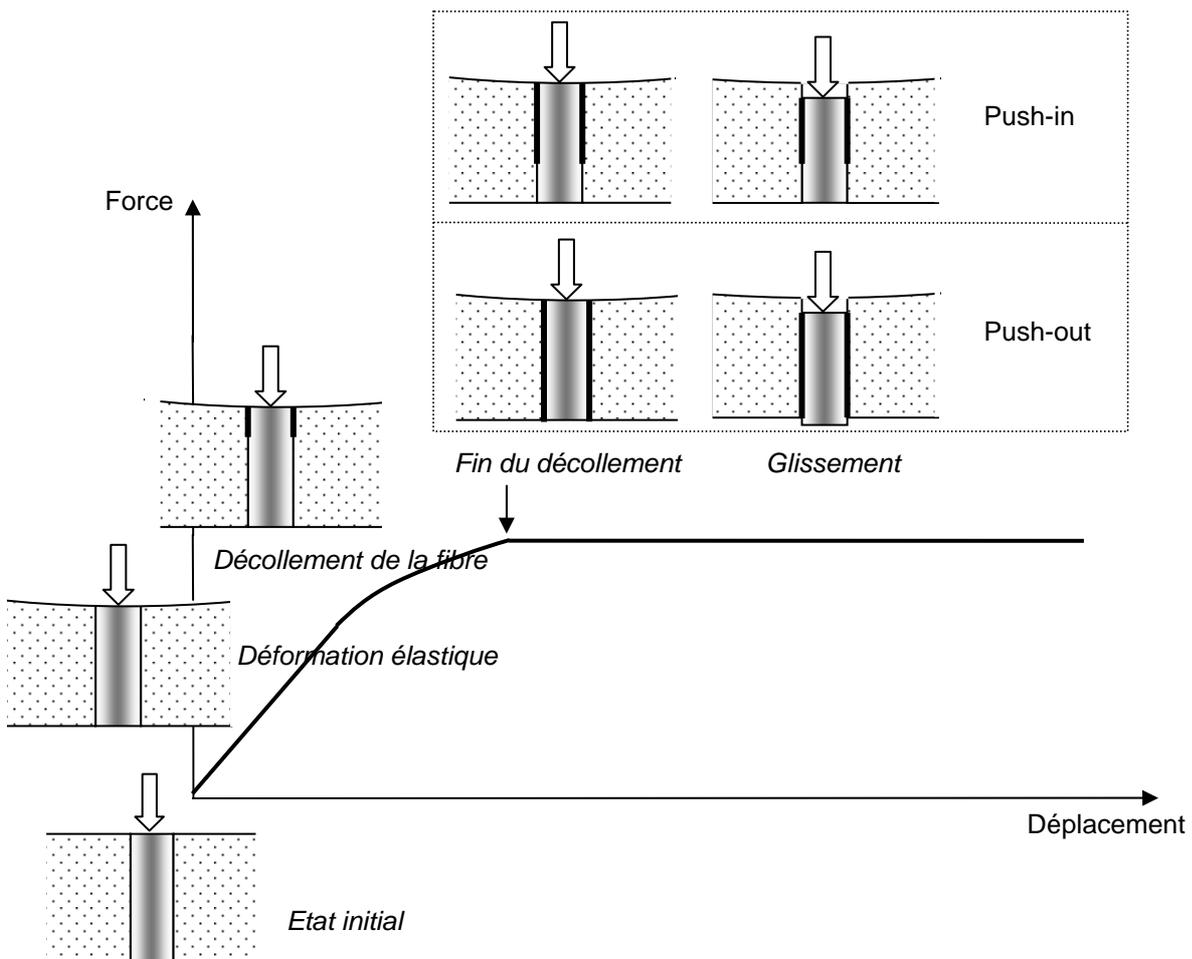


Fig. III.1-8 : Représentation schématique de l’endommagement de l’interface pendant un essai d’indentation sur fibres

Fibres	Caractéristiques			Résultats des essais					
	D _f (μm)	L _f (μm)	L _F (μm)	F _e (mN)	d _e (μm)	F _p (mN)	d _p (μm)	L _p (μm)	τ _c (MPa)
Normales	8,7 ± 0,5	63,9 ± 0,6	-	15,8 (5,9)	1,14 (0,35)	25,1 (4,0)	2,54 (1,17)	2,12 (1,45)	14,7 ± 1,0 (1,8)
Protubérantes	9,2 ± 0,5	66,9 ± 0,6	5,6	10,7 (1,5)	0,67 (0,11)	12,5 (1,4)	1,02 (0,16)	5,00 (2,65)	7,0 ± 0,5 (0,9)

Tab. III.1-1 : Caractéristiques des fibres testées et résultats des essais d’indentation sur fibres (valeurs moyennes et écart type)

En outre, quelle que soit la catégorie de fibres, l’écart type de τ_c est faible. Les valeurs sont donc peu dispersées, ce qui indique une **bonne reproductibilité** des essais.

Cependant, dans le calcul de la contrainte de cisaillement interfacial, il faut garder à l’esprit l’impact sur la force subie par l’interface, des contraintes thermiques résiduelles et de l’**élasticité du système**. Ce dernier facteur a un effet parasite sur les résultats qui n’a pas été corrigé. En effet, la déformation élastique de la lame mince, et notamment de la fibre, impose à l’interface, par **effet Poisson**, un accroissement des contraintes qui s’oppose au frottement.

2.3. Analyse des essais de traction [90/30/-30]_n

Alors que pour les essais de push-out, la contrainte de cisaillement peut être directement déduite des informations fournies par la courbe, pour les essais de traction, il est nécessaire d’étudier au préalable les **modes d’endommagement**.

Les **courbes contrainte – déformation** obtenues sont typiques des composites C/C [TALLARON, 1996 ; MAUCHIN, 1997 ; LAMON, 2001] (Fig. III.1-8) :

- le domaine non-élastique apparaît rapidement,
- et la décharge s’accompagne d’une déformation permanente.

Les propriétés déterminées pour chaque éprouvette M370 sont présentées en annexe A.12. Des **événements acoustiques** ont été détectés dès les plus faibles charges (4 MPa), ce qui concorde avec l’apparition du domaine non-élastique (Tab. III.1-2). Ensuite, l’émission augmente de façon exponentielle à partir de 0,15% de déformation (Fig. III.1-8). Par contre, il n’y en a pas pendant les cycles décharge – recharge, ce qui indique qu’aucun endommagement n’a lieu à ce moment.

Avant l’application de toute charge, une **préfissuration matricielle** a été observée au microscope, notamment dans les nappes orientées à 90° par rapport à la direction de sollicitation (Fig. III.1-9a). Pendant l’essai, ces fissures se propagent **en décollant les fibres de la matrice**, donc en ouvrant les interfaces (Fig. III.1-9b). Cet endommagement est amorcé à partir de **charges faibles**. Pour finir, la fissure se propage ainsi, perpendiculairement à l’axe de sollicitation, jusqu’à atteindre la nappe suivante (Fig. III.1-9c). Aucun glissement entre les plis n’a été observé au cours du test.

L’analyse du composite après rupture semble confirmer que le composite s’endommage principalement par ce mécanisme. En effet, c’est aussi le seul événement observé dans les coupes réalisées après rupture (Fig. III.1-10).

Ainsi, le premier événement qui ait lieu dans un barreau [90/30/-30]_n correspond à la **propagation de fissures matricielles par ouverture des interfaces fibre/matrice**. D’après

l'enregistrement de l'émission acoustique, ce premier événement est détecté à $(4,0 \pm 0,4)$ MPa.

Cette valeur reflète la résistance des interfaces. Cependant, la détermination précise de la contrainte locale d'ouverture des fissures demande des calculs qui ne sont pas conduits ici. On considérera donc que le premier événement acoustique indique le **décollement** en mode I des interfaces.

Les **propriétés mécaniques** du composite considéré, le M370, déterminées à partir de barreaux $[90/30/-30]_n$, ont été comparées à celles issues des essais conventionnels menés sur barreaux $[0/60/-60]_n$ (Cf. Chap. III, Part. 2, §2.2.). Les valeurs obtenues diffèrent (Tab. III.1-2) : la présence de fibres dans l'axe de sollicitation implique une augmentation de la contrainte et de la déformation à rupture, ainsi que du module élastique. De même, l'évolution de la rigidité au cours du test dépend de l'orientation des fibres (Fig. III.1-11). Elle est estimée par le rapport du module élastique, E , correspondant à chaque cycle décharge – recharge, sur le module élastique initial, E_0 .

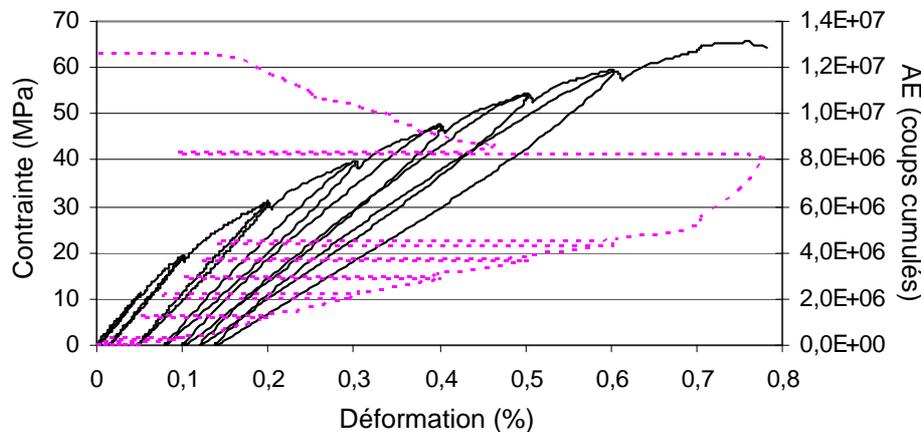
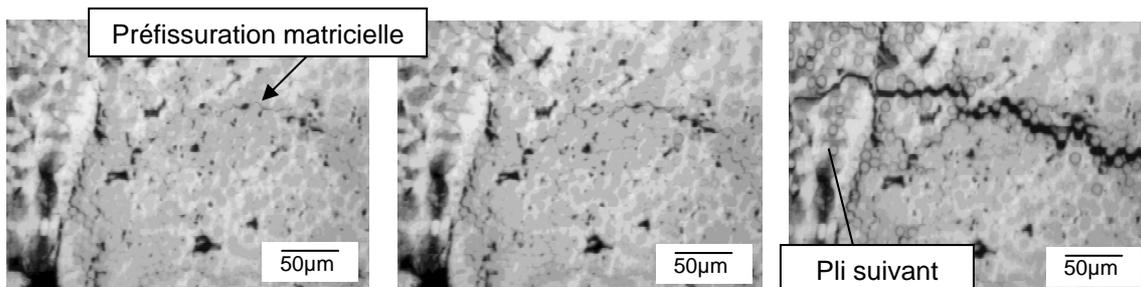


Fig. III.1-8 : Courbe contrainte – déformation obtenue à partir d'un barreau $[90/30/-30]_n$ (la chute de σ en haut des cycles est liée au temps nécessaire à l'observation de la face polie)

Propriétés mécaniques		Barreaux	
		$[90/30/-30]$	$[0/60/-60]$
Module élastique (GPa)		$23,1 \pm 1,1$	$35,0 \pm 1,5$
Limite élastique	Contrainte (MPa)	$5,3 \pm 0,3$	$15,0 \pm 1,2$
	Déformation (%)	$0,03 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
Rupture	Contrainte (MPa)	$69,5 \pm 5,1$	$83,0 \pm 6,3$
	Déformation (%)	$0,55 \pm 0,06$	$0,61 \pm 0,07$

Tab. III.1-2 : Propriétés mécaniques du composite C/C M370



(a) 0% de déformation (b) 0,1% de déformation (c) 0,4% de déformation

Fig. III.1-9 : Observation de la face polie de l'éprouvette, au cours de la sollicitation

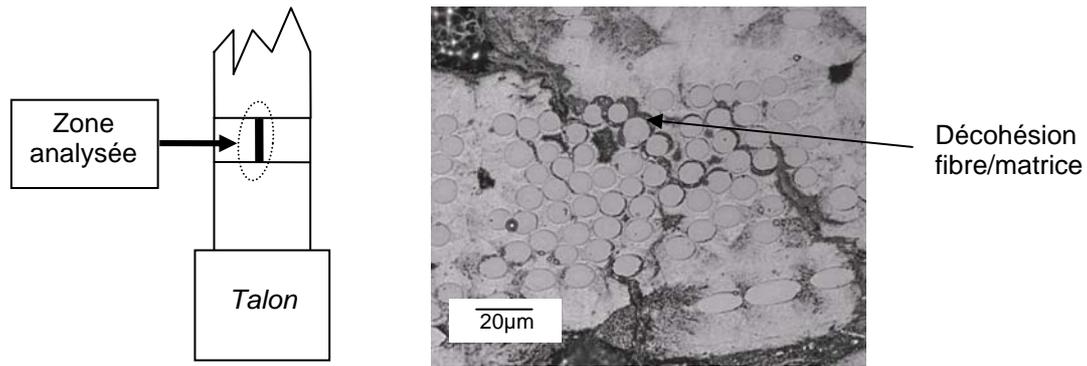


Fig. III.1-10 : Observation MO du composite après rupture

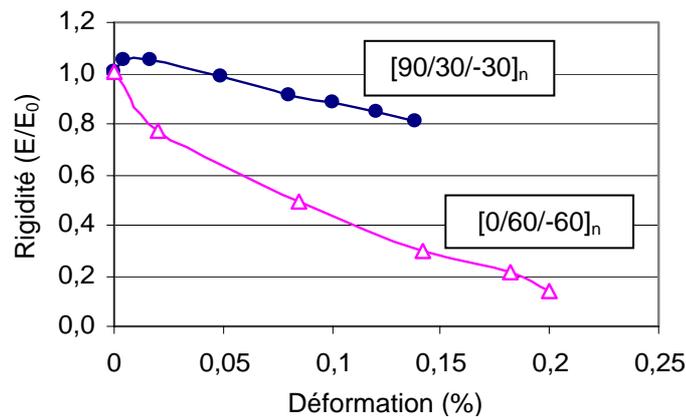


Fig. III.1-11 : Evolution de la rigidité au cours des tests de traction pour les barreaux [0/60/-60]_n et [90/30/-30]_n

L'évaluation du comportement mécanique des interfaces fibre/matrice utilise des essais de **push-out** et de **traction** sur barreaux [90/30/-30]_n. Ces deux techniques ont été validées sur la référence **M370** et font ainsi partie du **protocole** de caractérisation des matériaux élaborés. Pour ce composite, les essais d'indentation sur fibres ont permis d'estimer la contrainte de cisaillement interfacial à $(14,7 \pm 1,0)$ MPa. La présence de fibres protubérantes laissait présager une liaison faible. Comme elles apparaissent suite à un endommagement initial de l'interface, elles ne doivent pas être prises en compte. A partir des essais de traction, en considérant les **modes d'endommagement** du composite et l'**émission acoustique**, il a été déterminé que l'ouverture des interfaces fibre/matrice en mode I a lieu quand la contrainte macroscopique atteint $(4,0 \pm 0,4)$ MPa.

Conclusion partielle

Les difficultés de l'étude menée sur les matériaux densifiés résidaient dans l'évaluation de la **force de la liaison fibre/matrice**.

Grâce aux essais d'indentation sur fibres et de traction réalisés sur un composite de référence, il a été démontré qu'il est possible de déterminer non seulement la contrainte de cisaillement interfacial de composites C/C, mais aussi d'estimer la contrainte d'ouverture, et ceci malgré les problèmes liés à la souplesse de la matrice.

Le protocole de caractérisation a été étudié de façon à pouvoir comparer sans ambiguïté :

- les **propriétés macroscopiques des composites C/C**, données par des essais de traction et compression, ainsi que des mesures de densité et de diffusivité thermique,
- la **microstructure interfaciale**, identifiée par l'analyse des fibres traitées avant densification et confirmée après, par expertise MET à partir de coupes transversales,
- et la **force de la liaison entre fibre et matrice**, évaluée par l'approche développée à partir d'essais de push-out et de traction sur barreaux [90/30/-30]_n.

Chapitre III - Partie 2

PROPRIETES DES COMPOSITES

L'étude des composites élaborés a porté à la fois sur leurs propriétés macroscopiques et leurs propriétés interfaciales. Pour la plupart d'entre eux, elle n'a été que partielle. En effet, le protocole de caractérisation décrit dans le chapitre précédent, n'a pu être appliqué en totalité que pour certains (**Tab. III.2-1**).

L'étude s'est **focalisée** sur la référence M370, ainsi que sur le PALS999, le PAL998, le PAL1007, le PALT1000 et le PAD1340.

Pendant leur élaboration, les quatre premiers composites à interface modulée cités présentent tous, à un moment donné, une quantité équivalente de **silice** colloïdale à la surface des fibres. Ils diffèrent ensuite par les conditions de **carboréduction**, ce qui suffit à entraîner des **modifications sensibles** au stade final. Ils ont été choisis pour cela et parce que les traitements à base de silice sont ceux qui donnent aux fibres l'état de surface le plus **homogène**. Quant au PAD1340, il représente les composites traités par dépôt de particules dures sur les fibres avant densification.

Ainsi, à l'échelle des **interfaces fibre/matrice**, seuls ces six composites sont concernés par l'analyse approfondie de la **microstructure**, ainsi que par l'évaluation de la **force de la liaison**.

De même, du point de vue **macroscopique**, les mesures de diffusivité thermique et les essais de compression ont été réalisés uniquement sur cinq matériaux. Par contre, tous les composites élaborés ont été testés en **traction** à partir de barreaux **[0/60/-60]_n**.

Cette partie du chapitre est divisée en trois. Les deux premiers paragraphes mettent en évidence la variation des propriétés interfaciales et macroscopiques des composites. Le dernier récapitule les particularités propres à chacun des six composites qui ont servi à l'étude approfondie.

Composite	Propriétés								
	des fibres		des interfaces F/M			macroscopiques			
	surface	mécanique	microstructure	mécanique		mécanique		densité	diffusivité thermique
				cisaillement	ouverture	traction	compression		
M370	X	X	X	X	X	X	X	X	X
PAT1047						X	X	X	X
PALS999	X	X	X	X		X	X	X	X
PAL998	X	X	X	X		X	X	X	X
PALT1000			X	X		X	X	X	X
PAL1007	X	X	X	X	X	X	X	X	X
PAL1150	X	X			X	X			
PATI1316	X	X			X	X			
PAZ1317	X	X			X	X			
PAS1312	X	X			X	X			
PAZ1313	X	X			X	X			
PAD1340	X	X	X		X	X			

Tab. III.2-1 : Propriétés étudiées selon les composites

1. Propriétés interfaciales

L'étude des propriétés interfaciales concerne principalement les six composites M370, PALS999, PAL998, PAL1007, PALT1000 et PAD1340. Selon le cas, en plus de l'analyse de la **microstructure**, la **force de liaison** a été évaluée en mode **cisaillement** et/ou en mode **ouverture**. La technique mise au point à partir du composite de référence M370 a été appliquée avec succès aux composites à interface modulée.

1.1. Microstructure

Les composites étudiés présentent des zones interfaciales bien **différentes**. Elles se distinguent principalement par **trois éléments microstructuraux** : la cohésion entre fibre et matrice, la rugosité de surface des fibres et les particules présentes.

• *Lien entre fibre et matrice*

Les six composites étudiés diffèrent, de façon notable, par l'interaction chimique de la matrice avec la fibre. En réalité, deux cas sont observés : ou bien l'interaction est **très forte**, ou bien elle est **inexistante**.

Ainsi, pour la référence M370, l'absence totale de liaison entre fibre et matrice s'accompagne de la présence d'un espace vide, visible sur tout le diamètre de la fibre, hormis quelques points de contact (**Fig. III.2-1**). La distance maximum entre fibre et matrice est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les composites PALS999, PALT1000 et PAD1340 présentent une décohésion identique (**Fig. III.2-2**, **Fig. III.2-5** et **Fig. III.2-6**).

Par contre, pour le PAL998 et le PAL1007, il n'y a aucune discontinuité visible à l'interface (**Fig. III.2-3** et **Fig. III.2-4**). Fibre et matrice sont fortement liées à l'échelle atomique. La cohésion est totale.

• *Surface de la matrice et des fibres*

Même en l'absence de cohésion interfaciale, la surface de la matrice est le **reflet** presque parfait de celle de la fibre. On observe les mêmes irrégularités inversées en vis-à-vis, et ceci quel que soit le composite.

Par contre, l'aspect de surface des fibres varie d'un composite à l'autre : soit la rugosité est **faible**, soit elle est **très marquée** si bien qu'on ne distingue plus les stries de filage. Les observations sont d'ailleurs cohérentes avec les analyses MEB et les mesures AFM.

Ainsi, le PAL998 et le PAL1007 sont les deux composites dont les fibres présentent une forte rugosité (**Fig. III.2-3** et **Fig. III.2-4**). Elle résulte du traitement de carboréduction réalisé au stade préforme. Quant à la surface des fibres du M370, elle ne semble pas avoir évolué pendant les diverses étapes d'élaboration du composite (**Fig. III.2-1**). Il en est de même pour le PALS999, le PALT1000 et le PAD1340 (**Fig. III.2-2**, **Fig. III.2-5** et **Fig. III.2-6**).

En outre, il y a corrélation entre la cohésion interfaciale et la rugosité des fibres : les fibres rugueuses correspondent à celles qui sont fortement liées à la matrice.

• *Les particules : nature et ancrage*

Sauf pour le M370 (**Fig. III.2-1**), des particules sont présentes dans les zones interfaciales de tous les composites étudiés. Elles diffèrent par leur **nature** et leur **arrangement structural**. Par contre, leur **position** ne change pas : elles sont toujours sur les fibres, sauf pour le PAD1340.

Ainsi, le PAL998 possède des particules de SiC cristallisées, qui semblent **chimiquement liées** aux fibres (**Fig. III.2-3**). Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle, au cours de la carboréduction de la silice, les grains de carbure croissent à partir de sites actifs qui sont les atomes de bord de plan présents en surface des fibres (Cf. Chap. II, Part. 3, §2.1.).

Le PAL1007 et le PALT1000 présentent des grains de carbone semblables, très bien organisés, entre fibre et matrice (**Fig. III.2-4** et **Fig. III.2-5**). Ils semblent là encore ancrés dans la fibre. Pour le PALS999, il y a présence de silice amorphe à la surface des fibres, formant des amas submicroniques au sein desquels sont localisées des cristallites (**Fig. III.2-2**). Il s'agit de grains nanométriques de SiC, d'après une analyse haute résolution. La silice a donc réagi avec du carbone au cours de la densification. A noter, également la présence de zones organisées au bord de la matrice.

Quant au PAD1340, les particules de diamant déposées sur les fibres avant densification, se retrouvent de l'autre côté de la décohésion : elles sont **logées** au bord de la matrice (**Fig. III.2-6**).

En outre, l'observation MET confirme l'analyse MEB et EDS des fibres avant densification, pour le PAL1007 comme pour le PAL998.

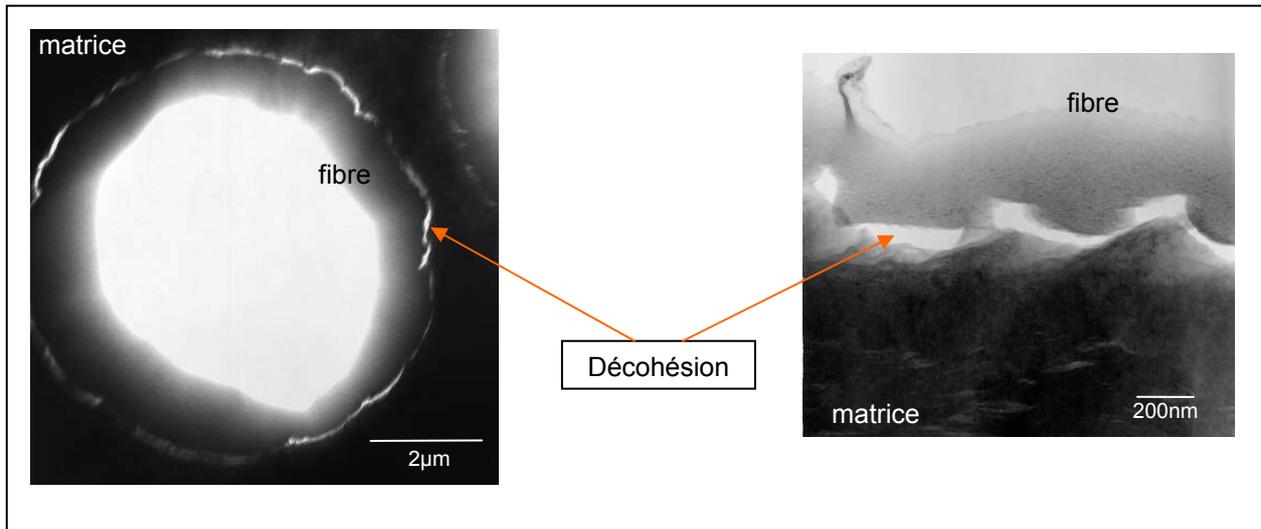


Fig. III.2-1 : Microstructure interfaciale du composite de référence M370 (MET)

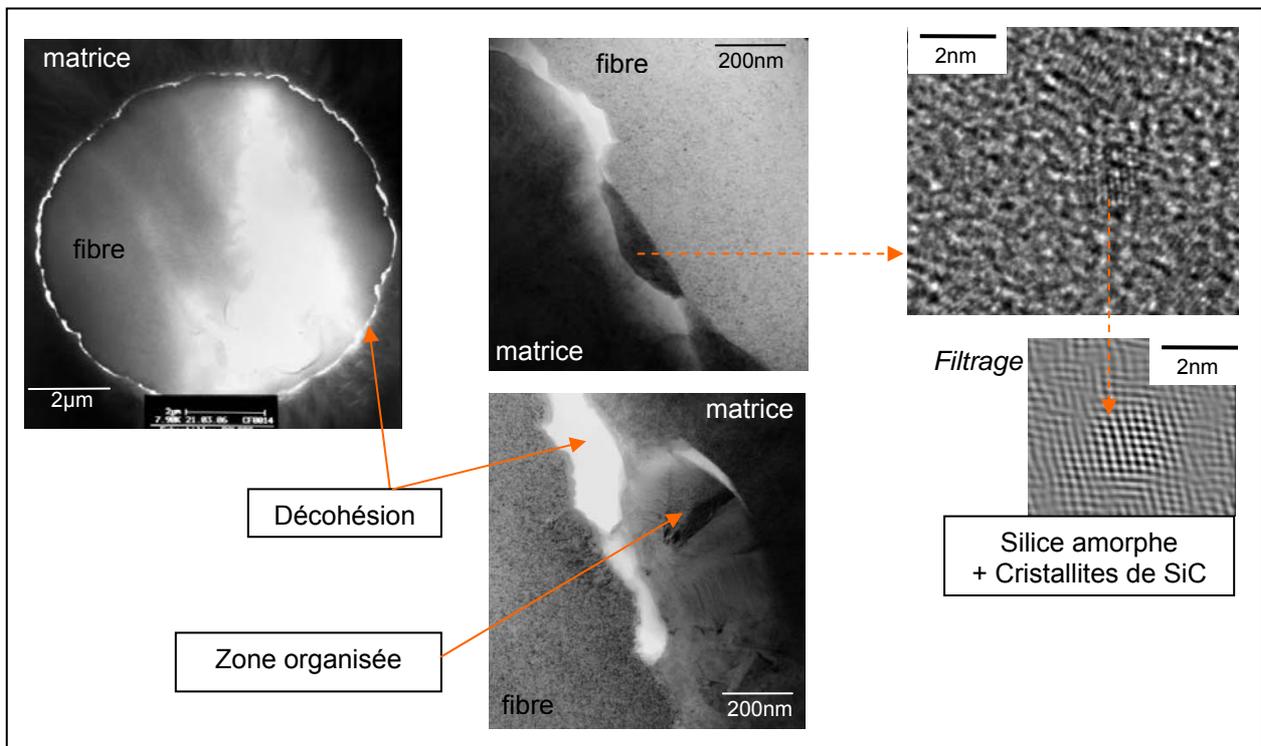


Fig. III.2-2 : Microstructure interfaciale du composite PALS999 (MET)

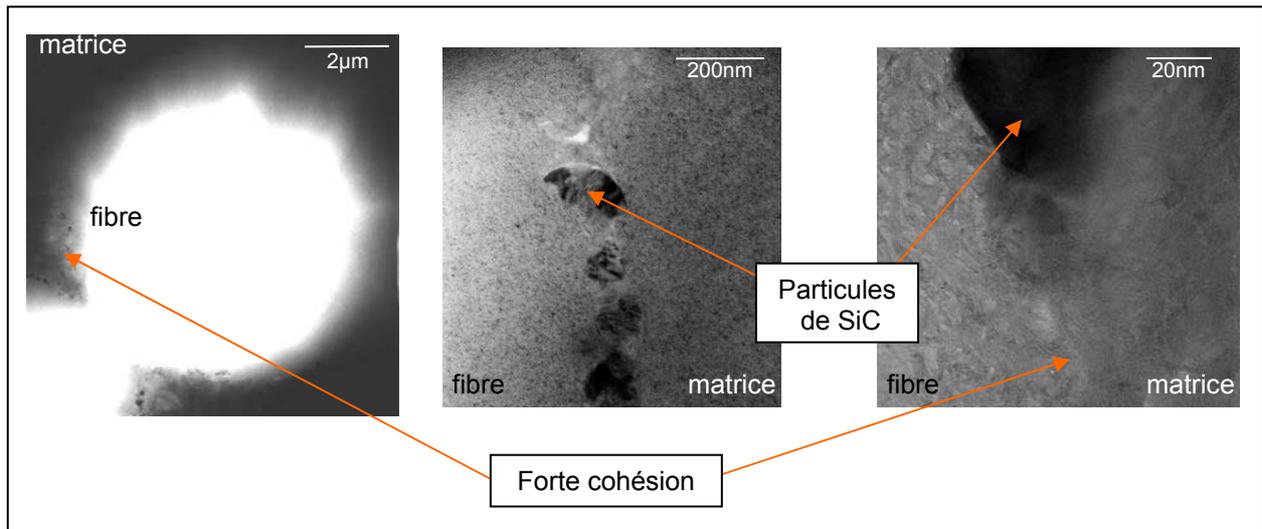


Fig. III.2-3 : Microstructure interfaciale du composite PAL998 (MET)

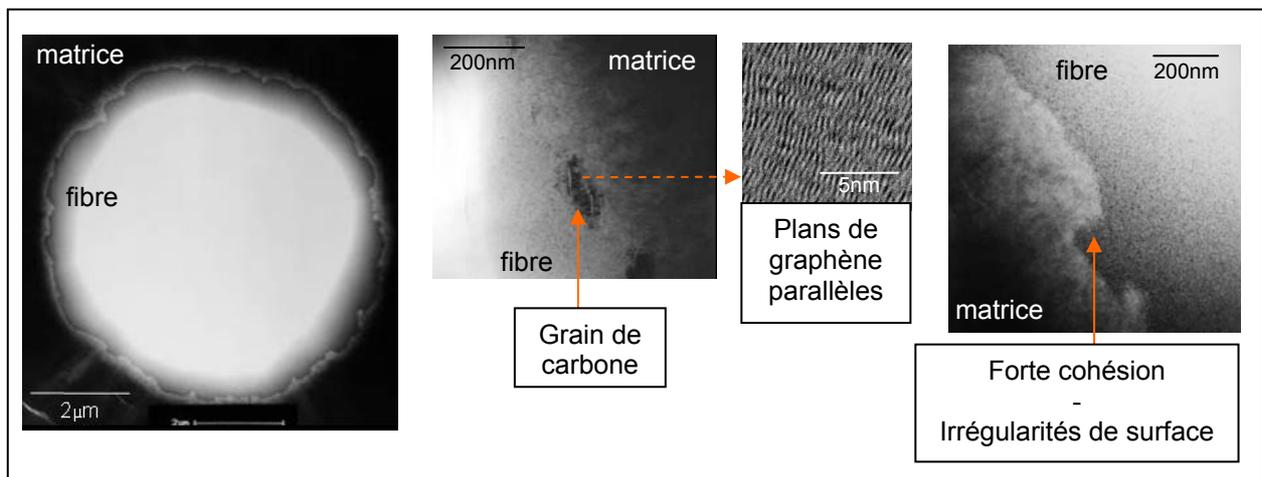


Fig. III.2-4 : Microstructure interfaciale du composite PAL1007 (MET)

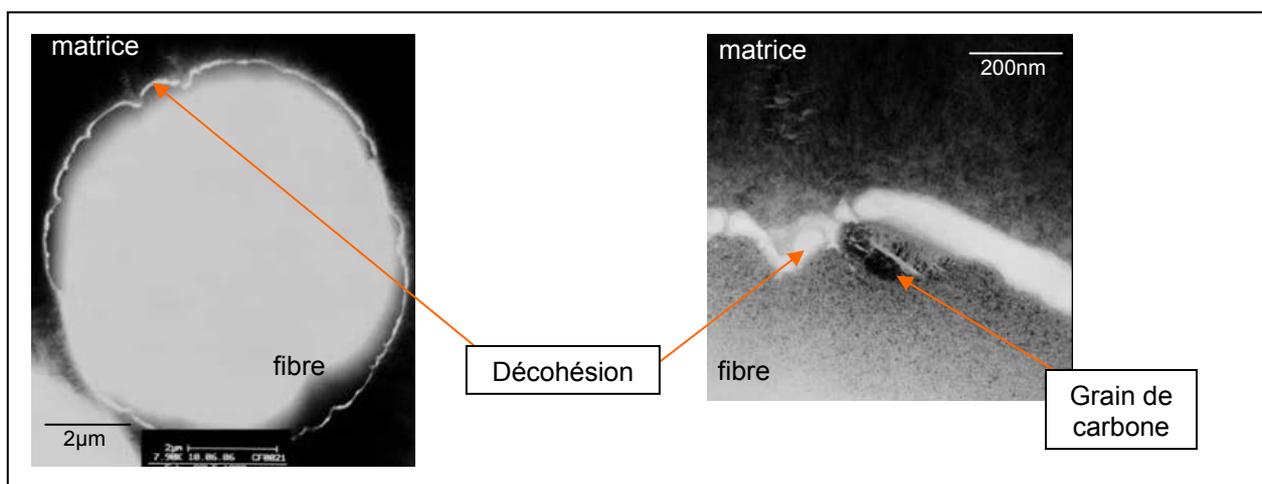


Fig. III.2-5 : Microstructure interfaciale du composite PALT1000 (MET)

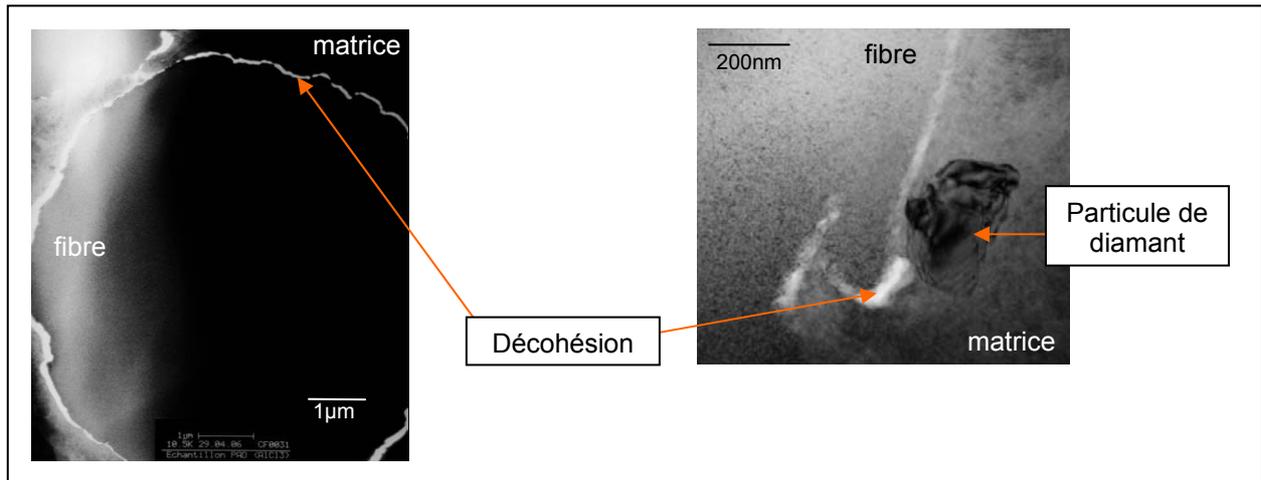


Fig. III.2-6 : Microstructure interfaciale du composite PAD1340 (MET)

1.2. Comportement mécanique

Pour les matériaux concernés, les résultats des tests d'indentation pour chaque fibre sollicitée sont détaillés en annexe A.11. et les données relatives aux essais de traction sur barreaux $[90/30 /-30]_n$ en annexe A.12.

• *Contrainte de cisaillement interfacial*

Les **courbes force – déplacement** ont le même aspect général que celles obtenues à partir du composite M370 (Cf. Chap. III, Part. 1, §2.2. et Fig. III.1-7). Cependant, il est à noter que, dans le cas du PALT1000, certaines de ces courbes présentent une particularité : le plateau se divise en deux ou trois **sous plateaux**, séparés les uns des autres par un incrément de force (Fig. III.2-7).

L'écart de contrainte de cisaillement interfacial entre les matériaux est **significatif** (Tab. III.2-2). A l'exception d'un cas particulier, elle est toujours **supérieure** à celle du M370. En effet, pour le composite PALS999, τ_c est deux fois plus faible que la valeur de référence alors qu'elle est multipliée par deux pour le PAL1007 et le PALT1000 et par trois pour le PAL998. Ceci indique que les traitements ont bien abouti à une modulation de la liaison interfaciale : renforcement ou affaiblissement.

La dispersion des valeurs est plus importante pour les composites à interface modulée que pour le M370. Elle reste cependant relativement faible, compte tenu de l'échelle des tests.

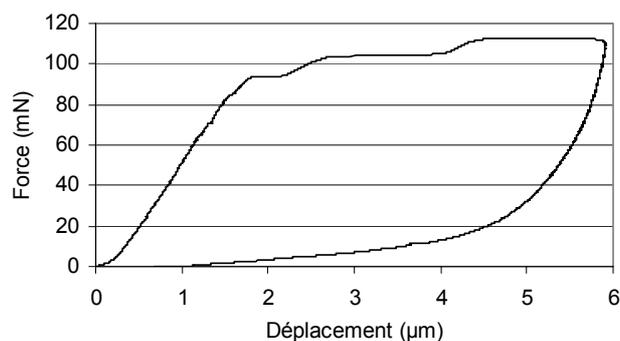


Fig. III.2-7 : Exemple de courbe force – déplacement du PALT1000 (plusieurs plateaux)

Composite	Caractéristiques des fibres			Résultats des essais					
	Nombre testé	D _f (μm)	L _f (μm)	Dom. élastique		Dom. non linéaire		L _p (μm)	τ _c (MPa)
				F _e (mN)	d _e (μm)	F _p (mN)	d _p (μm)		
M370 fibres non protubérantes	7	8,7 ± 0,5	63,9 ± 0,6	15,8 (5,9)	1,14 (0,35)	25,1 (4,0)	2,54 (1,17)	2,12 (1,45)	14,7 ± 1,0 (1,8)
PALS999	24	8,7 ± 0,5	152,22 ± 1,5	23,4 (6,3)	0,69 (0,10)	29,0 (9,5)	1,08 (0,7)	4,70 (1,80)	7,0 ± 1,1 (2,1)
PAL998	11	8,5 ± 0,5	81,6 ± 0,8	13,0 (2,8)	0,55 (0,18)	95,6 (20,3)	5,95 (1,52)	3,15 (1,74)	44,1 ± 7,1 (7,5)
PAL1007	34	7,9 ± 0,5	105,7 ± 1,1	45,4 (5,2)	1,52 (0,70)	70,8 (7,3)	2,85 (1,10)	4,86 (0,80)	27,2 ± 4,4 (7,0)
PALT1000	34	8,8 ± 0,5	148,3 ± 1,5	91,8 (8,9)	1,62 (0,30)	109,6 (12,5)	2,19 (0,60)	2,99 (1,80)	28,0 ± 5,6 (6,8)

Tab. III.2-2 : Résultats des essais d'indentation sur fibres

• Ouverture de la liaison

L'endommagement des composites élaborés est initié à partir d'une contrainte globale, σ_{début EA}, plus élevée que celle correspondant au M370 (Tab. III.2-3). Deux matériaux se distinguent : le PAL1007 et le PAL1150. Cela signifie que l'ouverture des liaisons interfaciales résiste à une sollicitation plus grande que dans le cas de la référence, cette résistance étant deux fois plus élevée pour le PAL1007 et le PAL1150.

Composite	E (GPa)	E/E _{M370}	σ _{début EA} (MPa)	σ _{lim. él.} (MPa)	Nb de rupture(s) correcte(s)	σ _r (MPa)	ε _r (%)
M370	30,4 ± 0,7 (1,7)	1	4,0 ± 0,1 (0,5)	8,0 ± 0,1 (1,6)	2	71,9 ± 0,7 (7,4)	0,61 ± 0,01 (0,11)
PAL1007	36,6 ± 0,9 (0,1)	1,20	9,1 ± 0,2 (0,3)	19,2 ± 0,2 (1,3)	2	67,0 ± 0,7 (2,0)	0,24 ± 0,01 (0,01)
PAL1150	29,2 ± 0,7 (1,9)	0,96	9,0 ± 0,2 (0,5)	14,8 ± 0,2 (0,2)	1	45,5 ± 0,5 (-)	0,18 ± 0,01 (-)
PATI1316	32,9 ± 0,7 (1,8)	1,08	4,5 ± 0,1 (0,4)	8,6 ± 0,1 (2,1)	2	58,8 ± 0,6 (6,1)	0,41 ± 0,01 (0,02)
PAZ1317	32,9 ± 0,7 (1,2)	1,08	5,1 ± 0,1 (1,1)	9,0 ± 0,1 (1,3)	2	58,4 ± 0,6 (0,3)	0,22 ± 0,01 (0,01)
PAS1312	37,0 ± 0,9 (2,1)	1,22	4,5 ± 0,1 (0,3)	11,1 ± 0,1 (2,4)	3	83,5 ± 0,9 (3,2)	0,50 ± 0,01 (0,08)
PAZ1313	33,4 ± 0,8 (5,7)	1,10	5,0 ± 0,1 (1,4)	10,4 ± 0,1 (2,9)	2	80,0 ± 0,8 (-)	0,50 ± 0,01 (-)
PAD1340	33,3 ± 0,8 (0,7)	1,10	5,9 ± 0,1 (0,7)	10,2 ± 0,1 (0,3)	2	81,0 ± 0,8 (3,8)	0,62 ± 0,01 (0,17)

Tab. III.2-3 : Propriétés mécaniques des composites en traction sur barreaux [90/30/-30]_n

A noter que certains essais se sont soldés par une **rupture** en dehors de la zone extensométrée. Cependant, cela n'a pas d'impact sur le comportement initial (domaine élastique et début de l'endommagement).

En outre, la détection de l'émission acoustique peut dépendre des paramètres de réglage choisis par l'opérateur. La valeur obtenue pour la contrainte de début d'endommagement est donc **discutable**. Cependant, la limite élastique confirme les résultats : les composites qui s'endommagent le plus tardivement, le PAL1007 et le PAL1150, sont aussi ceux dont la contrainte de fin de linéarité, σ_{lim. él.}, est la plus élevée. Le maintien de l'élasticité est la preuve

d'une résistance accrue. Déterminer le début d'endommagement à partir de l'émission acoustique reste donc une technique fiable notamment pour comparer les matériaux.

Les traitements réalisés ont bien abouti à une série de composites à **interface modulée**, autant d'un point de vue **microstructural** que **micromécanique**.

Le composite de référence M370 se caractérise par une liaison fibre/matrice **faible**, en cisaillement comme en ouverture. Le PAL998 et le PAL1007 sont ceux qui se différencient le plus du M370 par leur microstructure (forte cohésion entre fibre et matrice, forte rugosité de surface des fibres et particules à l'interface), mais aussi par leur liaison fibre/matrice, **forte** en mode cisaillement et en mode ouverture (cas du PAL1007).

En outre, l'étude révèle que le PALS999 possède une liaison interfaciale **faible** en cisaillement et contient, entre fibre et matrice, de la silice amorphe avec des cristallites nanométriques de SiC. Le PALT1000, quant à lui, présente des particules de carbone à l'interface et pour le PAD1340, les grains de diamant qui ne sont pas liés chimiquement à la fibre, sont logés dans la matrice.

2. Propriétés macroscopiques

En ce qui concerne les essais mécaniques, des tableaux détaillant les résultats pour chaque éprouvette sont présentés à l'annexe A.12., les circonstances de la rupture y sont précisées pour les tests de traction.

2.1. Densité et diffusivité thermique

La **densité** ne varie pas d'un composite à l'autre (**Fig. III.2-8**).

Quant à la **diffusivité thermique** en Z, seuls le PAT1047 et le PALT1000 se démarquent avec des valeurs plus élevées. Il semblerait donc qu'elle soit sensible au traitement thermique de la matrice et ainsi à la meilleure organisation des plans de graphène qui en résulte, mais pas à la modulation des interfaces fibre/matrice.

Composite	Densité	Diffusivité thermique (mm ² /s)
M370	1,74	5,45
PAT1047	1,80	8,53
PALS999	1,80	6,19
PAL998	1,69	5,73
PAL1007	1,81	6,29
PALT1000	1,80	7,33

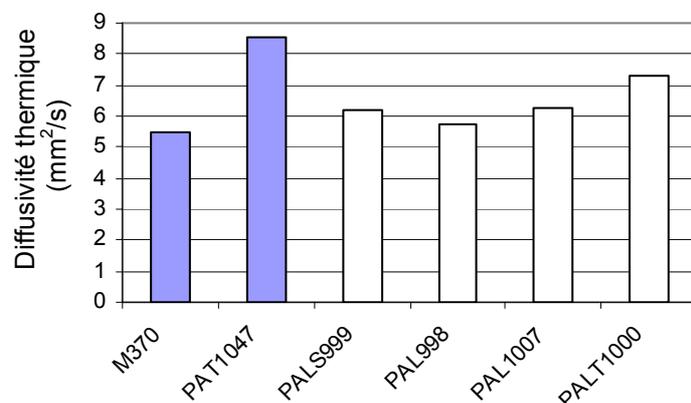


Fig. III.2-8 : Densité et diffusivité thermique des composites testés

2.2. Comportement en traction

Les essais pour lesquels la **rupture** a eu lieu en dehors de la zone extensométrée, ne sont pris en compte que pour évaluer le module élastique, E , et la contrainte de début d'endommagement, $\sigma_{\text{début EA}}$. Pour deux composites (PAL998 et PAL1150), un seul essai est valide. De ce fait, la dispersion des propriétés à rupture n'a pu être estimée.

Le tableau **Tab. III.2-4** donne les propriétés moyennes des composites et spécifie le nombre d'essais valides. Les figures **Fig. III.2-9** et **Fig. III.2-10** présentent des courbes contrainte – déformation. Elles commencent toujours par une partie linéaire et divergent ensuite. A noter qu'il s'agit pour chaque matériau, d'une courbe représentative de son comportement, et non d'une moyenne.

La référence M370 a des propriétés mécaniques proches de celles déterminées par Tallaron sur un composite équivalent (**Tab. III.2-4**) [TALLARON, 1996] :

$$E = (31,5 \pm 1,0) \text{ GPa}$$

$$\sigma_r = (94,5 \pm 2,0) \text{ MPa}$$

$$\varepsilon_r = (0,47 \pm 0,10)\%$$

Tous les composites étudiés se caractérisent par un **comportement tenace**. Leur rupture a toujours lieu après le domaine élastique (**Fig. III.2-9** et **Fig. III.2-10**). En outre, à l'exception du PAZ1313, la modification des interfaces a abouti à une **rigidification** par rapport au composite M370. En effet, pour une déformation donnée, la contrainte est supérieure. D'après la courbe de la référence PAT1047, le traitement thermique de la matrice produit le même effet.

Les composites **rigidifiés** appartiennent à une **même famille**. En effet, ils se retrouvent tous sur une seule courbe de comportement (**Fig. III.2-11**). La rigidification correspond à un accroissement de l'énergie à rupture. Cependant, cette rupture est plus ou moins prématurée, selon les matériaux, ce qui donne une indication de la dispersion pour cette famille.

Ainsi, par rapport au M370, le PAL998, le PAL1007 et le PAL1150 présentent tous trois des propriétés à rupture équivalentes, ce sont les moins résistants. Le PAT11316 a une déformation à rupture proche de ces matériaux pour une contrainte supérieure. Le PALS999, le PALT1000, le PAS1312 et le PAD1340 se caractérisent par une meilleure résistance mécanique, proche de celle du M370. Quant au PAZ1317, ses propriétés à rupture sont intermédiaires.

Le PAZ1313, seul composite non rigidifié, rompt à une déformation supérieure et une contrainte inférieure au M370.

En ce qui concerne le **module élastique**, par rapport au M370, il s'est élevé de l'ordre de 20% pour le matériau PAT11316 (**Tab. III.2-4**). Il reste inchangé pour les composites PAL998, PALS999, PAS1312 et PAD1340. Par contre, il est réduit de 10% environ pour le PAL1007 et le PALT1000, et de plus de 20% pour le PAL1150 et le PAZ1313.

Composite	E (GPa)	E/E _{M370} ou PAT1047	$\sigma_{\text{début EA}}$ (MPa)	Nb de rupture(s) correcte(s)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
M370	33,0 ± 0,8 (1,7)	1	9,4 ± 0,2 (0,5)	2	84,9 ± 0,9 (6,3)	0,54 ± 0,01 (0,02)
PAT1047	29,6 ± 0,8 (4,1)	1	-	3	94,8 ± 0,9 (10,8)	0,46 ± 0,01 (0,08)
PALS999	32,6 ± 0,8 (3,7)	0,97	8,2 ± 0,2 (0,5)	3	89,9 ± 0,9 (16,0)	0,54 ± 0,01 (0,05)
PAL998	35,2 ± 0,9 (4,7)	1,03	4,5 ± 0,1 (1,4)	1	59,0 ± 0,6 (-)	0,21 ± 0,01 (-)
PAL1007	30,9 ± 0,8 (2,1)	0,91	11,3 ± 0,2 (4,7)	2	58,8 ± 0,6 (13,2)	0,23 ± 0,01 (0,07)
PALT1000	34,2 ± 0,9 (4,1)	1,17	17,4 ± 0,9 (0,6)	3	90,3 ± 0,9 (10,7)	0,51 ± 0,01 (0,07)
PAL1150	26,7 ± 0,8 (0,9)	0,79	3,6 ± 0,1 (1,6)	1	49,3 ± 0,5 (-)	0,19 ± 0,01 (-)
PATI1316	41,1 ± 1,1 (2,9)	1,24	9,3 ± 0,2 (0,7)	2	77,2 ± 0,8 (13,7)	0,24 ± 0,01 (0,03)
PAZ1317	30,7 ± 0,8 (1,1)	0,93	9,9 ± 0,2 (0,6)	1	74,0 ± 0,8 (-)	0,36 ± 0,01 (-)
PAS1312	34,2 ± 0,8 (3,2)	0,97	8,4 ± 0,2 (1,6)	3	85,7 ± 0,9 (13,9)	0,47 ± 0,01 (0,07)
PAZ1313	27,6 ± 0,7 (1,3)	0,76	7,1 ± 0,2 (0,4)	2	61,0 ± 0,6 (3,8)	0,62 ± 0,01 (0,01)
PAD1340	33,2 ± 0,8 (1,6)	1,01	8,7 ± 0,2 (0,1)	2	79,5 ± 0,8 (8,6)	0,47 ± 0,01 (0,00)

Tab. III.2-4 : Propriétés mécaniques des composites en traction (barreaux [0/60/-60]_n)

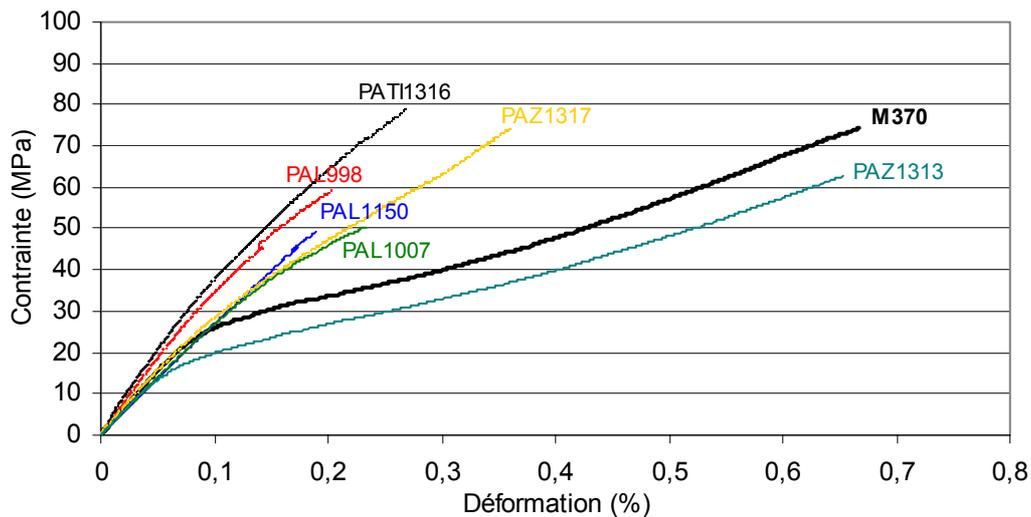


Fig. III.2-9 : Courbes contrainte – déformation représentatives des composites ayant les moins bonnes propriétés à rupture (avec la référence M370)

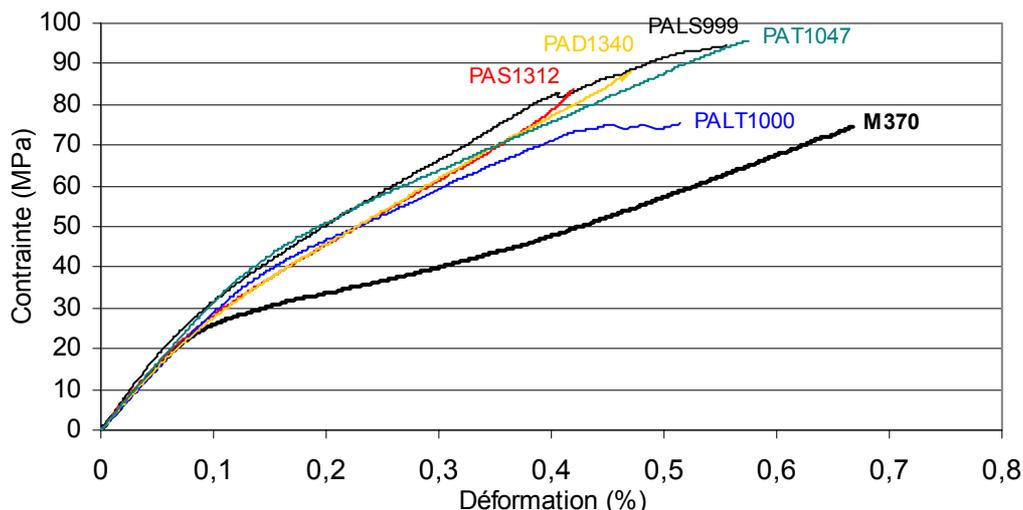


Fig. III.2-10 : Courbes contrainte – déformation représentatives des composites ayant les meilleures propriétés à rupture (avec la référence M370)

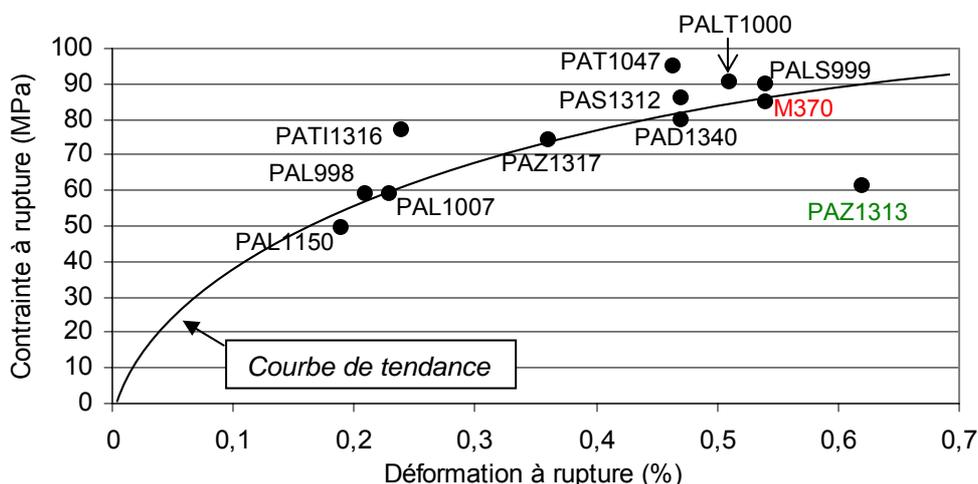


Fig. III.2-11 : Propriétés à rupture des composites, valeurs moyennes

2.3. Comportement en compression

Comme en traction, tous les composites sont **tenaces** en compression. Quel que soit le matériau, les éprouvettes ont un **comportement similaire** (Fig. III.2-12). D'abord, les courbes contrainte – déformation présentent toujours **deux parties**, délimitées par un brusque changement de pente. Celui-ci est plus ou moins marqué et se manifeste à des valeurs variables de σ et ϵ . L'émission acoustique, donc l'endommagement du composite, commence lorsque ce changement de pente a lieu. Il marque la fin du domaine élastique et pourrait correspondre au flambement des fils d'aiguilletage [DOUARCHE, 2000]. Ensuite, il n'y a **pas de rupture brutale**, mais un écrasement du matériau lorsque σ_{\max} et ϵ_{\max} sont atteints. Le sommet de la courbe est arrondi.

Les composites se distinguent par leurs **propriétés à rupture**, et surtout leur déformation maximale (Tab. III.2-5 et Fig. III.2-13). Ils sont en général moins résistants que la référence M370. En outre, il y a une certaine **correspondance** entre le comportement à rupture des

composites en traction et en compression : quel que soit le type de sollicitation, leur classement semble le même, sur la base de la valeur de la déformation à rupture.

A noter que le PAL998 se démarque par sa faible contrainte maximale et le PAL1007 par un début d'endommagement retardé. En effet, $\sigma_{\text{début EA}}$ est deux fois plus grand que pour les autres composites.

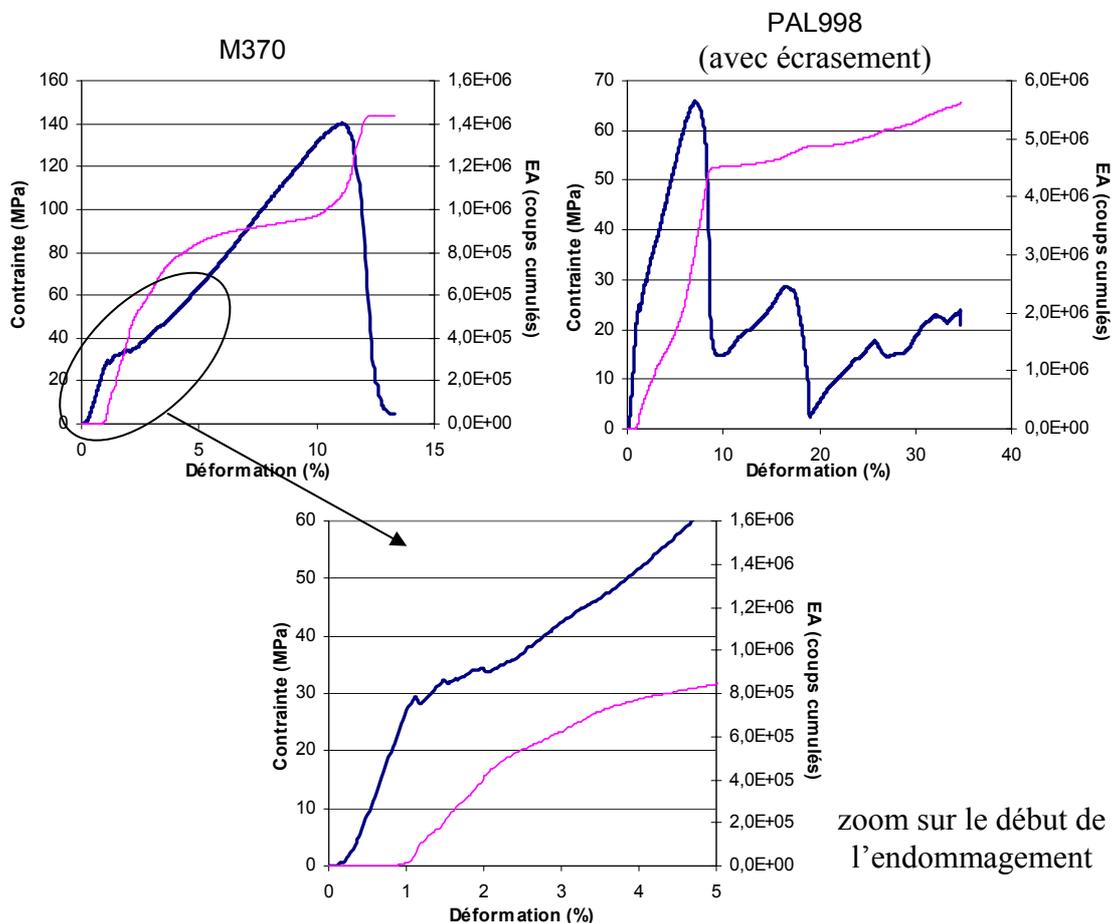


Fig. III.2-12 : Exemples de courbes contrainte – déformation obtenues pendant les essais de compression

Composite	E (GPa)	E/E _{M370} ou PAT1047	$\sigma_{\text{début EA}}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)
M370	2,9 ± 0,5 (0,4)	1	21 ± 2 (1)	139,6 ± 1,1 (2,2)	11,70 ± 0,05 (0,43)
PAT1047	1,9 ± 0,5 (0,1)	1	17 ± 2 (2)	145,0 ± 1,2 (11,5)	11,40 ± 0,05 (0,91)
PALS999	3,3 ± 0,6 (0,4)	1,14	23 ± 2 (3)	151,1 ± 1,3 (9,3)	8,02 ± 0,04 (0,87)
PAL998	2,5 ± 0,5 (0,4)	0,86	19 ± 2 (4)	70,9 ± 0,6 (3,9)	6,75 ± 0,03 (1,82)
PAL1007	4,1 ± 0,6 (0,2)	1,41	39 ± 2 (3)	124,7 ± 1,1 (3,5)	3,99 ± 0,02 (0,40)
PALT1000	2,2 ± 0,5 (0,1)	1,16	20 ± 2 (5)	151,2 ± 1,3 (11,9)	9,26 ± 0,04 (0,64)

Tab. III.2-5 : Propriétés mécaniques des composites en compression dans le sens Z

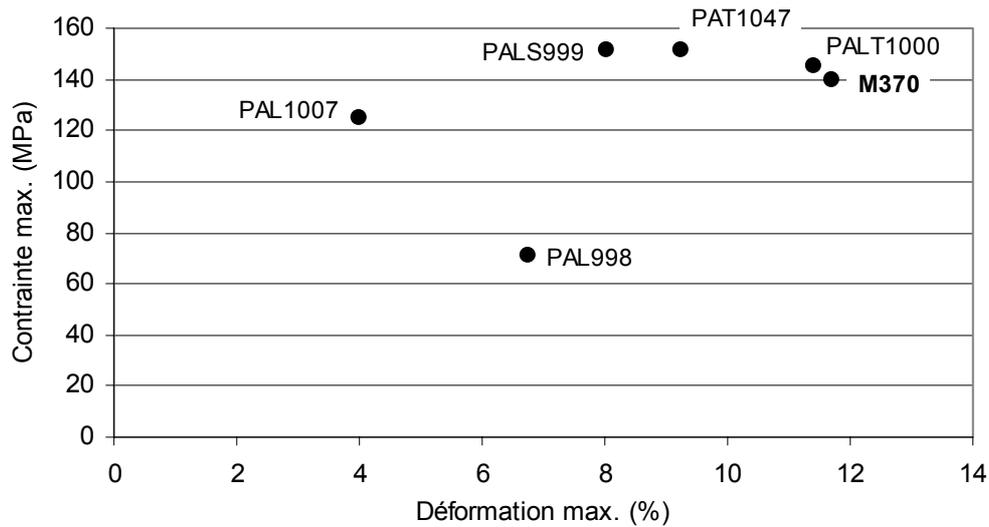


Fig. III.2-13 : Propriétés à rupture des composites, valeurs moyennes

La modulation des interfaces n'a pas d'impact sur la **diffusivité thermique**. Seuls le PAT1047 et le PALT1000, traités thermiquement après densification, se caractérisent par une valeur supérieure par rapport à la référence M370.

En ce qui concerne leur comportement mécanique, tous les composites élaborés sont **tenaces**. En dehors du PAZ1313, ils sont **rigidifiés** en traction, par rapport à la référence M370 et appartiennent en fait à une **même famille**. Ils diffèrent principalement par leur **résistance à la rupture**, en traction comme en compression. Le classement des matériaux reste le même quel que soit le type d'essai mécanique.

3. Récapitulatif des propriétés

Pour les composites M370, PALS999, PAL998, PAL1007, PALT1000 et PAD1340, on connaît les propriétés macroscopiques, mais aussi la microstructure et dans certains cas, la force de la liaison fibre/matrice.

Les résultats par composite sont récapitulés en annexe, sauf pour le PAD1340.

3.1. Composite M370

La référence M370 possède une liaison interfaciale **faible** en cisaillement comme en ouverture, avec un τ_c de l'ordre de 15 MPa et une ouverture des liaisons qui a lieu pour une contrainte macroscopique d'environ 4 MPa.

En accord avec ce qui était attendu, la zone interfaciale ne contient **pas de particules**, les fibres sont **peu rugueuses**. En outre, l'interaction entre fibre et matrice est **faible** : elles ne sont pas liées chimiquement.

Le M370 est **tenace** en traction, avec une contrainte à rupture proche de 85 MPa et une déformation à rupture de l'ordre de 0,54%. La courbe de comportement présente une **inflexion**.

En compression, ce composite supporte un peu moins de 140 MPa pour une déformation de près de 12%. Sa diffusivité thermique vaut 5,45 mm²/s en moyenne.

3.2. Composite PALS999

Dans les zones interfaciales du PALS999, la rugosité des fibres n'est **pas accrue** et la décohésion interfaciale reste **marquée**, comme pour le M370. Les particules présentes sont constituées de **silice** amorphe et de cristaux nanométriques de **SiC**, alors qu'avant la densification, les fibres n'étaient couvertes que d'un dépôt d'oxyde.

Ce composite est caractérisé par une contrainte de cisaillement interfacial d'environ 7 MPa, valeur deux fois **plus faible** que la référence.

En traction, le PALS999 est **tenace**. Il est plus **rigide** que le M370, avec des propriétés à rupture de l'ordre de 90 MPa et 0,54%. Cependant, les valeurs sont plus dispersées.

En compression, il présente une contrainte maximale d'environ 151 MPa et une déformation maximale de près de 8%. La diffusivité thermique ne diffère pas beaucoup de celle du M370 ; elle vaut 6,19 mm²/s.

3.3. Composite PAL998

Le PAL998 est doté d'une liaison fibre/matrice **forte** ; sa contrainte de cisaillement interfacial a été évaluée à 44,1 MPa.

L'interface contient des particules de **SiC** de quelques centaines de nanomètres. Le contact entre fibre et matrice est **très fort**, d'une part à cause de l'existence d'un **pontage chimique** et d'autre part à cause d'une **irrégularité** marquée de la zone de contact.

Ce composite est plus rigide que le M370. Il est **tenace**, mais possède une **faible déformation à rupture** en traction (0,21% pour 59 MPa) et en compression (6,75% pour 71 MPa). Sa diffusivité thermique reste proche de celle du M370 ; elle vaut 5,73 mm²/s en moyenne.

3.4. Composite PAL1007

Pour le PAL1007, la liaison entre fibre et matrice est de force **modérée** en cisaillement : τ_c vaut environ 27 MPa. De plus, l'ouverture des interfaces a lieu pour une contrainte macroscopique de 9,1 MPa, valeur élevée par rapport au M370.

En ce qui concerne la microstructure interfaciale, comme pour le PAL998, une **forte cohésion** fibre/matrice s'accompagne d'une **forte irrégularité** du contact et de la présence de particules. Mais pour ce composite, elles sont faites de **carbone** et non de SiC.

Le PAL1007 est lui aussi **tenace** et plus rigide que le M370. Sa rupture est **prématurée** surtout en traction, avec un σ_r de près de 59 MPa et un ε_r de 0,23%. En compression, il commence à s'endommager lorsque la contrainte atteint 39 MPa, contre 21 MPa pour le M370. Il rompt à environ 125 MPa pour une déformation de 4%. La diffusivité thermique a été estimée à 6,29 mm²/s.

3.5. Composite PALT1000

La contrainte de cisaillement interfacial du PALT1000 est **modérée** : elle vaut 28 MPa. La zone interfaciale ne présente **pas de pontage chimique** et la fibre pas de rugosité accrue par rapport au M370. Elle contient des particules de **carbone** semblables à celles rencontrées aux interfaces fibre/matrice du PAL1007 : elles sont ancrées dans les fibres et leur taille dépasse la centaine de nanomètres.

Le PALT1000 a un comportement mécanique très proche de celui de sa référence le **PAT1047**. Ils sont tous deux **tenaces** et, en traction, **plus rigides** que le M370. La contrainte à rupture du PALT1000 atteint 90 MPa pour une déformation de 0,51%. En compression, ses propriétés à rupture sont proches de celles du M370, avec une contrainte maximale de 151 MPa et une déformation maximale de 9,26% en moyenne. En outre, comme le PAT1047, le PALT1000 se démarque par une diffusivité thermique plus élevée que les autres composites : 7,33 mm²/s.

3.6. Composite PAD1340

Le PAD1340 présente une **forte décohésion** interfaciale. Les particules de **diamant** sont liées non pas aux fibres, mais à la matrice qui les englobe. Les liaisons fibre/matrice s'ouvrent pour une contrainte globale un peu supérieure à celle qui correspond au M370 : 5,9 MPa.

En traction, ce composite est **tenace, plus rigide** que le M370 et présente de bonnes propriétés à rupture. Elles valent en moyenne 79 MPa et 0,47%.

Conclusion partielle

Les modifications apportées à l'état de surface des fibres ont suffi à changer les propriétés du composite C/C de référence, à l'échelle de l'interface, mais aussi à l'échelle macroscopique.

A partir des matériaux analysés par MET (M370, PALS999, PAL998, PAL1007, PALT1000 et PAD1340), trois éléments microstructuraux susceptibles de varier ont été identifiés dans la zone interfaciale :

- la présence de **particules**, dont la nature peut évoluer après le traitement des préformes,
- la **rugosité** du contact, qui dépend de l'importance des aspérités de surface des fibres avant la densification,
- la **cohésion** interfaciale.

Ainsi, les interfaces fibre/matrice des composites élaborés se différencient par leur microstructure, mais aussi leur comportement mécanique : en général, la liaison se trouve **renforcée**. Elle peut également être affaiblie.

En outre, hormis le PAZ1313, tous les composites élaborés sont **plus rigides** que la référence M370. Ils semblent appartenir à une **même famille** de matériaux **tenaces**, à **haute énergie de rupture**. Par contre, cette rupture est plus ou moins prématurée.

Le comportement en compression évolue de façon analogue à celui obtenu en traction. Quant à la diffusivité thermique, elle est affectée par le traitement thermique de la matrice, mais pas par les propriétés interfaciales.

Chapitre III - Partie 3

CORRELATION DES PROPRIETES

L'**étude approfondie** menée sur les composites M370, PALS999, PAL998, PAL1007, PALT1000 et PAD1340 semble montrer qu'il existe une **relation** entre :

- la microstructure de l'interface,
- la force de la liaison fibre/matrice,
- et les propriétés macroscopiques.

En fait, la corrélation entre les propriétés de ces matériaux a permis de définir les **mécanismes d'endommagement** à l'échelle des interfaces, ainsi que le **rôle de l'interface fibre/matrice** dans le comportement mécanique global du composite, notamment en traction. L'interprétation a ensuite pu être généralisée à tous les composites élaborés. Cependant, comme certaines propriétés n'ont pu être déterminées, il a fallu recourir à quelques **hypothèses**.

Ainsi, cette dernière partie du chapitre établit les relations entre :

- ◆ état de surface des fibres – microstructure interfaciale, dans le cas des traitements à base de silice,
- ◆ microstructure – propriétés mécaniques des interfaces,
- ◆ propriétés interfaciales – comportement mécanique des composites.

1. La microstructure interfaciale

Le procédé d'élaboration des quatre composites PALS999, PAL998, PAL1007 et PALT1000 est identique jusqu'au séchage des préformes suivant le dépôt de silice. Or, leur microstructure interfaciale présente des différences **considérables**. Ces différences ne concernent pas uniquement la **nature** des particules, oxyde ou carbure. Elles apparaissent aussi au niveau de la **rugosité des fibres** et de la **cohésion chimique** entre fibre et matrice.

1.1. Origine de la forte cohésion interfaciale

Les composites PAL998 et PAL1007 se caractérisent à la fois par des fibres rugueuses et une forte cohésion interfaciale (**Fig. III.2-3** et **Fig. III.2-4**).

Il a été montré que la rugosité des fibres résultait de la consommation homogène du carbone (par opposition à la consommation inhomogène générant des trous micrométriques) par le $\text{CO}_{2(g)}$ issu de la réaction entre $\text{SiO}_{(g)}$ et $\text{CO}_{(g)}$ (Cf. Chap. II, Part. 3, §2.1.). Or, cette **oxydation ménagée** de la surface des fibres peut aussi provoquer, à l'échelle atomique, une croissance de la surface active par **multiplication des atomes de bord de plan**. Ce phénomène a été observé sur des fibres carbone, notamment ex-PAN, soumises à une oxydation électrochimique [FITZER et al., 1980 ; PAIVA et al., 2000 ; VICKERS et al., 2000]. L'adhésion de matrices polymériques est alors favorisée car plus la surface est réactive, plus le nombre de molécules qui viennent s'y fixer est grand.

La **forte cohésion** entre fibre et matrice observée pour les composites PAL998 et PAL1007 pourrait s'expliquer de façon similaire. En effet, les atomes de bord de plan sont aussi des sites d'adsorption pour les atomes de carbone issus de la densification par voie gazeuse [DELHAES, 2002 ; GOURSAT, 2001]. En présence d'un nombre important de sites actifs, le **processus de nucléation** pourrait s'amplifier. Ceci se manifesterait par une augmentation du nombre d'atomes de carbone fixés au substrat, et donc du nombre de **liaisons chimiques** à l'interface. Il pourrait même en résulter une **continuité** locale de certains plans de carbone entre fibre et matrice (ce qui n'a pu être observé à partir des lames minces préparées) (**Fig. III.3-1**) [LABRUQUERE, 1998].

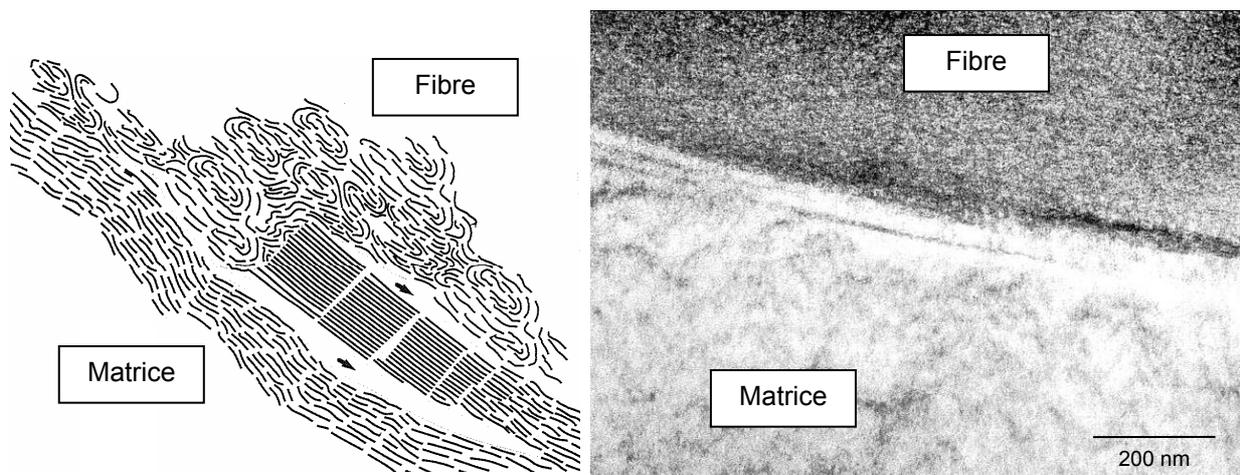


Fig. III.3-1 : Continuité entre les plans de graphène de la fibre et de la matrice à l'interface d'un composite C/C (représentation schématique et cliché MET) [LABRUQUERE, 1998]

1.2. Modification de la composition des interfaces

Les composites PALS999 et PALT1000 n'ont pas subi de traitement thermique au stade préforme. Ils sont donc densifiés avec, sur leurs fibres, un dépôt de silice colloïdale. Or, l'oxyde n'est **pas stable** thermiquement. La morphologie interfaciale évolue alors, même si aucun traitement thermique autre que celui lié à la densification n'a lieu.

• *Pendant la densification*

Dans la zone interfaciale du PALS999, la présence d'amas de silice, ponctuels, montre que les particules nanométriques déposées sur les fibres sont parvenues à **se regrouper** au moment de la densification, sans doute au début du procédé avant que le pyrocarbone ne se fixe (**Fig. III.2-2**).

En outre, la présence de cristaux de SiC dans la silice prouve que la carboréduction a été **initiée**. Les observations MET semblent indiquer que les cristallites de SiC sont au sein de la phase amorphe, mais il est plus probable qu'elles soient au bord, liées à la fibre (artefact dû à l'épaisseur de la lame mince). L'ancrage résultant pourrait expliquer que la silice ne se retrouve pas logée dans la matrice, comme c'est le cas pour les particules de diamant du PAD1340 (**Fig. III.2-6**).

La source de carbone qui est à l'origine des cristallites de SiC, doit être en contact intime avec l'oxyde. En effet, il faut que la réactivité du système soit forte pour que les températures qu'engendre la densification par voie gazeuse (de l'ordre de 1000°C), suffisent à la formation du carbure. Il pourrait s'agir de molécules de CO_(g) chimisorbées à proximité des particules de silice ou bien directement des atomes issus de la surface des fibres.

• *Après la densification*

L'absence de silice dans la zone interfaciale du PALT1000 semble indiquer que la carboréduction a été **totale** (**Fig. III.2-5**). Par contre, aucune particule de SiC n'a été observée, mais des grains de **carbone**, identiques à ceux rencontrés sur les fibres du PAL1007 (**Fig. III.2-4**). C'est le seul point commun entre les microstructures interfaciales des deux composites. En effet, contrairement au PAL1007, le PALT1000 est caractérisé par une **décohésion** entre fibre et matrice ainsi qu'une rugosité à l'interface semblable à celle du M370.

D'un point de vue élaboration, les deux composites PAL1007 et PALT1000 ont subi le **même traitement thermique** pour la carboréduction si ce n'est, dans le premier cas, au **stade préforme** et, dans le second cas, au **stade composite**.

L'état des interfaces du PALT1000 semble confirmer l'hypothèse selon laquelle une forte cohésion résulte de l'oxydation par CO_{2(g)}.

En effet, quand elle se produit sur les fibres d'une préforme, la carboréduction met en jeu une quantité importante de monoxyde de carbone (Cf. Chap. II, Part. 3, §2.1.). Or, dans le cas du PALT1000, la silice est coincée entre fibre et matrice. Au cours du traitement thermique, elle dispose donc de très peu de CO_(g) pour donner SiO_(g) selon la réaction (4). De ce fait, elle va directement consommer le **carbone** des fibres (2). Pour la même raison, le SiO_(g) produit réagira d'abord avec le carbone (3). Puis, une fois que la quantité de CO_(g) issue des réactions (2) et (3) est suffisante, la synthèse du carbure pourra se faire via la réaction (6) qui produit du CO_{2(g)}. Cependant, cette réaction ne doit pas être majoritaire puisque l'absence d'une rugosité accrue des fibres confirme qu'il n'y a pas eu d'oxydation marquée. En outre, même si elle

avait eu lieu, l'augmentation du nombre de sites actifs qui en aurait résulté, n'aurait eu aucun effet sur la cohésion interfaciale, puisque les liaisons chimiques entre fibre et matrice s'établissent justement pendant la densification.

En outre, la dilatation thermique des éléments du composite entraîne la fermeture de la décohésion interfaciale au moment de la carboréduction, compliquant la circulation des gaz qui est nécessaire à la croissance des cristaux de SiC. Cependant, le cas du PALS999 montre que la silice se regroupe **en amas** avant la densification, ce qui explique que les grains synthétisés sur les fibres du PALT1000 soient plus gros et moins nombreux que les particules de silice initialement déposées à leur surface.

Une fois les cristaux de SiC formés, le confinement engendré par la matrice et la présence éventuelle de $\text{CO}_{(g)}$ pourraient provoquer une chute de la pression partielle en **oxygène**, ce qui entraînerait une **oxydation active** du carbure, de façon analogue au cas du PAL1007 (Cf. Chap. II., Part. 3, §2.1.). Ainsi, au cours du palier de 4h, les particules de SiC se transformeraient en grains de carbone.

La microstructure interfaciale dépend fortement du **procédé d'élaboration**. En particulier, dans les systèmes à base de **silice**, selon la **position** du traitement thermique dans le procédé, la morphologie des interfaces change radicalement.

Si la carboréduction a lieu **au stade préforme**, il y a production de $\text{CO}_{2(g)}$ qui consomme le carbone des fibres. Il en résulte une augmentation homogène de leur rugosité, mais aussi une croissance du nombre d'atomes de bord de plan. Ce sont des sites actifs qui interviennent alors pendant la densification, en favorisant l'établissement de **liaisons chimiques** entre fibre et matrice.

Par contre, si la carboréduction se fait **après densification**, il y a uniquement transformation totale de la silice en SiC qui tendrait à s'oxyder en carbone si le traitement thermique est long. Cette hypothèse pourrait être vérifiée en faisant subir au composite PALS999 le même traitement thermique qu'aux préformes PAL998 (sans palier à 1600°C). En outre, l'augmentation de température liée au procédé de densification semble suffire pour **initier** la carboréduction.

2. De la microstructure à l'endommagement des interfaces

Les composites élaborés se différencient de façon notable par les propriétés mécaniques de leurs interfaces fibre/matrice.

En particulier, pour le PAL998, la contrainte de cisaillement interfacial est multipliée par trois par rapport à la référence M370, alors qu'elle est doublée pour le PAL1007 et le PALT1000, et divisée par deux pour le PALS999. La modulation de la force de la liaison résulte, en fait, de l'action combinée de plusieurs éléments microstructuraux :

- le **pontage chimique** existant à l'interface,
- la **rugosité de surface des fibres**,
- les **particules** présentes dans la zone interfaciale.

Chacun de ces éléments peut participer au frottement dans sa phase statique (décollement) et/ou dynamique (glissement).

2.1. Rôle des éléments microstructuraux

L'étude approfondie menée sur quelques composites a permis de comprendre le rôle de la microstructure dans le comportement mécanique des interfaces.

Cependant, en raison du manque de données, l'effet de la rugosité des fibres et des particules sur la force de la liaison interfaciale ne peut être qu'hypothétique.

• *Pontage chimique*

La cohésion interfaciale des composites PAL998 et PAL1007 résulte d'un **pontage chimique** fort entre fibre et matrice, de sorte qu'il n'a pas été détruit au cours du refroidissement suivant la densification. D'ailleurs, la force nécessaire à l'**ouverture** des liaisons fibre/matrice du PAL1007 est beaucoup plus grande que celle correspondant à la référence M370, composite pour lequel les contraintes d'origine thermique (ou la préparation de la lame mince) ont suffi à rompre les liaisons chimiques existantes à l'interface.

Etant donné son impact sur le **décollement** interfacial, le pontage chimique peut accroître de façon considérable la contrainte de **cisaillement** interfacial. Il intervient alors dans la **phase statique** du frottement entre fibre et matrice : éliminer le pontage chimique est nécessaire pour amorcer le glissement de la fibre.

• *Rugosité des fibres*

La rugosité des fibres doit être à l'origine d'un **ancrage mécanique** d'autant plus fort que l'irrégularité de la surface est marquée et que la cohésion interfaciale est forte. En effet, la matrice quand elle se densifie acquiert une surface qui est le reflet de celle de la fibre, avec autant d'aspérités. Or, chaque aspérité des deux surfaces en contact peut constituer un point d'accrochage qui contribue au blocage du système.

Ainsi, la rugosité des fibres participerait à la **phase statique**, tout comme l'ancrage chimique, mais aussi à la **phase dynamique**. En effet, contrairement à l'ancrage chimique, la rugosité existe encore après le décollement interfacial et peut contrarier le frottement. Cependant, son action doit s'atténuer par abrasion au cours du mouvement, d'autant que fibre et matrice sont en carbone.

• *Présence de particules*

L'effet des particules doit dépendre avant tout de leur **dureté**, mais aussi de leur **position** : ancrées à la surface des fibres ou logées au bord de la matrice.

Ainsi, les particules qui sont ancrées à la **surface des fibres** doivent leur conférer une **rugosité artificielle** en rendant leur surface irrégulière, une rugosité d'autant plus marquée que les particules sont grosses et nombreuses.

Si elles sont **plus dures** que les fibres et la matrice, les particules peuvent créer un **ancrage mécanique** qui participe à la phase statique du frottement interfacial, ainsi qu'à sa phase

dynamique, par analogie avec la rugosité propre aux fibres. Ceci expliquerait que le composite PAL998 qui présente des particules dures de SiC directement entre fibre et matrice, possède la contrainte de cisaillement interfacial la plus élevée.

Par contre, si les particules sont moins dures, elles pourraient entraîner l'effet inverse et agir alors comme un **lubrifiant**. Ainsi, en facilitant le glissement des fibres dans leurs gaines matricielles, elles seraient à l'origine d'un **affaiblissement** de la liaison interfaciale.

Ceci concerne :

- les particules de **silice** présentes aux interfaces et donc le PALS999, composite qui a une liaison très faible en cisaillement.
- les particules de **carbone**, synthétisées sur les fibres du PAL1007 et du PALT1000. En effet, bien organisées, elles sont constituées de plans de graphène parallèles, susceptibles de glisser facilement les uns sur les autres, ce qui leur confère un caractère lubrifiant (Cf. Chap. I, Part. 1, §1.2.).

En ce qui concerne les particules logées **au bord de la matrice**, leur d'action doit être plus limitée. C'est le cas pour le PAD1340 (**Fig. III.2-6**).

• *Cas particulier du PALT1000*

Pour le PALT1000, qui contient pourtant des particules lubrifiantes de carbone entre fibre et matrice, la contrainte de cisaillement interfacial issue des essais d'indentation sur fibres est **supérieure** à la valeur obtenue pour la référence M370. En outre, le rechargement observé sur certaines courbes exprime un effet d'ancrage pendant la phase dynamique qui n'est pas observé pour les autres composites (**Fig. III.2-7**) : tout se passe comme si des points d'accroche bloquaient le mouvement de la fibre, provoquant une augmentation de contrainte jusqu'à ce qu'elle soit suffisante pour détruire le blocage, puis le glissement reprend.

Deux hypothèses sont possibles pour expliquer cela :

1. Le traitement thermique après densification est à l'origine d'une **graphitisation partielle** de la matrice (Cf. Chap. I, Part. 1, §1.1). Elle provoque :

- une contraction du volume matriciel, donc un accroissement de la décohésion interfaciale, ce qui va plutôt dans le sens d'une liaison fibre/matrice faible,
- une **rigidification** de la matrice, qui pourrait avoir un impact sur la réponse du composite lors de l'indentation des fibres. En effet, ces essais ne sont pas purs : le résultat est lié à l'élasticité du système et à l'effet Poisson (Cf. Chap. III, Part. 1, §2.2.). Cette hypothèse pourrait être vérifiée en réalisant des essais d'indentation sur fibres à partir de la référence PAT1047.

2. Il se pourrait que le SiC formé ne se soit pas totalement transformé en carbone pendant le traitement thermique (Cf. Chap. III, Part. 3, §1.2.). Des **particules dures** ancrées aux fibres pourraient ainsi subsister, renforcer la liaison interfaciale et générer les points d'accroche qui bloquent le frottement.

2.2. Interaction des éléments microstructuraux

Les trois éléments microstructuraux identifiés peuvent participer au comportement mécanique des interfaces fibre/matrice.

L'étude approfondie menée sur les composites M370, PALS999, PAL998, PAL1007 et PAD1340 donne des pistes pour estimer l'impact de chaque élément sur la force de la liaison entre fibre et matrice (**Fig. III.3-2**). Comme les propriétés de la matrice pourraient interférer dans

l'évaluation de la contrainte de cisaillement interfacial, la valeur obtenue pour le PAL1000 ne peut pas être comparée à celle des autres composites. Il ne sera donc pas pris en compte dans cette analyse.

Pour le M370, la **faible liaison** fibre/matrice résulte de l'absence de pontage chimique (le peu de liaisons qui existait entre fibre et matrice a disparu au cours du refroidissement), de fibres peu rugueuses et de l'absence de particules. Ainsi, lorsque les interfaces de ce composite sont sollicitées, le décollement nécessite peu d'effort et rien ne s'oppose au glissement des fibres.

Quant au PALS999, il présente également une décohésion marquée, pas de rugosité accrue des fibres et en plus, des particules de silice. En agissant comme un lubrifiant, elles facilitent le glissement et sont ainsi responsables d'une **liaison très faible**.

Au contraire, pour le PAL1007, il y a une forte cohésion interfaciale et une rugosité accrue. La combinaison de ces deux éléments suffirait à engendrer une **liaison forte** en mode cisaillement comme en mode ouverture, et ceci malgré l'existence de particules lubrifiantes de carbone.

Le PAL998 a une microstructure interfaciale équivalente à celle du PAL1007 si ce n'est que les particules ne sont pas en carbone lubrifiant mais en SiC dur, ce qui contribuerait à renforcer davantage la liaison. Elle devient alors **très forte**.

Le PAD1340 possède des particules dures équivalentes à celles du PAL998, mais elles sont logées au bord de la matrice, ce qui doit limiter leur action. La liaison doit être **modérée**.

Par comparaison, il est possible d'estimer la **participation** relative des éléments microstructuraux dans la modulation de la force de la liaison fibre/matrice des composites C/C en cisaillement (Tab. III.3-1).

Ainsi, une forte cohésion interfaciale, toujours associée à un accroissement de la rugosité des fibres, double la force de la liaison (M370 – PAL1007). Des particules dures directement entre fibre et matrice ont le même effet et l'augmente donc de l'ordre de 15 MPa (M370 – PAL998 – PAL1007). Enfin, les particules lubrifiantes réduisent la force de la liaison de moitié, donc de 7 MPa (M370 – PALS999). Leur action est annihilée par les éléments renforçants (forte cohésion et rugosité) (M370 – PALS999 – PAL1007).

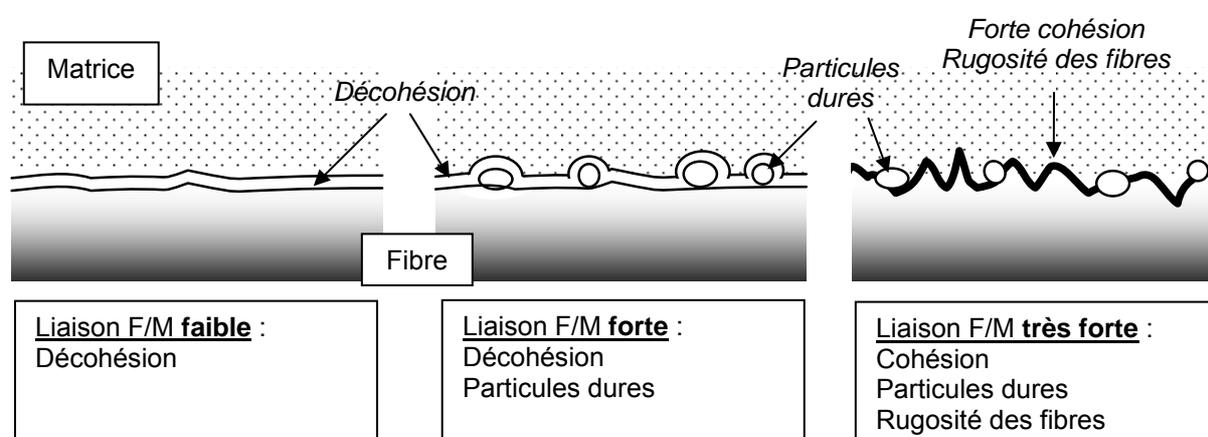


Fig. III.3-2 : Représentation schématique du renforcement des liaisons interfaciales par la microstructure

Composite	Forte cohésion	Rugosité accrue	Particules		τ (MPa)	τ/τ_{M370}
			dures	souples		
M370					14,7 ± 1,0	1
PALS999				X	7,0 ± 1,1	0,5
PAL998	X	X	X		44,1 ± 7,1	3
PAL1007	X	X			27,2 ± 4,4	2

Tab. III.3-1 : Eléments microstructuraux des composites et modulation de la force de la liaison en cisaillement

2.3. Estimation de la force de liaison interfaciale

Pour la plupart des composites élaborés, les propriétés interfaciales (microstructure et force de la liaison) ne sont pas connues. Elles peuvent être **supposée** à partir de l'étude approfondie menée sur quelques uns, par analogie entre les traitements subis par les fibres.

Ainsi, les fibres du **PAL1150** ont subi une carboréduction de silice avant densification, comme le PAL998, donnant des particules de SiC, mais aussi une rugosité des fibres accrue et une forte cohésion entre fibre et matrice. Ce composite doit donc posséder des liaisons fibre/matrice **très fortes**. Leur ouverture a lieu pour une contrainte macroscopique aussi élevée que celle du PAL1007 (Tab. III.2-3).

Ensuite, comme le PAD1340, le **PAS1312** présente des particules dures assez grosses, probablement logées au bord de la matrice, mais pas de forte cohésion interfaciale, ni même de rugosité accrue, puisque les particules ont simplement été déposées. Une telle microstructure doit donc résulter en une liaison fibre/matrice **modérée**. Pour le PAZ1313, les particules sont petites et peu dures ; elles pourraient favoriser le frottement de la fibre dans sa gaine matricielle et donner des liaisons interfaciales **très faibles**.

Le **PATI1316** et le **PAZ1317**, caractérisés par la présence d'une interphase continue, sont deux cas particuliers qui ressemblent peu aux composites étudiés. Cependant, il est tout de même possible d'émettre quelques hypothèses. En effet, l'interphase constituée de particules relativement dures ($TiC_{0,3}N_{0,7}$ ou ZrO_2 avec ZrC), est à l'origine d'une double interface. L'ancrage mécanique doit concerner à la fois la matrice et les fibres. Par contre, le pontage chimique de la matrice, s'il existe, ne peut pas se faire avec la fibre. Ainsi, ces deux composites doivent posséder une liaison interfaciale **modérée**.

La microstructure **régit** le comportement mécanique des interfaces fibre/matrice dans les composites C/C. Elle génère un **ancrage** à la fois chimique et mécanique, qui participe à la phase statique et/ou dynamique du frottement.

Dans les composites élaborés, mis à part le PALT1000, il est fort probable que pontage chimique, rugosité de surface des fibres et action des particules se combinent pour moduler la force de la liaison interfaciale. Il en résulterait :

- **trois** composites à **liaison faible** : M370, PALS999 et PAZ1313,
- **quatre** composites à **liaison modérée** : PAS1312, PAD1340, ainsi que PATI1316 et PAZ1317,
- **un** composite à **liaison forte** : PAL1007,
- et **deux** composites à **liaison très forte** : PAL998 et PAL1150.

3. Des propriétés interfaciales au comportement global

Les composites à interface modulée forment une famille de composites C/C **rigidifiés** : pour une déformation équivalente, ils supportent une contrainte supérieure à la référence M370. Par contre, ils se caractérisent par une **rupture** plus ou moins **prématurée** (Fig. III.2-11).

De manière générale, pour les composites C/C, le rôle des **fibres** est prédominant et l'endommagement dépend fortement de la **structure** (unidirectionnel, tissé, stratifié...).

3.1. Origine de la rigidification

Dans un composite C/C classique, ce sont les fibres qui donnent au matériau sa rigidité. Or, les traitements réalisés pour moduler les interfaces ont modifié les propriétés de surface des fibres et éventuellement, leur contrainte à rupture, mais pas leur module élastique. Les fibres ne sont donc pas à l'origine de la rigidification observée.

Or, l'endommagement du matériau résulte de la **décohésion des fibres non alignées** dans la direction de sollicitation [TALLARON, 1996 ; SIRON et al., 1998 ; LAMON, 2005]. Ce mécanisme a été mis en évidence pour le composite étudié (Cf. Chap. III, Part. 1, §2.3., Fig. III.1-9 et -10). La contribution des nappes qui contiennent ces fibres diminue alors, ce qui surcharge celles qui se trouvent dans l'axe et entraîne ainsi une déformation plus grande, donc une non-linéarité. Cet effet est reflété par la figure Fig. III.1-11 : la rigidité du composite diminue davantage au cours d'un essai de traction, s'il présente des fibres alignées dans la direction de sollicitation (barreaux [0/60/-60]_n).

Pour les composites à interface modulée rigidifiés, les traitements de surface des fibres ont abouti à un **renforcement** de la liaison fibre/matrice, en cisaillement et/ou en ouverture. Ceci retarde donc l'endommagement des nappes hors axe et ainsi, le transfert des efforts sur les fibres les plus sollicitées, ce qui explique la rigidification.

Le comportement du composite PALS999, rigidifié malgré une liaison fibre/matrice affaiblie, amène à s'interroger sur un effet possible des **points de contact** entre les nappes de fils, à l'échelle de la texture. Rendus moins flexibles par la présence de silice, ils pourraient en effet contribuer à minimiser la déformation du matériau.

3.2. Origine de la rupture prématurée

La rupture d'un composite C/C est dictée par la **résistance mécanique** de ses **fibres**. Dans les composites à interface modulée, les éléments microstructuraux présents dans les zones interfaciales pourraient alors se comporter comme des **défauts locaux** (Fig. III.3-3).

• *Tenue des fibres après les traitements de surface*

Il s'avère que les composites les moins résistants sont ceux dont la tenue mécanique des fibres a été affaiblie au cours du traitement (carboréduction). Il s'agit du PAL998, du PAL1007, du PAL1150, du PAT11316 et du PAZ1317.

Cependant, il n'y a **pas de relation biunivoque** entre la contrainte à rupture des fibres et celle du composite. En effet, par exemple, le PAZ1317 est plus résistant que le PAL998, alors que ses fibres cassent plus tôt. Ceci indique que la résistance mécanique des fibres est aussi affaiblie in situ.

• *Impact de la microstructure interfaciale*

Deux types de défauts locaux précipitent la rupture des fibres et donc du composite :

- la forte **cohésion chimique** entre fibre et matrice,
- et les **particules dures**.

Les mécanismes d'endommagement varient selon le type de défauts :

♣ La cohésion chimique participe à **retarder** l'ouverture des liaisons pour les fibres orientées à 30° par rapport à la direction de sollicitation. Par contre, la continuité qu'elle implique autorise la propagation de fissures matricielles dans les fibres et induit également des zones de surcontraintes en surface des fibres et de la matrice, à cause de leur différence de comportement.

♣ Les particules dures, elles, entraînent la rupture des fibres par **indentation**. En effet, en traction, la déformation longitudinale du matériau s'accompagne d'une déformation transversale. De ce fait, en compression comme en traction, les interfaces des fibres dans le sens de sollicitation, celles qui supportent le plus d'effort, sont **comprimées** localement. Des concentrations de contrainte sont ainsi induites par les particules dures à la surface des fibres, ce qui peut provoquer leur rupture.

Contrairement aux particules dures, la forte cohésion interfaciale nécessite donc la propagation de fissures matricielles pour favoriser la rupture. Elle a un **effet marqué** sur la résistance mécanique du matériau, puisqu'elle est présente dans les trois composites les moins tenaces : PAL998, PAL1007 et PAL1150. L'impact des particules semble **plus modéré**. En effet, les composites PATI1316, PAZ1317, PAS1312, PAZ1313 et PAD1340 ont de meilleures propriétés à rupture.

Quant aux deux composites les plus résistants, PALS999 et PALT1000, ils contiennent dans leurs zones interfaciales des particules plus souples de silice ou de carbone.

<p>Le renforcement de la liaison fibre/matrice est à l'origine d'une rigidification du matériau. Les éléments microstructuraux en cause sont aussi ceux qui précipitent la rupture. En effet, ils affaiblissent la résistance mécanique des fibres in situ, en générant des défauts locaux. A noter que l'endommagement des fibres lié au traitement de carboréduction reste un facteur majeur dans la rupture prématurée des composites élaborés.</p>
--

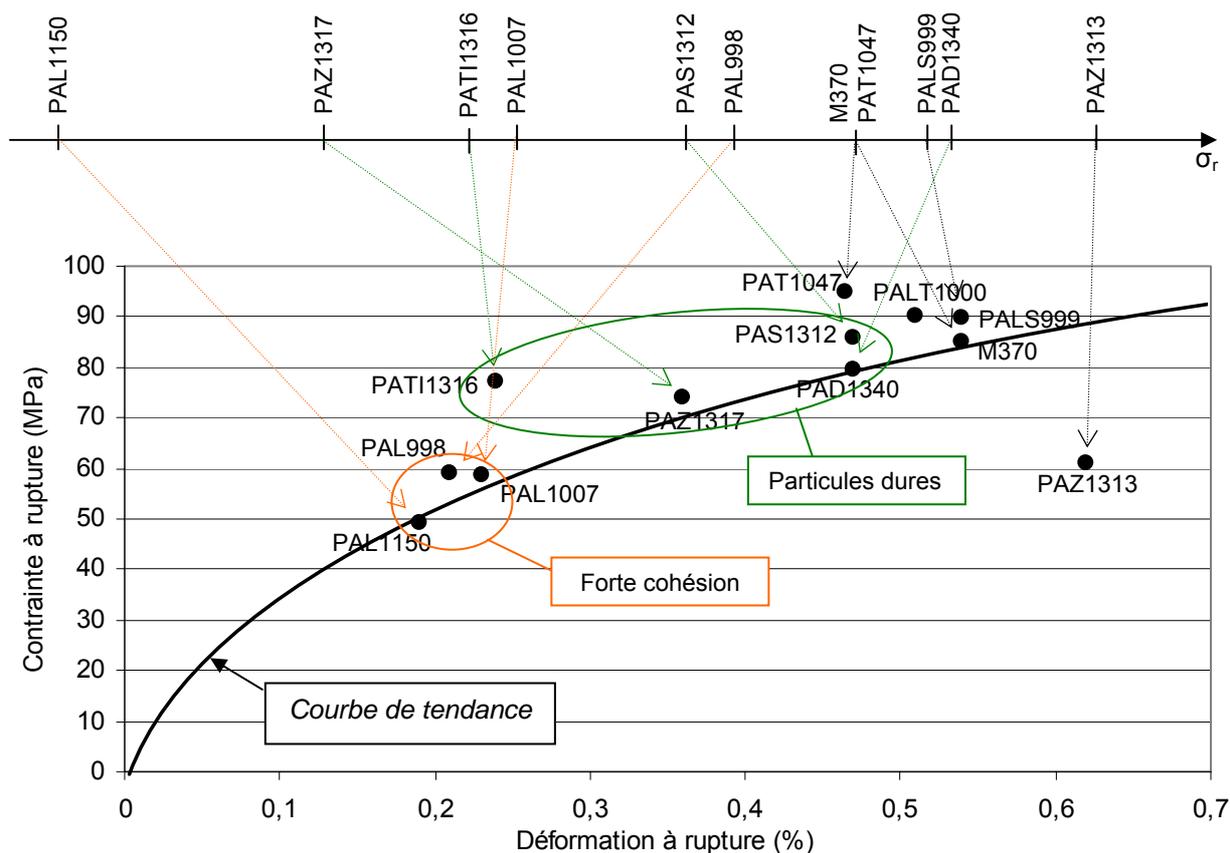


Fig. III.3-3 : Causes principales de la rupture des composites à interface modulée (résistance mécanique des fibres et éléments microstructuraux aux interfaces)

Conclusion partielle

Il existe une **relation** forte entre l'état de surface des fibres, la microstructure des interfaces, leurs propriétés mécaniques et le comportement global des composites C/C.

En effet, l'étude menée sur les composites à liaison interfaciale modulée a montré que :

- ◆ L'état de surface des fibres, qui dépend du **traitement** appliqué, régit la composition et la morphologie des **zones interfaciales**. Ceci concerne la présence de particules, dures ou lubrifiantes, mais aussi la rugosité des fibres et leur activité de surface quand il y a carboréduction de silice au stade préforme. L'activité de surface est à l'origine du pontage chimique entre fibre et matrice.

- ◆ La **microstructure** de l'interface fibre/matrice se répercute sur ses **propriétés mécaniques**, en cisaillement comme en ouverture :

- le pontage chimique s'oppose au décollement interfacial et participe à la phase statique du frottement,

- la rugosité des fibres et celle créée par les particules dures interviennent à la fois dans la phase statique et la phase dynamique, en générant un ancrage mécanique,
- les particules moins dures lubrifient le contact entre fibre et matrice.

♦ La **liaison fibre/matrice** participe au **comportement mécanique** du composite. Si elle est suffisamment forte, elle peut aboutir à une rigidification du matériau en retardant l'endommagement des plis dont les fibres ne sont pas dans la direction de sollicitation. Par contre, l'interface crée sur les fibres des défauts in situ qui précipitent leur rupture (surcontraintes locales, propagation des fissures matricielles dans les fibres et indentation).

Chapitre III

CONCLUSION

L'étude des composites a révélé que les traitements mis au point sont **efficaces** pour moduler les interfaces fibre/matrice, que ce soit du point de vue de leur **microstructure** ou de leurs **propriétés mécaniques**. En réalité, les deux sont liés.

Une variation de l'état de surface des fibres peut agir sur **trois** éléments microstructuraux, à l'échelle du composite :

- la présence de **particules** dans la zone interfaciale,
- l'**interaction** chimique entre fibre et matrice
- et l'**irrégularité** de la zone de contact.

Avec les traitements réalisés, certains éléments ne peuvent être dissociés.

En particulier, la carboréduction de silice au stade préforme s'accompagne d'une **oxydation ménagée** des fibres par $\text{CO}_{2(g)}$. Ceci se manifeste par un accroissement de leur **rugosité** de surface, mais aussi, très probablement, du nombre d'atomes de bord de plan. Ceci pourrait d'ailleurs être vérifié par des mesures de désorption et combustion thermo-programmées [FRANCOIS, 2003 ; FOUQUET, 2003]. Or, il semblerait que ce phénomène favorise l'accrochage de la matrice, en augmentant le nombre de liaisons fortes entre les plans de graphène. Certains peuvent même croître dans la **continuité** des plans de la fibre.

Ainsi, contrairement à l'adjonction de particules, une forte cohésion interfaciale ne peut être obtenue sans intensifier la rugosité du contact et sans générer des grains de SiC ou de carbone à l'interface.

Les trois éléments microstructuraux identifiés se combinent pour **renforcer** ou **affaiblir** la liaison fibre/matrice.

Tout comme la rugosité du contact, les particules sont susceptibles de créer un **ancrage mécanique**, à condition qu'elles soient liées aux fibres et suffisamment dures. Cet ancrage s'oppose au **cisaillement** dans sa phase statique, mais aussi dynamique. Si au contraire, les particules ne sont pas dures, elles agissent comme un lubrifiant.

Le **pontage chimique** participe aussi à la phase statique du frottement. Il peut, en outre, s'opposer à une sollicitation en **ouverture**. Comme l'ancrage chimique est indissociable d'un ancrage mécanique, du moins pour les composites de l'étude, sa présence implique une liaison interfaciale **forte**.

Les composites élaborés sont **tenaces**. La modulation des interfaces aboutit à une **rigidification** analogue à celle observée suite à un traitement thermique de la matrice. Ainsi, si la rupture ne survenait pas de façon prématurée à cause des défauts locaux engendrés par la

microstructure interfaciale, le comportement mécanique de ces composites serait **meilleur** que celui de la référence non traitée, comme le montre l'aire sous la courbe de la figure **Fig. III.3-3**.

Cette étude prouve donc que les interfaces fibre/matrice peuvent **participer** au comportement mécanique des composites C/C.

Pour compléter ces travaux, il serait tout de même intéressant :

- de déterminer la **force de la liaison interfaciale** de tous les composites élaborés afin de vérifier les hypothèses formulées notamment sur l'impact de la position des particules,
- d'apporter une correction de l'**effet Poisson** aux essais d'indentation sur fibres,
- d'étudier un composite à liaison interfaciale forte après un **traitement thermique** destiné à rompre le pontage chimique par retrait de la matrice,
- de réaliser des essais d'**oxydation** sur les composites à interface modulée.

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des travaux réalisés avait pour but de parvenir à déterminer le **rôle de la liaison fibre/matrice** dans le **comportement mécanique** des **composites C/C**, afin d'améliorer leurs performances.

Nous avons montré qu'il était possible en modulant l'interface de modifier le mode d'endommagement du matériau de référence : le **renforcement** de la liaison interfaciale aboutit à une **rigidification** sans affecter les propriétés à rupture, à condition que la liaison ne soit pas trop forte.

Pour parvenir à cette conclusion, des composites à interface modulée ont été élaborés par **traitement de surface** des fibres avant densification. Différentes techniques ont été mises au point de façon à pouvoir les appliquer à des **préformes** fibreuses. Ces techniques mettent en œuvre des procédés **voie liquide**, associés ou non à la **carboréduction**.

Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la carboréduction ont été étudiés de façon à parvenir à la maîtrise des traitements.

Des particules submicroniques ont ainsi été déposées sur les fibres par trempage des préformes dans des **suspensions colloïdales**, avec ou sans **électrophorèse**. Il s'agit de particules de **SiO₂**, de **SiC**, de **ZrO₂** et de **carbone diamant**. Hormis les suspensions à base de silice, les autres sont préparées à partir de poudres. Des couches minces d'oxyde de titane et d'oxyde de zirconium ont également été obtenues par trempage dans des **sol-gel polymériques** contenant du saccharose.

La carboréduction était destinée à transformer la silice, ainsi que les oxydes de Ti et de Zr en **carbures**, généralement en présence de saccharose afin de limiter la dégradation des fibres. A partir de la **silice**, le traitement a abouti à la formation de particules de **SiC**, voire de **carbone** par oxydation du SiC. Il a aussi provoqué un **accroissement de la rugosité** des fibres et l'établissement d'une **interaction forte** entre fibre et matrice pendant la densification. A partir des **oxydes de Ti et de Zr**, la surface des fibres a été recouverte d'une **couche dense** de **TiC_{0,3}N_{0,7}** et de **ZrO₂** contenant des particules de ZrC.

Au final, dix composites à interface modulée ont été élaborés. Ils se différencient par trois éléments microstructuraux :

- la présence de **particules**, de nature variable,
- la **rugosité** des fibres,
- et l'**interaction chimique** entre fibre et matrice.

Outre l'élaboration des composites, cette étude a permis de déterminer les **mécanismes de carboréduction** propres aux systèmes considérés : oxyde (– molécules source de carbone) – préforme. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence :

- l'importance de l'**environnement gazeux** et l'impact du **confinement des fibres** qui favorise les réactions par voie gazeuse et en particulier, l'implication du **monoxyde de carbone**,
- l'influence de la **source de carbone** sur la **réactivité** du système, et finalement sur la **morphologie** des fibres.

Les résultats dépendent donc de nombreux paramètres, qui interagissent. De ce fait, pour les reproduire, il est essentiel de travailler dans les mêmes **conditions de traitement thermique**, autant que faire se peut : taille des préformes, confinement, four, profil thermique, composition de l'atmosphère.

La caractérisation des matériaux élaborés concernait leurs propriétés **globales** et **interfaciales**. Afin de pouvoir comparer les composites, un protocole a été établi sur la base de techniques conventionnelles, hormis pour l'évaluation de la force de la liaison fibre/matrice. Dans ce cas, il a fallu développer une approche adaptée au cas des composites C/C.

L'étude macroscopique compte des mesures de **densité** et de **diffusivité thermique**. Le comportement mécanique a été déterminé en **traction**, à partir de barreaux $[0/60/-60]_n$, et en **compression**, sur cylindres dans le sens Z.

La microstructure interfaciale a été analysée par **MET** à partir de coupes transversales de fibres après densification. Les observations réalisées sont venues compléter les études MEB et AFM menées sur les fibres traitées avant la densification.

La technique développée pour évaluer la **force de la liaison** interfaciale a été mise au point sur un composite de référence et prend en compte les deux modes de sollicitation de l'interface : le cisaillement (mode II, frottement) et l'ouverture (mode I, décollement).

La contrainte de cisaillement, τ_c , a ainsi été déterminée à l'aide d'essais de **push-out**. Des tests de **traction** sur barreaux $[90/30/-30]_n$, couplés à une détection acoustique, ont abouti à une estimation de la contrainte macroscopique qui correspond au début d'ouverture des liaisons.

Les traitements de surface des fibres ont permis de moduler la microstructure et par voie de conséquence, de faire varier la force de la liaison interfaciale et de rigidifier les composites, dont la rupture se trouve plus ou moins prématurée.

L'étude menée sur les composites élaborés a montré qu'il existe une **relation** forte entre l'état de surface des fibres, la microstructure des interfaces, le comportement mécanique à l'échelle de l'**interface** et du **composite**.

◆ L'**état de surface** des fibres, qui dépend du **traitement** appliqué, régit la composition et la morphologie des **zones interfaciales**. Ceci concerne la présence de particules, dures ou lubrifiantes, mais aussi la rugosité des fibres et leur activité de surface, quand il y a carboréduction de silice au stade préforme. L'activité de surface est à l'origine du pontage chimique entre fibre et matrice.

◆ La **microstructure** de l'interface fibre/matrice se répercute sur ses **propriétés mécaniques**, en cisaillement comme en ouverture :

- le pontage chimique s'oppose au décollement interfacial et participe à la phase statique du frottement,
- la rugosité des fibres et celle créée par les particules dures interviennent à la fois dans la phase statique et la phase dynamique, en générant un ancrage mécanique,
- les particules moins dures peuvent lubrifier le contact entre fibre et matrice.

◆ La **liaison fibre/matrice** participe au **comportement mécanique** du composite.

Son renforcement est à l'origine d'une rigidification du matériau via un effet de structure : la décohésion des fibres non alignées dans l'axe de sollicitation est alors retardée, ce qui limite le transfert des efforts vers les fibres les plus sollicitées et ainsi la déformation du matériau.

Les éléments microstructuraux permettant le renfort de la liaison interfaciale sont aussi ceux qui précipitent la **rupture** du composite. Ils affaiblissent la résistance mécanique des fibres **in situ**, en générant des défauts locaux :

- le **pontage chimique** est à l'origine de zones de surcontrainte à l'interface et d'une continuité autorisant la propagation des fissures matricielles dans les fibres,
- et les **particules dures** provoquent une indentation des fibres là où elles sont comprimées.

A noter que l'**endommagement des fibres** lié au traitement de carboréduction reste un facteur majeur dans la rupture prématurée des composites élaborés.

Il est donc possible de modifier le comportement mécanique des composites C/C en modulant l'interface fibre/matrice. Afin de compléter cette étude exploratoire, il pourrait être envisagé quelques travaux supplémentaires :

↳ Parmi les **procédés d'élaboration** utilisés au cours de cette étude, certains pourraient encore être améliorés, notamment ceux qui mettent en jeu la carboréduction.

L'objectif consisterait à :

- *obtenir une répartition ponctuelle de particules de TiC et ZrC* à partir du dépôt des oxydes de Ti et Zr.
- *limiter la dégradation de la résistance mécanique des fibres* qui affecte les propriétés à rupture des composites.
- *évaluer d'autres sources de carbone* comme le noir de carbone qui permettraient d'éviter la formation de gaz oxydants qu'il faut ensuite éliminer.

En outre, il serait intéressant de *parvenir à une oxydation ménagée plus directe en surface des fibres*, par traitement thermique sous atmosphère contrôlée d'oxygène ou de vapeur d'eau, ou bien par traitement plasma.

↳ Le **protocole de caractérisation** établi, à l'échelle de la fibre, de l'interface et du composite, devrait être appliqué dans sa totalité à tous les composites élaborés, de façon à vérifier les hypothèses formulées quant aux propriétés interfaciales.

Il faudrait en plus :

- *mesurer l'activité de surface des fibres*, après carboréduction de la silice, par désorption et combustion thermo-programmées, pour connaître précisément l'impact de l'oxydation ménagée sur le nombre d'atomes de bord de plan.
- *prendre en compte l'effet Poisson*, dans l'approche développée pour évaluer la force de la liaison.
- *étudier l'oxydation des composites élaborés*, pour déterminer le rôle de la microstructure interfaciale dans ce processus.

↳ Enfin, étant donné les résultats de cette étude, il pourrait être intéressant de parvenir à **découpler les éléments microstructuraux** qui participent au comportement mécanique, à l'échelle de l'interface et du composite, de façon à pouvoir évaluer la participation de chacun d'entre eux.

Ainsi, un traitement thermique pourrait permettre de décoller les interfaces fortement liées, afin d'établir l'effet de la rugosité seule dans la phase dynamique du frottement interfacial. Ensuite, s'il est possible de déposer sur les fibres des particules de SiC nanométriques, plus petites que celles utilisées dans le cadre de notre étude, au moyen d'un trempage dans une suspension colloïdale, alors cela devrait permettre de déterminer l'impact de la taille sur le mécanisme d'endommagement et l'hypothèse d'une rupture prématurée par l'indentation.

REFERENCES

[1] DuPont™Tyzor® Organic Titanates – Technical Note – Aqueous Solution Preparation – www.dupont.com/tyzor

[2] DuPont™Tyzor® Organic Titanates – Product Information – Tyzor®TE – www.dupont.com/tyzor

Ahearn C., Rand B. – 1996

Modification of the fibre-matrix bonding in a brittle carbon-carbon composite by controlled oxidation. *Carbon*, **34**(2), p. 239.

Alix I. – 1999

Formation et caractérisation du carbure de silicium à l'interface carbone/silice : influence du substrat carboné. Thèse de l'Université de Haute-Alsace ; n° d'ordre : 99MULH0590.

Archard J.F. – 1953

Contact and rubbing of flat surfaces. *J. of Appl. Phys.*, **24**, p. 981.

Aveston J., Cooper G.A., Kelly A. – 1971

Single and multiple fracture. *Properties of Fiber Composites, Conference Proceedings of the National Physical Laboratory, Editions IPC Science and Technology, Surrey, England*, p. 15.

Avrami M. – 1939

Kinetics of phase change : I. General theory. *J. Chem. Phys.*, **7**, p. 1103.

Avrami M. – 1940

Kinetics of phase change : II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J. Chem. Phys.*, **8**, p. 212.

Avrami M. – 1941

Kinetics of phase change : III. Granulation, phase change and microstructure. *J. Chem. Phys.*, **9**, p. 177.

Bae D.S., Han K.S., Choi S.H. – 1998

Synthesis and characterization of TiO₂-ZrO₂ composite membranes. Dans : Sol-gel processing of advanced materials, p. 349. Ed. Klein L., Pope E., Sakka S., Woolfrey J. The American Ceramic Society.

Bansal R.C., Vastola F.J., Walker P.L. – 1970

Studies on ultraclean carbon surfaces : II. Kinetics of chemisorption of oxygen on graphon. *J. of Colloid and Int. Sci.*, **32**, p. 187.

Baud S. – 2003

Synthèse sur les matériaux imprégnés par des solutions de silice colloïdale de marque commerciale Ludox®. *Note technique MBDCI n°TM64/03*.

Baudry P. – 2004

Etude du résidu carboné et de la liaison fibre/matrice lors de la pyrolyse de composites carbone/phénolique. Thèse de l'Université de Bordeaux I ; n° d'ordre : 2879.

Berger L.M., Gruner W., Langholf E., Stolle S. – 1999

On the mechanism of carbothermal reduction processes of TiO₂ and ZrO₂. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **17**, p. 235.

Berger L.M., Gruner W. – 2002

Investigation of the effect of a nitrogen-containing atmosphere on the carbothermal reduction of titanium dioxide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **20**, p. 235.

Berthier Y. – 1988

Mécanismes et tribologie. Thèse de l'INSA de Lyon ; n° d'ordre : 1-8209.

Berthier Y., Godet M., Brendlé M. – 1989

Velocity accommodation in friction. *Tribo. Trans.*, **32** (4), p. 490.

Biernacki J.J., Wotzak G.P. – 1989

Stoichiometry of the C + SiO₂ reaction. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1), p. 122.

Boch P. – 2001

Alumine, mullite et spinelle, zircone. Dans : Matériaux et Processus Céramiques, Chap. 6. Coll. Mécanique et Ingénierie des Matériaux. Ed. Boch Ph. ; Hermès Science Publications, Paris.

Bourrat X. – 1999

Structure in carbons and carbon artefacts. Dans : Science of carbon material. Ed. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. ; Universidad de Alicante.

Bowden F.P., Tabor D. – 1950

Friction and lubrication of solids. Clarendon Press, Oxford.

Brinker C.J., Scherer G.W. – 1990

Sol-Gel Chemistry: the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing. Academic Press, San Diego.

Briscoe J.B., Warren B.E.W. – 1942

J. Appl. Phys., **13**, p. 364.

Budiansky B., Hutchinson J.W., Evans A.G. – 1986

J. Mech. Phys. Solids, **2**, p. 167.

Carter R.E. – 1961

Kinetic model for solid state reactions. *J. Chem. Phys.*, **34**, p. 2010.

Chandra N., Ghonem H. – 2001

Interfacial mechanics of push-out tests: theory and experiments. *Composites: Part A*, **32**, p. 575.

Chartier T. – 2001

Procédés de mise en forme des céramiques. Dans : Matériaux et Processus Céramiques, Chap. 5. Coll. Mécanique et Ingénierie des Matériaux. Ed. Boch Ph. ; Hermès Science Publications, Paris.

Chertov V.M., Dzhambaeva D.B., Plachinda A.S., Neimark I.E. – 1966

Russ. J. Phys. Chem., **40** (3), p. 282.

Chung D.D.L. – 1994

Carbon fiber composites. Butterworth-Heinemann Publications, Washington, Etats Unis.

Cordero T., Thrower P.A., Radovic L.R. – 1992

On the oxidation resistance of carbon/carbon composites obtained by chemical vapour infiltration of different carbon cloths. *Carbon*, **30** (3), p. 365.

De Farias R., Arnold U., Martinez L., Schuchardt U., Jannini M., Airoidi C. – 2003

Synthesis, characterization and catalytic properties of sol-gel derived mixed oxides. *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, p. 2385.

Delhaes P. – 2002

Review: chemical vapour deposition and infiltration processes of carbon materials. *Carbon*, **40**, p. 641.

Denoirjean-Deriu P., Tristant P., Lefort P. – 1996

Sur la formation du carbure de titane TiC à partir de l'oxycarbure Ti₂OC. *J. Chim. Phys.*, **93**, p. 2025.

Deslandes Y., Sabir F.N. – 1990

Inhibition of oxidation of carbon fibres by sol-gel coatings. *J. Mat. Sci.*, **9**, p. 200.

Dislich H. – 1988

Thin films from the sol-gel process. Dans : Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, Chap. 4. Ed. Klein L.C. ; Noyes Publications, New Jersey.

Douarche N. – 2000

Optimisation de l'architecture et de la nature des constituants pour la tenue en service des composites C/C pour application de freinage. Thèse de l'INSA de Lyon ; n° d'ordre : 2000 ISAL 0072.

Droillard C., Lamon J., Bourrat X. – 1995

Strong interfaces in CMCs : a condition for efficient multilayered interphases. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **365**, p. 371.

Droillard C., Lamon J. – 1996

Fracture toughness of 2D woven SiC/SiC CVI composites with multilayered interphases. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (4), p. 849.

Dupel P. – 1993

CVD/CVI pulsée du pyrocarbone – application aux matériaux composites thermostrostructuraux. Thèse de l'Université de Bordeaux I ; n° d'ordre : 927.

Duvivier E. – 1997

Cinétique d'oxydation d'un composite C/C. Thèse de l'Université de Bordeaux I ; n° d'ordre : 1692.

Eberling-Fux N. – 2006

Matériaux à matrice nanostructurée dans le système Si-B-C-X. Thèse de l'Université de Bordeaux I ; n° d'ordre : 3235.

Edwards I.A.S. – 1989

Structure in carbons and carbon forms. Dans : Introduction to Carbon Science, Chap. 1. Ed. Marsh H. ; Butterworths, London

Ehrburger P., Lahaye J. – 1990

Conf. Proc. NATO Advanced Research Workshop on Fundamental Issues in Control Gasification Reactivity. Ed. Ehrburger P., Lahaye J.; Kluwer Academic Publishers, New York.

Erofeyev B.V. – 1946

A generalized equation of chemical kinetics and its application in reactions involving solids. *C.R. (Dokl.) Acad. Sci. URSS*, **52** (6), p. 511.

Evans A.G., Marshall D.B. – 1989

Acta Metall., **37**, p. 2567.

Evans A.G., Zok F.W., Davis J. – 1991

The role of interfaces in fiber-reinforced brittle matrix. *Comp. Sci. and Tech.*, **42**, p. 3.

Evans A.G., Zok F.W. – 1994

Review: the physics and mechanisms of fibre-reinforced brittle matrix composites. *J. Mat. Sci.*, **29**, p. 3857.

Filsinger D.H., Bourrie D.B. – 1990

Silica to silicon : key carbothermic reactions and kinetics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (6), p. 1726.

Fitzer E., Geigl K.H., Hüttner W. – 1980

The influence of carbon fibre surface treatment on the mechanical properties of carbon/carbon composites. *Carbon*, **18**, p. 265.

Fitzer E., Weiss R. – 1987

Effect of surface treatment and sizing of c-fibres on the mechanical properties of cfr thermosetting and thermoplastic polymers. *Carbon*, **25**, p. 455.

Fitzer E., Manocha L.M. – 1988

Carbon reinforcements and carbon/carbon composites. Ed. Springer Verlag, Berlin.

Fouquet S. – 2003

Comportement tribologique de matériaux composites à fibres de carbone et à matrice céramique dans le système Si-C. Thèse de l'Université de Bordeaux I ; n° d'ordre : 2732.

François M. – 2003

Matériaux composites C/C pour le freinage aéronautique : éléments de compréhension des régimes de frottement et d'usure haut et bas. Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon ; n° d'ordre : 2003-04.

Furukawa Y., Hatta H., Kogo Y. – 2003

Interfacial shear strength of C/C composites. *Carbon*, **41**, p. 1819.

Georges J.M. – 2000

Frottement, usure et lubrification – Tribologie ou science des surfaces. Coll. Sciences et Techniques de l'Ingénieur. Ed. Eyrolles ; CNRS Editions, Paris.

Gibot P. – 2002

Elaboration et caractérisation de matériaux céramiques SiC, TiC et [SiC/TiC] de morphologie contrôlée obtenus par une technique de réplique réactive – Etude du mécanisme de formation. Thèse de l'Université de Haute-Alsace ; n° d'ordre : 02MULH0702.

Ginstling A.M., Brounshtein B.I. – 1950

Diffusion kinetics of reactions in spherical particles. *J. Appl. Chem. URSS*, **23**, p. 1327.

Godet M. – 1984

The third body approach: a mechanical view of wear. *Wear*, **100**, pp. 437-52.

Gogotsi Y., Lavrenko V.A. – 1992

Corrosion of High-Performance Ceramics. Ed. Springer Verlag, Berlin.

Goldstein J.I. – 1977

Electron beam-specimen interaction. Dans : Practical Scanning Electron Microscopy, Chap. 3. Ed. Goldstein J.I., Yakowitz H. ; Plenum Press, New York.

Gotoh Y., Fujimura K., Koike M., Ohkoshi Y., Nagura M., Akamatsu K., Deki S. – 2001

Synthesis of titanium carbide from a composite of TiO₂ nanoparticles/methyl cellulose by carbothermal reduction. *Mat. Res. Bull.*, **36**, p. 2263.

Goursat P. – 2001

Céramiques non-oxydes. Dans : Matériaux et Processus Céramiques, Chap. 7. Coll. Mécanique et Ingénierie des Matériaux. Ed. Boch Ph. ; Hermès Science Publications, Paris.

Greil P. – 2001

Biomorphous ceramics from lignocellulosics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, p. 105.

Guichelaar P.J. – 1997

Acheson process. Dans : Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, Partie II. Ed. Weimer, A.W. ; Chapman and Hall, London.

Guillaumat L., Lamon J. – 1996

Fracture statistics applied to modeling the non linear stress-strain behavior of microcomposites : influence of interfacial parameters. *Int. J. of Fracture*, **82**, p. 297.

Guillaumat L., Lamon J. – 1999

Comportement mécanique et endommagement de composites 2D SiC/SiC. *Revue des Composites et des Matériaux avancés*, **9**, p. 183.

Gruner W., Stolle S., Wetzig K. – 2000

Formation of CO_x species during the carbothermal reduction of oxides of Zr, Si, Ti, Cr, W et Mo. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **18**, p. 137.

Harbach F., Nienburg H. – 1998

Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions : I. Basic concepts and application to Zirconia. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, p. 675.

Hatta H., Goto K., Ikegaki S., Kawahara I., Aly-Hassan M.S., Hamada H. – 2004
Tensile strength and fiber/matrix interfacial properties of 2D- and 3D-carbon/carbon composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** (4), p. 535.

Hennig G.R. – 1966
Electron microscopy of reactivity changes near lattice defects in graphite. *Chem. Phys. Carbon*, **2**, p. 1.

Hsueh C., Becher P., Angelini P. – 1988
Effects of interfacial films on thermal stresses in whisker-reinforced ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (11), p. 929.

Hsueh C.H. – 1993
Evaluation of interfacial properties of fiber-reinforced ceramic composites using a mechanical properties microprobe. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (12), p. 3041.

Hutchinson J.W., Jensen H.M. – 1990
Models of fiber debonding and pull-out in brittle composites with friction. *Mech. of Mater.*, **9**, p. 139.

Jach J. – 1963
The thermal decomposition of NaBrO_3 : Part 1. Unirradiated Material. *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, p. 63.

Jander W. – 1927
Reactions in solid state at high temperatures : I. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **163**, p. 1.

Jero P.D., Kerans R.J., Parthasarathy T.A. – 1991
Effect of interfacial roughness on the frictional stress measured using push-out tests. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (11), p. 2793.

Jiqiao L., Tengfei C., Baiyun H., Gang S., Xiang X. – 2002
Influence of the pore structure of carbon fibers on the oxidation resistance of C/C composites. *Carbon*, **40**, p. 617.

Jolivet J.P. – 1994
De la Solution à l'Oxyde. CNRS Editions, Paris.

Jones L.E., Thrower P.A., Walker P.L.Jr – 1986
Reactivity and related microstructure of 3D carbon/carbon composites. *Carbon*, **24** (1), p. 51.

Jortner J. – 1986
Macroporosity and interface cracking in multi-directional carbon/carbons. *Carbon*, **24**, p. 603.

Jouannigot S., Lamon J. – 2003
Le comportement mécanique du premier corps : endommagement des composites carbone/carbone sous des sollicitations de contact. *CPR Friction des composites carbone/carbone*, rapport final, p. 65.

Jouannigot S., Lamon J., Loubet J.L., Alexis J. – 2004
Investigation of the behaviour of carbon/carbon composites under contact loading using scratch tests. *Key Eng. Mat.*, **264-268**, p. 2271.

Jouannigot S., Lamon J., Alexis J. – 2005

Comportement mécanique des composites carbone/carbone soumis à une sollicitation de contact : essais de rayure. Conf. Proc. JNC14, Compiègne, France ; **1**, p. 497.

Kerans R.J., Parthasarathy T.A. – 1991

Theoretical analysis of fiber pullout and pushout tests. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (7), p. 1585.

Kerans R.J., Parthasarathy T.A., Rebillat F., Lamon J. – 1998

Interface properties in high-strength Nicalon/C/SiC composites as determined by rough surface analysis of fiber push-out tests. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (7), p. 1881.

Krenkel W., Heidenreich B., Renz R. – 2002

C/C-SiC composites for advanced friction systems. *Adv. Eng. Mat.*, **4** (7), p. 427.

Kumar S.R., Suresh C., Vasudevan A.K., Suja N.R., Mukundan P., Warriar K. – 1999

Phase transformation in sol-gel titania containing silica. *Mat. Lett.*, **38**, p. 161.

Labruquère S. – 1998

Protection interne contre l'oxydation des composites carbone/carbone. Thèse de l'Université de Bordeaux I ; n° d'ordre : 1959.

Lahaye J., Louys F., Ehrburger P. – 1990

The reactivity of carbon-carbon composites. *Carbon*, **28**, p. 237.

Laine N.R., Vastola F.J., Walker P.R. – 1963

The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction. *J. Chem. Phys.*, **67**, p. 2030.

Lamon J., Rebillat F., Evans A.G. – 1995

Microcomposite test procedure for evaluating the interface properties of ceramic matrix composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (2), p. 401.

Lamon J. – 2001

A micromechanics-based approach to the mechanical behavior of brittle-matrix composites. *Comp. Sci. and Tech.*, **61**, p. 2259.

Lamon J. – 2005

Relations structure-propriétés dans les composites à matrice céramique et renfort textile. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **30** (6), p. 621.

Lee Y.J. – 2004

Formation of silicon carbide on carbon fibers by carbothermal reduction of silica. *Diamond and Rel. Mat.*, **13**, p. 383.

Lefort P., Maitre A., Tristant P. – 2000

Influence of the grain size on the reactivity of TiO₂/C mixtures. *J. Alloys Comp.*, **302**, p. 287.

Lemaire H. – 2001

Influence de l'interface fibre/matrice sur le comportement mécanique en température des composites C/C. Thèse de l'Université de Bordeaux I ; n° d'ordre : 2346 bis.

Lide D.R. – 1990

Handbook of chemistry and physics, 71st edition. CRC Press, Boston.

Lissart N., Lamon J. – 1997

Damage and failure in ceramic matrix minicomposites : experimental study and model. *Acta. Mater.*, **32**, p. 6107.

Livage J., Sanchez C., Babonneau F. – 1998

Molecular precursor routes to inorganic solids. Dans : Chemistry of Advanced Materials, an Overview, Chap. 9. Ed. Interrante L.V., Hampden-Smith M.J. ; Wiley-VCH, New-York.

Loehman R.E. – 1993

Characterization of ceramics. Butterworth-Heinemann, Stoneham.

Maitre A., Lefort P. – 1997

Solid state reaction of zirconia with carbon. *Solid States Ionics*, **104**, p. 109.

Maitre A., Tetard D., Lefort P. – 2000

Role of some technological parameters during carburizing titanium dioxide. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, p. 15.

Magne P., Duval X. – 1973

Existence de quatre types de sites réactionnels dans l'oxydation du graphite. *Carbon*, **11**, p. 475.

Marchon B., Carrazzi J., Heinemann H. – 1980

TDP et XPS studies of O₂, CO₂ and H₂O adsorption on clean polycrystalline graphite. *Carbon*, **26**, p. 507.

Marshall D.B., Cox B.N., Evans A.G. – 1985

The mechanics of matrix cracking in brittle-matrix fiber composites. *Acta. Met.*, **33** (11), p. 2013.

Matsumoto R.L.K., Forsythe G.D. – 2002

Reduced wear carbon brake material. Brevet américain déposé par Honeywell International Inc. ; n°6 376 431 B1.

Mauchin A. – 1997

Comportement mécanique à haute température de composites carbone-carbone. Thèse de l'Université de Bordeaux I ; n° d'ordre : 1728.

Mischler S. – 1993

Effect of sulphuric acid concentration on the rate of tribocorrosion of iron. *Wear*, **167**, p. 101.

Naslain R., Lamon J., Paillet R., Bourrat X., Guette A., Langlais F. – 1999

Micro/minicomposites : a useful approach to the design and development of non-oxide CMCs. *Composites: Part A*, **30**, p. 537.

Nassau K. – 1992

Synthesis of bulk diamond : history and present status. Dans : Diamond Films and Coatings. Ed. Davis, R.F. ; Noyes Publications, New Jersey.

N'Guyen Van Sang-Trouvat B. – 1996

Analyse et optimisation des interfaces dans les composites carbone/carbone à renfort fibreux. Thèse de l'Université de Bordeaux I ; n° d'ordre : 1635.

Oberlin A. – 1989

High-resolution TEM studies of carbonization and graphitization. Conf. Proc. Chemistry and Physics of Carbon. Ed. Thrower P.A., Dekker M., New York, Etats Unis ; **22**, p. 1.

Oel H.J., Frechette V.D. – 1986

Stress distribution in multiphase system : II. composite disks with cylindrical interfaces. *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (4), p. 423.

Paiva M.C., Bernardo C.A., Nardin M. – 2000

Mechanical, surface and interfacial characterisation of pitch and PAN-based carbon fibres. *Carbon*, **38**, p. 1323.

Pamula E., Rouxhet P.G. – 2005

Influence of surface properties of carbon fibres on the adsorption of catalase. *Carbon*, **43**, p. 1432.

Pierre A.C. – 1992

Introduction aux Procédés Sol-Gel. Coll. FORCERAM, SEPTIMA, France.

Piquero T., Vincent H., Vincent C., Bouix J. – 1995

Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers. *Carbon*, **33** (4), p. 455.

Preiss H., Berger L.M., Szulzewsky K. – 1996

Thermal treatment of binary carbonaceous/zirconia gels and formation of Zr(C,O,N) solid solutions. *Carbon*, **34**, p. 109.

Preiss H., Berger L.M., Schultze D. – 1999

Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, p. 195.

Rambo C.R., Cao J., Sieber H. – 2004

Preparation and properties of highly porous, biomorphic YSZ ceramics. *Mat. Chem. Phys.*, **87**, p. 345.

Rambo C.R., Cao J., Rusina O., Sieber H. – 2005

Manufacturing of biomorphic (Si, Ti, Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing. *Carbon*, **43**, p. 1174.

Rebillat F. – 1996

Caractérisation des interfaces et des matériaux d'interphases dans les CMCs. Thèse de l'Université de Bordeaux I ; n° d'ordre : 1397.

Rebillat F., Lamon J., Naslain R., Lara-Curzio E., Ferber M.K., Besmann T.M. – 1998

Properties of multilayered interphases in SiC/SiC chemical-vapor-infiltrated composites with "weak" and "strong" interfaces. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (9), p. 2315.

Rollin M., Lamon J. – 2005

Détermination des interactions fibre/matrice dans les composites C/SiC et C/C. Conf. Proc. JNC14, Compiègne, France ; **1**, p. 341.

Rouby D., Cherouali H. – 1999

Role of roughness in fibre/matrix interface behaviour. *Key Eng. Mat.*, **164-165**, p. 379.

Rouby D., Louet N. – 2002

The frictional interface: a tribological approach of thermal misfit, surface roughness and sliding velocity effects. *Composites: Part A*, **33**, p. 1453.

Sakai T., Hirosaki N., Aikawa T. – 1991

Sintering aids and thermal conductivity of polycrystalline SiC. Dans : Silicon Carbide Ceramics-1. Ed. Somiya S., Inomata Y. ; Elsevier Applied Science, London.

Savage G. – 1993

Carbon-carbon composites. Chapman and Hall Publications, Londres.

Schneider B. – 1995

Sur l'oxydation active des céramiques à base de carbure de silicium. Thèse de l'Université de Bordeaux I ; n° d'ordre : 1318.

Schroeder H. – 1969

Oxide layers deposited from organic solutions. Dans : Physics of Thin Films. Ed. Hass G., Thun R.E., Vol. 5, p. 87.

Shaffer P.T.B, Mroz T.J. – 1991

Silicon carbide. Dans: ART Handbook of Advanced Ceramic Materials. Ed. Advanced Refractory Technologies Inc., Buffalo.

Sharp J.H., Brindley G.W., Achar B.N.N. – 1966

Numerical data for some commonly used solid state reaction equations. *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, p. 379.

Siron O. – 1996

Approche micro-macro du comportement mécanique et de la rupture d'un composite carbone-carbone à architecture fibreuse multidirectionnelle. Thèse de l'Université de Bordeaux I ; n° d'ordre : 1498.

Siron O., Lamon J. – 1998

Damage and failure mechanisms of a 3-directional carbon/carbon composite under uniaxial tensile and shear loads. *Acta. Mater.*, **46** (18), p. 6631.

Southon P.D., Barlett J.R., Woolfrey J.L., Stevens M.G. – 1998

Evolution of the structure of aqueous zirconia gels during preparation and heating. Dans : Sol-gel processing of advanced materials, p. 75. Ed. Klein L., Pope E., Sakka S., Woolfrey J. The American Ceramic Society.

Sun B., Fan T., Zhang D. – 2004

Production of morpho-genetic TiC/C ceramic. *Mat. Lett.*, **58**, p. 798.

Tallaron C. – 1996

Comportement thermomécanique en présence ou non d'une entaille, sous régimes statique et dynamique, d'un composite multidirectionnel carbone-carbone. Thèse de l'INSA de Lyon ; n° d'ordre : 96 ISAL 0107.

Thomas C.R. – 1993

Overview – What are Carbon/Carbon Composites and What Do They Offer ? Dans : Essentials of Carbon-Carbon Composites, Chap. 1. Ed. Thomas C.R. ; The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Thomas S.M. – 1965

Microscopic studies of graphite oxidation. *Chem. Phys. Carbon*, **1**, p. 121.

Tristant P., Lefort P. – 1993 (1)

Approche cinétique de la réduction carbothermique du dioxyde de titane. *J. Alloys Comp.*, **196**, p. 137.

Tristant P., Lefort P. – 1993 (2)

Cinétique de formation des sous-oxydes de titane lors de la réduction carbothermique du dioxyde. *J. Chim. Phys.*, **90**, p. 91.

Turner K.R., Speck J.S., Evans A.G. – 1995

Mechanisms of deformation and failure in carbon-matrix composites subject to tensile and shear loading. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (7), p. 1841.

Tzapuk A.K., Polobeda L.G., Kovalevskii N.N. – 1978

Oxidation of materials based on boron nitride. Dans : Test Methods and Properties of Materials ; Plenum Publishing Corporation, New York.

Vandenbulcke L., Goujard S. – 1996

Multilayer systems based on B, B₄C, SiC and SiBC for environmental composite protection. Conf. Proc. International Conference on Advanced Materials, Beijing, Chine.

Vickers P.E., Watts J.F., Perruchot C., Chemini M.M. – 2000

The surface chemistry and acid-base properties of a PAN-based carbon fibre. *Carbon*, **38**, p. 675.

Vix-Guterl C., Ehrburger P. – 1997

Effect of the properties of a carbon substrate on its reaction with silica for silicon carbide formation. *Carbon*, **35** (10-11), p. 1587.

Vix-Guterl C., McEnaney B., Ehrburger P. – 1999

SiC material produced by carbothermal reduction of a freeze gel silica-carbon artefact. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, p. 427.

Vix-Guterl C., Alix I., Gibot P., Ehrburger P. – 2003

Formation of tubular silicon carbide from a carbon-silica material by using a reactive replica technique : infra-red characterisation. *Appl. Surf. Sci.*, **210**, p. 329.

Vix-Guterl C., Alix I., Gibot P., Ehrburger P. – 2004

Synthesis of tubular Silicon Carbide (SiC) from a carbon-silica material by using a reactive replica technique : mechanism of formation of SiC. *Acta Mater.*, **52**, p. 1639.

Walker P.L., Rusinko F., Austin L.G. – 1959

Gas reactions of carbon. *Adv. Catalysis*, **11**, p. 133

Walker E.J. – 1993

The importance of fibre type and fibre surface in controlling composite properties. Dans: Essentials of Carbon-Carbon Composites, Chap. 2. Ed. Thomas C.R.; The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Walker T.B., Donaldson J., Whalen P.J. – 1999 (1)

Carbon/carbon friction material. Brevet américain déposé par AlliedSignal Inc. ; n°5 962 135.

Walker T.B., Donaldson J., Whalen P.J. – 1999 (2)

Infiltrated carbon/carbon friction material. Brevet déposé par AlliedSignal Inc., Patent Cooperation Treaty ; n°5 962 135.

Warren R., Carlson M. – 1975

TiC and TiN-coated carbon fibers. Dans : Chemical Vapor Deposition, p. 623. Ed. Blocker J.M., Hintermann H.E., Hall L.H.; Electrochemical Society.

Watanabe K., Kohyama A., Sato S., Serizawa H., Tsunakawa H., Hamada K., Kishi T. – 1996

Evaluation of interfacial shear strength of C/C composites by means of micro-indentation test. *Mater. Trans.*, **37** (5), p. 1161.

Weibull W. – 1939

A statistical theory of the strength of materials. *Ingenioersvetenskapskad. Handl.*, **151**, p. 1.

Weimer A.W., Nilsen K.J. Cochran G.A., Roach R.P. – 1993

Kinetics of carbothermal reduction synthesis of beta-silicon carbide. *AIChE J.*, **39** (3), p. 493.

Weimer A.W. – 1997

Carbothermal Reduction Synthesis Processes. Dans : Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, Partie II. Ed. Weimer, A.W. ; Chapman and Hall, London.

Yoder M.N. – 1992

Diamond properties and applications. Dans : Diamond Films and Coatings. Ed. Davis, R.F. ; Noyes Publications, New Jersey.

Yu A., Gupta V. – 1998

Measurement of in situ fiber/matrix interface strength in graphite/epoxy composites. *Comp. Sci. and Tech.*, **58**, p. 1827.

Zambelli G., Vincent L. – 1998

Matériaux et contacts, une approche tribologique. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

Zhdan P.A., Bors M., Castle J.E. – 1998

In situ scanning force microscopy (SFM) study of the electrochemical activation of carbon fibres. *Comp. Sci and Tech.*, **58**, p. 559.

ANNEXES

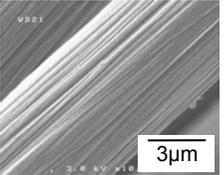
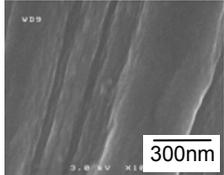
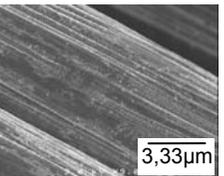
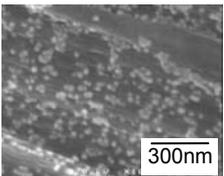
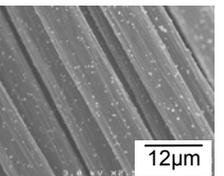
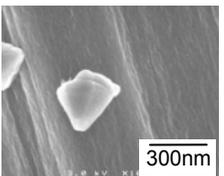
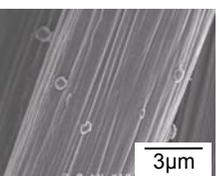
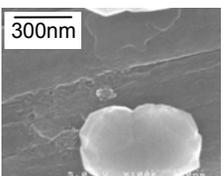
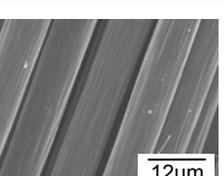
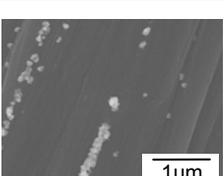
Aide-mémoire	183
Procédés d'élaboration des composites à interface modulée	183
Propriétés des fibres des composites avant densification	184
Réactions impliquées dans la carboréduction	185
Propriétés des composites :	
M370	186
PALS999	187
PAL998	188
PAL1007	189
PALT1000	190
A.1. à A.9. Biblio	191
<u>A.1.</u> Les fibres de carbone	191
<u>A.2.</u> La science du frottement	193
<u>A.3.</u> Stabilité et structure d'un sol-gel polymérique	199
<u>A.4.</u> Stabilité d'une suspension colloïdale – théorie de la double couche	202
<u>A.5.</u> Les interactions de type Van der Waals	205
<u>A.6.</u> Les particules entre fibre et matrice	209
<u>A.7.</u> Caractérisation – principe des techniques d'analyse	210
<u>A.8.</u> Détermination du diamètre des fibres	212
<u>A.9.</u> Propriétés mécaniques des fibres – la statistique de Weibull	213
A.10. à A.12. Détails	214
<u>A.10.</u> Mise au point des procédés d'élaboration – essais infructueux	214
<u>A.11.</u> Résultats des essais mécaniques sur composite	216
<u>A.12.</u> Résultats des essais de push-out	220

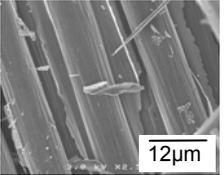
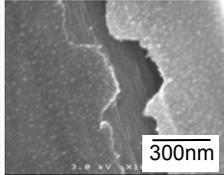
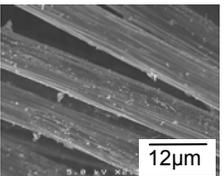
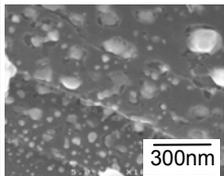
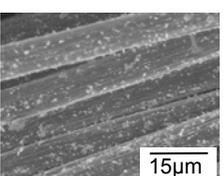
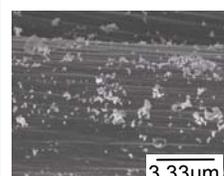
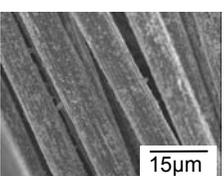
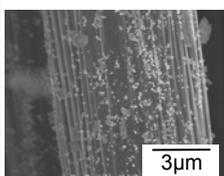
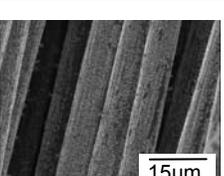
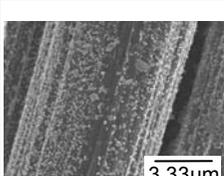
Aide-mémoire :

Procédés d'élaboration des composites à interface modulée

Composite	Traitement de la préforme par voie liquide	THT	Densification	THT	Etat de surface des fibres après traitement
M370	-		Densif.		-
PAT1047	-		Densif.	1600°C-0h	-
PALS999	SiO ₂ -p[2] Trempage dans une suspension colloïdale à 2%pds de SiO ₂		Densif.		Particules de SiO ₂ bien réparties
PAL998	SiO ₂ -p[2] Trempage dans une suspension colloïdale à 2%pds de SiO ₂	1600°C-0h	Densif.		Particules de SiC bien réparties + Rugosité
PAL1007	SiO ₂ -p[2] Trempage dans une suspension colloïdale à 2%pds de SiO ₂	1600°C-4h	Densif.		Particules de C bien réparties + Rugosité
PALT1000	SiO ₂ -p[2] Trempage dans une suspension colloïdale à 2%pds de SiO ₂		Densif.	1600°C-0h	Particules de C
PAL1150	SiO ₂ -p[2]s Trempage dans une suspension colloïdale à 2%pds de SiO ₂ et de saccharose	1500°C-3h	Densif.		Particules de SiC bien réparties + Rugosité
PATI1316	TiB-As Trempage dans le sol-gel à base de Ti(OBu) ⁿ ₄ contenant du saccharose	1500°C-3h	Densif.		Film dense de TiC _{0,3} N _{0,7}
PAZ1317	ZrB-As Trempage dans le sol-gel à base de Zr(OBu) ⁿ ₄ contenant du saccharose	1550°C-3h	Densif.		Film dense de ZrO ₂
PAS1312	SiC-p[0,5]T10D5 Electrophorèse dans la suspension colloïdale à 0,5%vol. de SiC (tension 5V – temps 5min)		Densif.		Particules de SiC bien réparties
PAZ1313	ZrO ₂ -p[0,5]d[0,5]T0 Trempage dans la suspension colloïdale à 0,5%vol. de ZrO ₂ et 0,5 mg/m ² de PEI		Densif.		Particules de ZrO ₂ bien réparties
PAD1340	C _d -d[3] Trempage dans la suspension colloïdale à 0,5%vol. de carbone diamant et 3 mg/m ² de PEI		Densif.		Particules de carbone diamant bien réparties

Aide-mémoire :
Propriétés des fibres des composites avant densification

Fibres	Particules	Etat de surface		R_a (nm)	Tenue méca.	
					σ_r (GPa)	m
Réf. M370 et PAT 1047	-			0,4	2,42 ± 0,16 (0,67)	5,9
PALS 999	SiO ₂			-	2,49 ± 0,17 (0,57)	5,4
PAL 998	SiC			1,4	2,30 ± 0,15 (0,51)	5,0
PAL 1007	C			1,2	2,00 ± 0,14 (0,61)	3,6
PAL 1150	SiC			-	1,48 ± 0,10 (0,37)	4,0

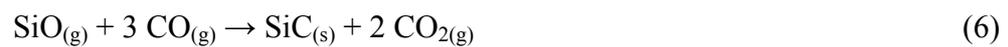
Fibres	Particules	Etat de surface		R_a (nm)	Tenue méca.	
					σ_r (GPa)	m
PATI 1316	TiC _{0,3} N _{0,7}			-	1,95 ± 0,13 (0,60)	2,2
PAZ 1317	ZrO ₂			-	1,75 ± 0,12 (0,53)	3,5
PAS 1312	SiC			-	2,25 ± 0,15 (0,53)	4,6
PAZ 1313	ZrO ₂			-	2,69 ± 0,18 (0,80)	3,3
PAD 1340	C _d			-	2,51 ± 0,17 (0,49)	6,0

Aide-mémoire :
Réactions impliquées dans la carboréduction

• *Carboréduction de la silice, SiO₂*



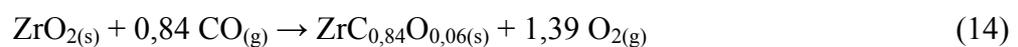
Réaction de Boudouard :



• *Carboréduction du dioxyde de titane, TiO₂*

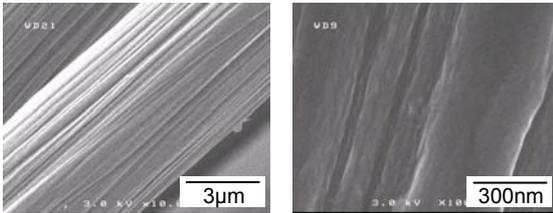


• *Carboréduction de la zirconne, ZrO₂*



Aide-mémoire : Propriétés du composite de référence **M370**

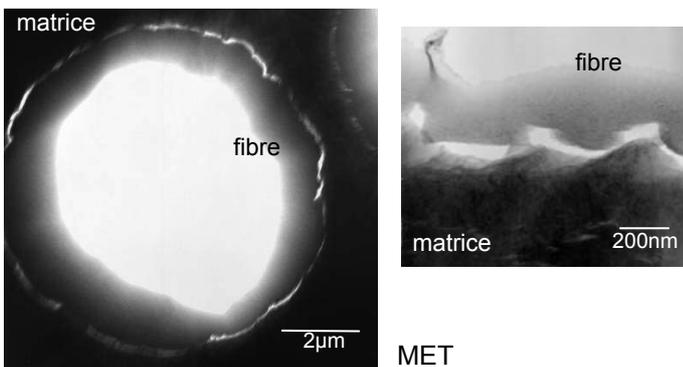
Fibres



MEB

Fibres	M370
R_a (nm)	0,4
σ_r (GPa)	$2,42 \pm 0,16$ (0,67)
m	5,9

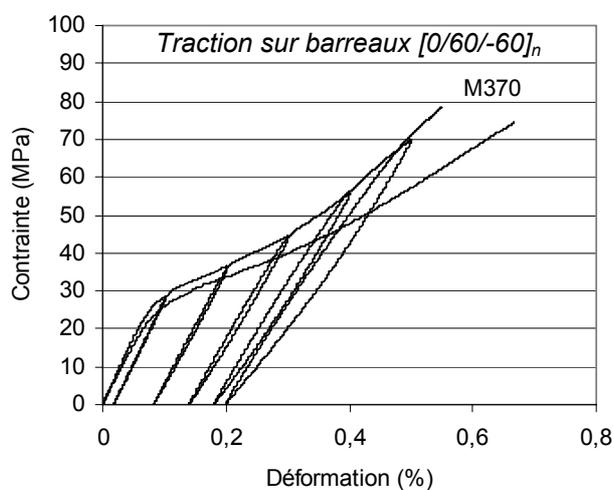
Interfaces fibre/matrice



MET

Interface	M370
τ_c (MPa)	$14,7 \pm 1,0$ (1,8)
σ_d (MPa)	$0,4 \pm 0,1$ (0,5)

Composite

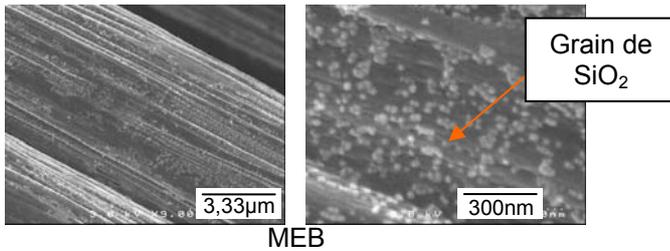


Traction	Propriétés	M370
	E (GPa)	$33,0 \pm 0,8$ (1,7)
	σ_r (MPa)	$84,9 \pm 0,9$ (6,3)
	ϵ_r (%)	$0,54 \pm 0,01$ (0,02)

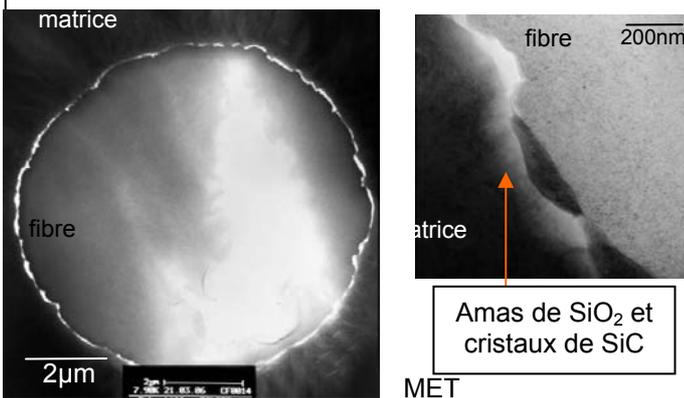
Compression	Propriétés	M370
	E (GPa)	$2,9 \pm 0,5$ (0,4)
	σ_{max} (MPa)	$139,6 \pm 1,1$ (2,2)
	ϵ_{max} (%)	$11,70 \pm 0,05$ (0,43)

Aide-mémoire :

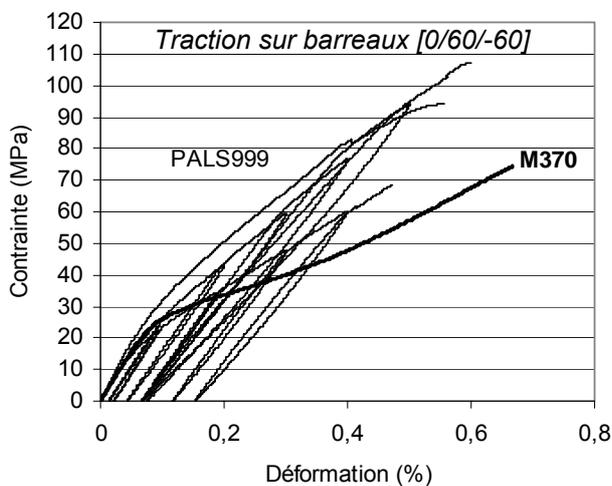
Propriétés du composite à interface modulée PALS999
comparaison à la référence M370

Fibres

Fibres	PALS999	M370	PALS999 / M370
R_a (nm)	-	0,4	-
σ_r (GPa)	$2,49 \pm 0,17$ (0,57)	$2,42 \pm 0,16$ (0,67)	1,04
m	5,4	5,9	0,92

Interfaces fibre/matrice

Interface	PALS999	M370	PALS999 / M370
τ_c (MPa)	-	$14,7 \pm 1,0$ (1,8)	-
σ_d (MPa)	-	$4,0 \pm 0,1$ (0,5)	-

Composite

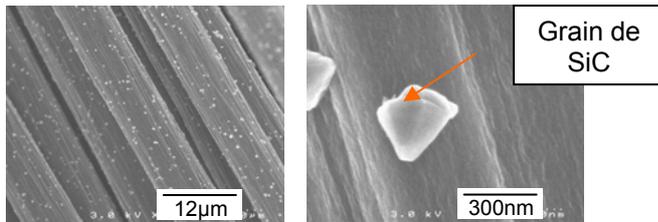
Traction	Propriétés	PALS999	M370	PALS999 / M370
	E (GPa)	$32,6 \pm 0,8$ (3,7)	$33,0 \pm 0,8$ (1,7)	0,97
	σ_r (MPa)	$89,9 \pm 0,9$ (16,0)	$84,9 \pm 0,9$ (6,3)	1,06
	ϵ_r (%)	$0,54 \pm 0,01$ (0,05)	$0,54 \pm 0,01$ (0,02)	1

Compression	Propriétés	PALS999	M370	PALS999 / M370
	E (GPa)	$3,3 \pm 0,6$ (0,4)	$2,9 \pm 0,5$ (0,4)	1,14
	σ_{max} (MPa)	$151,1 \pm 1,3$ (9,3)	$139,6 \pm 1,1$ (2,2)	1,08
	ϵ_{max} (%)	$8,02 \pm 0,04$ (0,87)	$11,70 \pm 0,05$ (0,43)	0,69

Aide-mémoire :

Propriétés du composite à interface modulée **PAL998
comparaison à la référence M370**

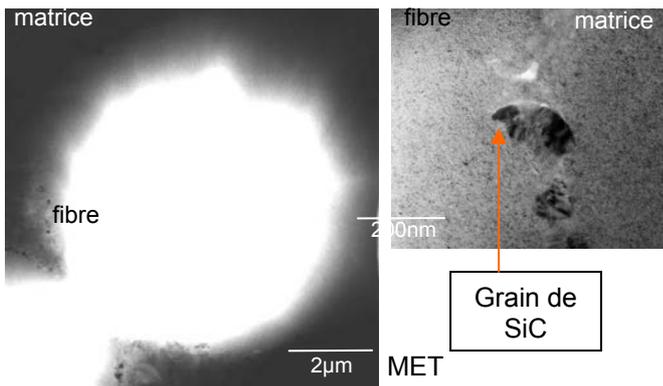
Fibres



MEB

Fibres	PAL998	M370	PAL998 / M370
R_a (nm)	1,4	0,4	3,50
σ_r (GPa)	$2,30 \pm 0,15$ (0,51)	$2,42 \pm 0,16$ (0,67)	0,96
m	5,0	5,9	0,85

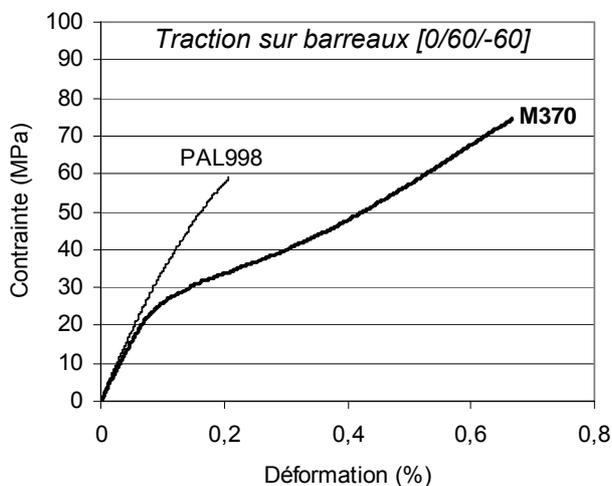
Interfaces fibre/matrice



MET

Interface	PAL998	M370	PAL998 / M370
τ_c (MPa)	$58,3 \pm 9,3$ (10,3)	$14,7 \pm 1,0$ (1,8)	3,97
σ_d (MPa)	-	$0,4 \pm 0,1$ (0,5)	-

Composite



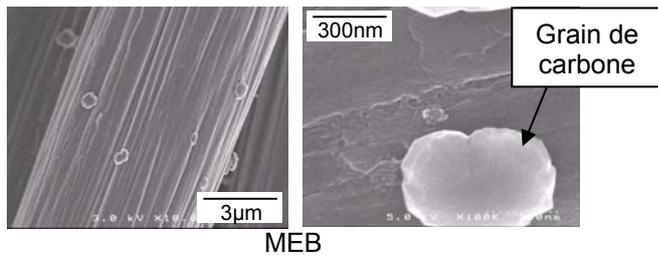
Traction	Propriétés	PAL998	M370	PAL998 / M370
	E (GPa)	$35,2 \pm 0,9$ (4,7)	$33,0 \pm 0,8$ (1,7)	1,03
	σ_r (MPa)	$59,0 \pm 0,6$ (-)	$84,9 \pm 0,9$ (6,3)	0,69
	ϵ_r (%)	$0,21 \pm 0,01$ (-)	$0,54 \pm 0,01$ (0,02)	0,39

Compression	Propriétés	PAL998	M370	PAL998 / M370
	E (GPa)	$2,5 \pm 0,5$ (0,4)	$2,9 \pm 0,5$ (0,4)	0,86
	σ_{max} (MPa)	$70,9 \pm 0,6$ (3,9)	$139,6 \pm 1,1$ (2,2)	0,51
	ϵ_{max} (%)	$6,75 \pm 0,03$ (1,82)	$11,70 \pm 0,05$ (0,43)	0,58

Aide-mémoire :

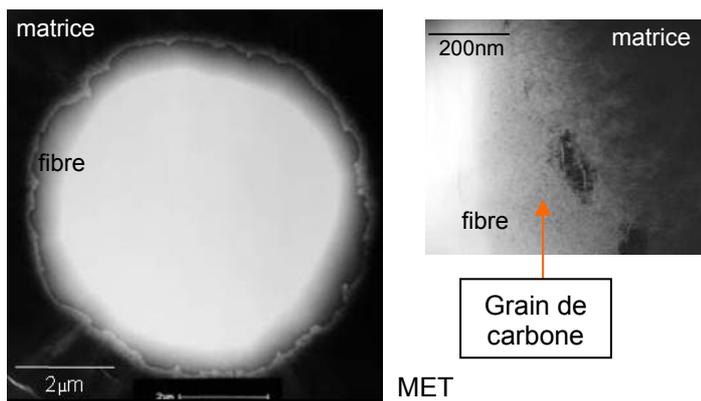
Propriétés du composite à interface modulée PAL1007
comparaison à la référence M370

Fibres



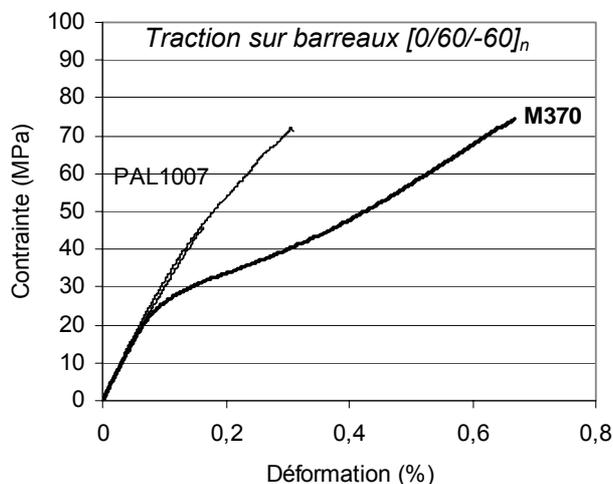
Fibres	PAL1007	M370	PAL1007 / M370
R_a (nm)	1,2	0,4	3,00
σ_r (GPa)	$2,00 \pm 0,14$ (0,61)	$2,42 \pm 0,16$ (0,67)	0,83
m	3,6	5,9	0,61

Interfaces fibre/matrice



Interface	PAL1007	M370	PAL1007 / M370
τ_c (MPa)	60	$14,7 \pm 1,0$ (1,8)	4
σ_d (MPa)	$9,1 \pm 0,2$ (0,3)	$0,4 \pm 0,1$ (0,5)	2,27

Composite

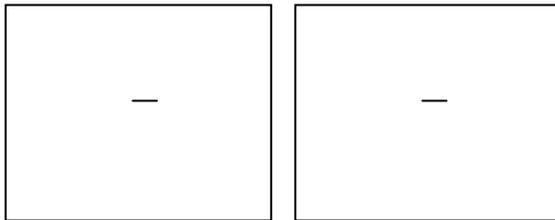


Traction	Propriétés	PAL1007	M370	PAL1007 / M370
	E (GPa)	$30,9 \pm 0,8$ (2,1)	$33,0 \pm 0,8$ (1,7)	0,91
	σ_r (MPa)	$58,8 \pm 0,6$ (13,2)	$84,9 \pm 0,9$ (6,3)	0,69
	ϵ_r (%)	$0,23 \pm 0,01$ (0,07)	$0,54 \pm 0,01$ (0,02)	0,43

Compression	Propriétés	PAL1007	M370	PAL1007 / M370
	E (GPa)	$4,1 \pm 0,6$ (0,2)	$2,9 \pm 0,5$ (0,4)	1,41
	σ_{max} (MPa)	$124,7 \pm 1,1$ (3,5)	$139,6 \pm 1,1$ (2,2)	0,89
	ϵ_{max} (%)	$3,99 \pm 0,02$ (0,40)	$11,70 \pm 0,05$ (0,43)	0,34

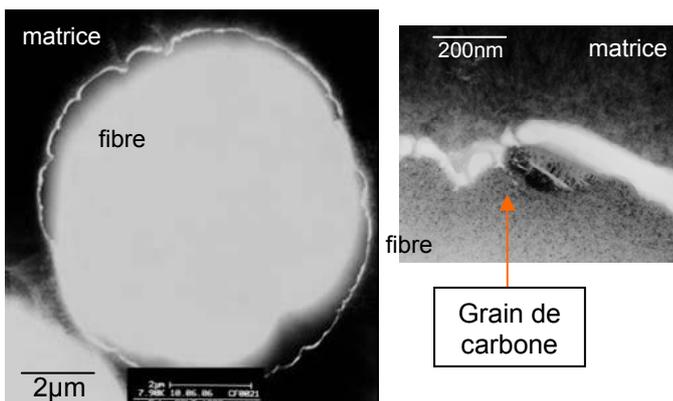
Aide-mémoire :

Propriétés du composite à interface modulée **PALT1000
comparaison à la référence M370**

Fibres

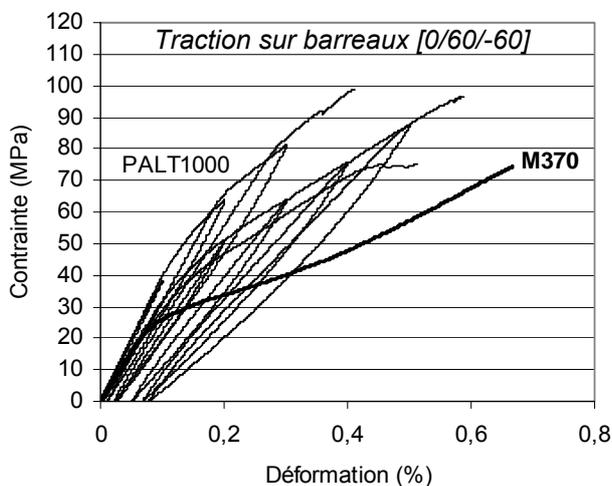
MEB

Fibres	PALT1000	M370	PALT1000 / M370
R_a (nm)	-	0,4	-
σ_r (GPa)	-	$2,42 \pm 0,16$ (0,67)	-
m	-	5,9	-

Interfaces fibre/matrice

MET

Interface	PALT1000	M370	PALT1000 / M370
τ_c (MPa)	$28,0 \pm 5,6$ (6,8)	$14,7 \pm 1,0$ (1,8)	1,90
σ_d (MPa)	-	$0,4 \pm 0,1$ (0,5)	-

Composite

Traction	Propriétés	PALT1000	M370	PALT1000 / M370
	E (GPa)	$34,2 \pm 0,9$ (4,1)	$33,0 \pm 0,8$ (1,7)	0,88
	σ_r (MPa)	$90,3 \pm 0,9$ (10,7)	$84,9 \pm 0,9$ (6,3)	1,06
	ϵ_r (%)	$0,51 \pm 0,01$ (0,07)	$0,54 \pm 0,01$ (0,02)	0,94

Compression	Propriétés	PALT1000	M370	PALT1000 / M370
	E (GPa)	$2,2 \pm 0,5$ (0,1)	$2,9 \pm 0,5$ (0,4)	1,16
	σ_{max} (MPa)	$151,2 \pm 1,3$ (11,9)	$139,6 \pm 1,1$ (2,2)	1,08
	ϵ_{max} (%)	$9,26 \pm 0,04$ (0,64)	$11,70 \pm 0,05$ (0,43)	0,79

A.1. Biblio : les fibres de carbone

Depuis leur naissance, les fibres de carbone ont connu un essor considérable. A l'heure actuelle, ce sont les **fibres ex-PAN** qui s'imposent sur le marché. Plus performantes, elles ont supplanté les fibres ex-rayonne et conservent le monopole face aux fibres ex-brai, plus chères.

• *Historique*

L'intérêt des fibres de carbone s'est tout d'abord porté sur leurs propriétés **électriques**. Swan en 1878 et Edison en 1880 en ont fait des filaments de lampes à incandescentes [THOMAS, 1993]. Les fibres utilisées étaient alors obtenues par traitement thermique de fils de coton à l'abri de l'air. Mais trop fragiles, elles ont été remplacées 30 ans plus tard par des filaments de tungstène.

C'est seulement après la seconde guerre mondiale que les fibres de carbone connurent un regain d'intérêt, cette fois pour leur **légèreté** et leur caractère **réfractaire**. Ces propriétés étaient en effet recherchées par les fabricants américains d'avions militaires et de missiles. Ils développèrent ainsi les fibres de carbone et en parallèle les composites carbone/carbone. Le tout premier contenait des fibres ex-rayonne [WALKER, 1993].

• *Fabrication des fibres ex-PAN*

Le précurseur des fibres ex-polyacrylonitrile est un **polymère** obtenu à l'aide d'initiateurs classiques (peroxyde, persulfate) par l'addition de monomères acrylonitriles, $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$, dont le groupement nitrile est hautement polaire.

Le polymère résultant a une température de transition vitreuse de 80°C et une température de fusion de 350°C , mais il commence à se **dégrader** à des températures beaucoup plus faibles. Bien souvent, des **comonomères** sont ajoutés pour faciliter les étapes ultérieures (diminution de la structure cristalline, stabilisation) ou bien pour contrôler les propriétés des fibres de carbone résultantes.

Lors de l'étape de **stabilisation thermooxydative** ($180\text{-}300^\circ\text{C}$ sous air et sous tension), les fibres PAN subissent à la fois une cyclisation du polymère qui le rend non-plastique, une déshydrogénation qui aboutit à un réseau tridimensionnel de chaînes parallèles et une oxydation qui crée des groupements contenant de l'oxygène (**Fig. A.1-1**). Ces groupements sont utiles à la **carbonisation** ($300\text{-}1500^\circ\text{C}$ sous atmosphère inerte). Ils permettent la formation de liens intermoléculaires, qui s'établissent aussi par déshydrogénation. Le réseau croît ensuite pour donner une structure graphitique dans la direction latérale.

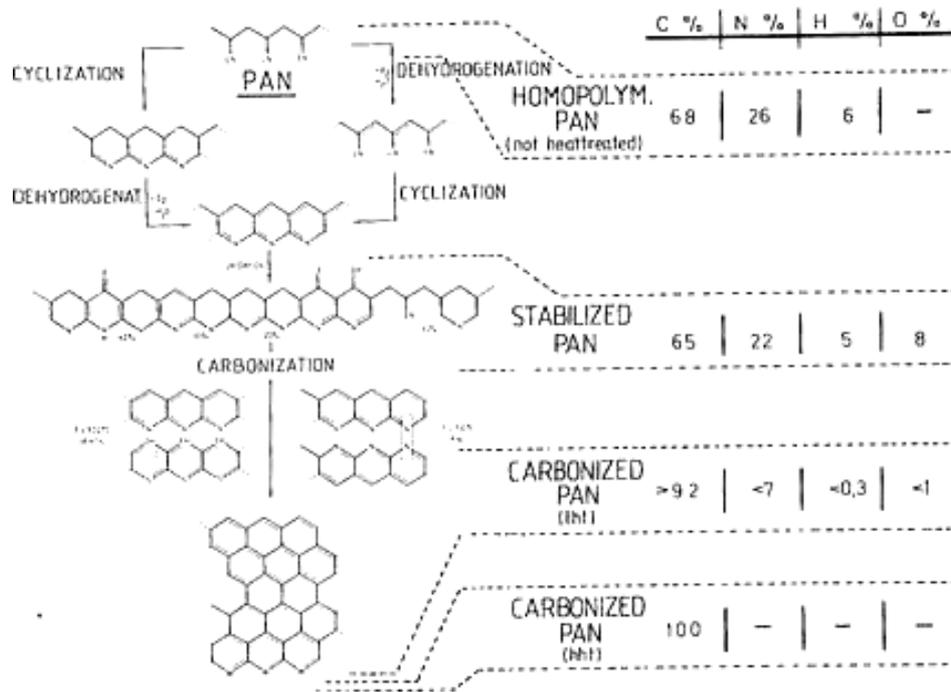


Fig. A.1-1 : Mécanismes de formation des plans graphitiques à l'intérieur des fibres de carbone ex-PAN et évolution de leur composition [FITZER et al., 1998]

A.2. Biblio : la science du frottement

La **tribologie**, ou science du frottement, est l'étude des **surfaces solides en contact** [GEORGES, 2000]. Elle intervient dans de nombreux **systèmes mécaniques**, qu'ils soient issus de notre quotidien, du milieu industriel ou du monde du vivant. Il peut s'agir de pneumatiques, chaussures, engrenages, robots, prothèses biomécaniques...

On distinguera cependant **deux catégories** de systèmes :

- **1.** Ceux pour lesquels les frottements sont **indésirables**, néfastes. Ils sont alors minimisés par **lubrification**. Ces systèmes sont divers ; l'engrenage en est un exemple type.
- **2.** Ceux pour lesquels les frottements sont, au contraire, **indispensables**. Il s'agit notamment des freins, dont le bon fonctionnement est assuré par un **contact dit sec**.

Un système tribologique est généralement caractérisé par deux grandeurs : le **coefficient de frottement** et le **taux d'usure**. Elles peuvent être évaluées à l'aide de **tribomètres**, de type pion-disque ou disque-disque.

On s'intéressera principalement à la tribologie des **freins**, donc au contact sec, bien qu'il puisse parfois se lubrifier naturellement sous l'action des débris formant un film de matière entre les deux corps.

• Le frottement

Le coefficient de frottement est une grandeur qui exprime la **résistance au mouvement** non seulement du matériau, mais de tout le système tribologique. Il va dépendre de la **pression appliquée**, de la **vitesse de glissement**, mais aussi de l'**état des surfaces** en contact. Ce dernier paramètre est à l'origine de l'**adhérence**.

Le coefficient de frottement, μ :

C'est Léonard de Vinci qui le premier introduisit la notion de coefficient de frottement, en plaçant un objet parallélépipédique sur une surface inclinée (**Fig. A.2-1**).

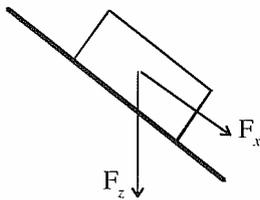


Fig. A.2-1 : Schéma d'un solide posé sur un plan incliné et forces appliquées sur le système

L'objet glisse seulement à partir d'une certaine inclinaison, ce qui permet de définir :

- une **force seuil**, F_x :

$$F_x = F_z \tan\theta$$

avec : θ l'angle d'inclinaison, F_z la force normale.

- et ainsi un **coefficient de frottement**, μ :

$$\mu = \frac{dF_x}{dF_z} = \tan\theta$$

F_x et μ dépendent de la **morphologie des surfaces** considérées, mais pas de l'aire du contact. Cent cinquante ans plus tard, Amontons reprend la théorie de Léonard de Vinci et définit des lois qui impliquent une nouvelle expression de μ :

$$\mu = \frac{F_x}{F_z}$$

Cette expression est communément utilisée depuis.

Frottement statique et dynamique :

Un frottement est en réalité caractérisé par **deux phases** : l'initiation du glissement, phase **statique**, et le maintien du mouvement, phase **dynamique**. Ces deux événements ne requièrent pas la même force, respectivement F_{xs} et F_{xd} . On définit ainsi deux coefficients de frottement :

$$\mu_s = \frac{F_{xs}}{F_z} \quad \text{et} \quad \mu_d = \frac{F_{xd}}{F_z}$$

Les études menées sur des systèmes tribologiques s'intéressent souvent uniquement au **coefficient de frottement dynamique**, communément noté μ . Pour un **contact sec**, μ_s est en général supérieur à μ_d . Le phénomène de **stick-slip**, ou glissement saccadé, illustre bien le principe de frottement statique et dynamique : il s'agit d'une succession de phases d'adhérence, statiques, et de phases de glissement, dynamiques.

Adhérence :

D'un point de vue microscopique, les solides en contact présentent une **rugosité** de surface, plus ou moins marquée, qui intervient de deux façons lors du frottement.

D'abord, les aspérités des deux faces opposées établissent des contacts très localisés, si bien que l'**aire de contact réelle**, A_r , ne correspond en réalité qu'à une faible partie de l'aire apparente, A_a (**Fig. A.2-2**). Selon le modèle de Bowden et Tabor, la **contrainte de cisaillement**, τ , dépend donc de A_r et non de A_a [BOWDEN et al., 1950] :

$$F_x = \tau A_r$$

Ces aspérités peuvent en outre s'imbriquer et provoquer une **adhérence** entre les deux corps. Une résistance au mouvement apparaît alors sans qu'aucune pression ne soit appliquée. Elle est associée à une force appelée force effective d'adhérence F_{x0} . La force de frottement globale s'écrit alors :

$$F_x = F_{x0} + \mu F_z$$

Les **lubrifiants**, solides, liquides ou gaz, sont des matériaux présents dans le contact, entre les deux solides. En s'écoulant pendant le frottement, ils limitent l'adhérence, agissent sur la loi de frottement du système et ainsi sur l'usure. Il existe **deux régimes** en fonction de l'épaisseur du film lubrifiant : **limite** lorsque les aspérités les plus protubérantes peuvent entrer en contact, **hydrodynamique** dans le cas contraire [ZAMBELLI et al., 1998] (**Fig. A.2-3**).

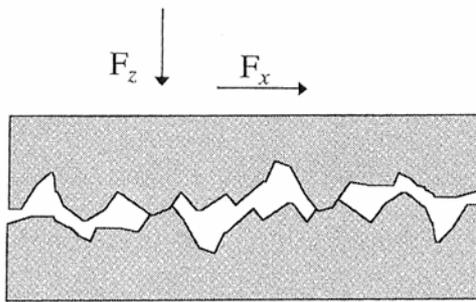


Fig. A.2-2 : Contact entre deux solides et forces appliquées [BOWDEN et al., 1950]

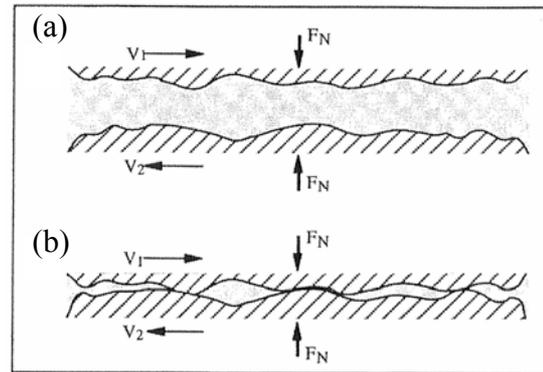


Fig. A.2-3 : Schéma d'un contact lubrifié en régime (a) hydrodynamique et en régime (b) limite [ZAMBELLI et al., 1998]

• Dégradation de la matière

Le frottement de deux corps solides s'accompagne d'une dégradation des surfaces en contact : la force appliquée tend en effet à éliminer ce qui s'oppose au mouvement, donc les aspérités. Il y a alors **formation de débris**, impliquant divers **mécanismes**. Ces débris sont véhiculés dans le contact avant d'être éventuellement éjectés.

Pour un **contact sec**, selon Gobet et Berthier, l'**usure** ne tient compte que des **particules éliminées** ; elle se manifeste par une perte de masse des solides en contact, un changement de forme [GODET, 1984 ; BERTHIER, 1988]. Par contre, les débris qui restent emprisonnés dans le contact forment un film de matière appelé **3^{ème} corps** qui participe au fonctionnement du système tribologique (les deux 1^{ers} corps correspondent aux solides).

Les mécanismes de dégradation :

Les surfaces des solides en contact peuvent se dégrader de **quatre façons** : par adhésion, abrasion, corrosion et fatigue.

L'**adhésion** correspond à l'établissement de **liaisons** entre les aspérités des deux faces opposées. Ces liaisons peuvent être d'ordre mécanique, s'il y a ancrage, ou chimique. Il y a alors interaction entre atomes. Les liaisons chimiques sont généralement faibles, de type Van der Waals. Cependant, des liaisons fortes, covalentes, peuvent se former notamment dans le cas où les solides sont des métaux (soudure). Elles sont très dommageables, contrairement aux liaisons faibles, et peuvent même entraîner une immobilisation, c'est le phénomène de **grippage**.

L'**abrasion** se manifeste par l'action de **particules dures**, capables de dégrader la surface par rayure. Il existe quatre modes d'enlèvement de matière (Fig. A.2-4) :

- découpe,
- labourage, la matière est alors repoussée en surface,
- fracture, si le solide est fragile,
- et arrachage.

L'endommagement va dépendre de la différence de dureté entre les deux matériaux impliqués ainsi que de la morphologie des particules (taille, angularité). On parlera d'abrasion à deux

corps, si celles-ci sont fixées à l'une des surfaces, ou à trois corps, si elles sont libres dans le contact.

Le frottement conduit cependant à **trois processus physiques** fondamentaux :

- le cisaillement des contacts adhésifs,
- le labourage des surfaces par les aspérités,
- le cisaillement du film de 3^{ème} corps.

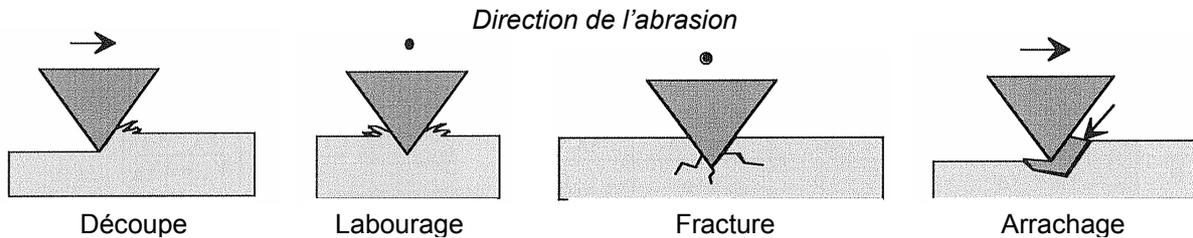


Fig. A.2-4 : Modes d'enlèvement de matière par abrasion

Le taux d'usure :

Le taux d'usure, **W**, peut s'exprimer de plusieurs façons :

- en fonction de la **variation du volume**, ΔV :

$$W = \frac{\Delta V}{V_0} \quad \text{avec : } V_0 \text{ le volume initial.}$$

- en fonction de la **distance parcourue** au cours du frottement, x :

$$W = \frac{V}{x} \quad \text{avec : } V \text{ le volume dégradé.}$$

Selon la théorie d'Archard, tout comme la force de frottement, le **volume dégradé** est proportionnel à l'**aire réelle** du contact [ARCHARD, 1953] :

$$V = A_r x \quad \text{avec : } x \text{ la distance de glissement.}$$

Cependant, alors que tous les contacts entre aspérités participent au frottement, seuls quelques uns génèrent de l'usure, de façon ponctuelle. En effet, une particule peut supporter plusieurs sollicitations avant de céder par fatigue ; elle subira d'abord une déformation plastique, puis élastique. Ainsi, seule une **proportion K** des aspérités va contribuer à l'usure. Donc, en réalité :

$$V = K A_r x \quad \text{et} \quad W = K A_r$$

W est alors exprimé en m^3/m et K est un nombre sans dimension, appelé **coefficient d'usure**.

Or, si l'aire de contact réelle est suffisamment grande, alors :

$$F_z = A_r H$$

avec : H la dureté plastique, qui est définie comme la pression moyenne de contact. La valeur considérée ici est celle du matériau le plus tendre. On peut alors écrire :

$$W = K \frac{F_z}{H}$$

Cette expression du taux d'usure est communément acceptée, bien qu'elle prenne en compte le 3^{ème} corps et qu'elle ne considère que l'usure par abrasion.

Le 3^{ème} corps :

Le 3^{ème} corps a plusieurs effets possibles sur le comportement d'un système tribologique. D'un point de vue macroscopique, le film qu'il forme va porter la **charge** et rééquilibrer le partage des contraintes. En outre, les débris présents dans le contact, peuvent affecter le frottement et modifier les mécanismes d'usure. En fonction de leurs propriétés, ils peuvent avoir une action **abrasive** ou bien **lubrifiante**.

En effet, si le film formé par le 3^{ème} corps est suffisamment **épais**, il peut agir comme un lubrifiant naturel, notamment en permettant l'**accommodation de vitesse**. C'est un processus qui compense le mouvement relatif des deux solides. S'il a lieu par simple cisaillement du film pour les lubrifiants artificiels, il est plus complexe dans le cas de 3^{ème} corps naturel dont la composition varie.

Ainsi, Godet et Berthier ont établi la possibilité de **vingt mécanismes**, en définissant cinq zones de contact (S) et quatre modes d'accommodation (M) (**Fig. A.2-5**) [BERTHIER et al., 1989]. Ainsi :

- les sites S₁ et S₅ correspondent aux **1^{ers} corps**, plus précisément aux zones impliquées dans le contact,
- les sites S₂ et S₄ sont appelés **écrans**, ils désignent les couches superficielles des 1^{ers} corps,
- le site S₃ est le **3^{ème} corps**.

Chacun de ces sites peut participer à l'accommodation de vitesse par :

- déformation plastique, M₁,
- rupture, M₂,
- cisaillement, M₃,
- et roulement, M₄.

Chaque mécanisme est la combinaison d'un site et d'un mode d'accommodation. Il donne un endommagement qui lui est propre. Par exemple, des rouleaux correspondants au roulement de 3^{ème} corps (S₃M₄) ont déjà été observés à partir de plusieurs matériaux [ZAMBELLI et al., 1998] et notamment de composites C/SiC(-Si) [FOUQUET, 2003].

Pour un **frein**, les propriétés lubrifiantes du 3^{ème} corps ont pour effet de réduire l'usure. Mais, ceci peut s'accompagner d'une chute néfaste de la résistance au frottement. C'est le phénomène de **fading**.

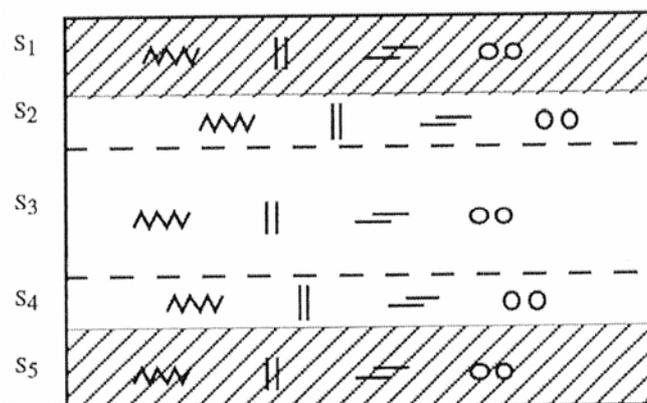


Fig. A.2-5 : Schéma d'un contact sec avec 3^{ème} corps et les sites d'accommodation de vitesse [BERTHIER, 1988]

• *Facteurs environnementaux*

Un système tribologique est très sensible à l'**environnement**, notamment à cause des **températures élevées** et de la **chimie** qui s'opère entre les deux corps.

Echauffement :

Un frottement provoque la dissipation d'une partie de l'**énergie cinétique** du ou des corps en mouvement, sous forme de **chaleur**. La quantité produite, q , s'exprime sous la forme :

$$q = \frac{\mu F_z v}{A_a} \quad (\text{W.m}^{-2})$$

avec : v la vitesse appliquée et A_a l'aire apparente du contact.

Pour bon nombre de systèmes tribologiques (catégorie 1.), cette transformation de l'énergie est considérée comme une perte, et donc minimisée. Au contraire, dans le cas des **freins**, c'est l'objectif premier : un frein est appelé **puits de chaleur** parce qu'il n'a d'autre utilité que d'absorber l'énergie cinétique du véhicule en mouvement. Les **matériaux** utilisés doivent donc être adaptés à la quantité de chaleur générée dans la zone de contact.

Ils doivent :

- avant tout rester **stables chimiquement**, ne pas fondre, ne pas s'oxyder trop rapidement...
- et présenter une **conductivité thermique élevée** de façon à évacuer efficacement la chaleur du contact.

Tribochimie :

Un contact tribologique est un système chimique singulier. Pression et température évoluent très localement, pendant que le 3^{ème} corps est malaxé. De telles conditions sont capables de déplacer les équilibres chimiques et de favoriser des réactions particulières appelées **triboréactions**. Elles mettent souvent en jeu des espèces provenant du milieu environnant (O_2 , H_2O ...). De ce fait, en fonction de la **composition atmosphérique**, la loi de frottement et les mécanismes d'usure peuvent sensiblement varier [FOUQUET, 2003].

En outre, les processus physico-chimiques qui s'établissent, peuvent être **accélérés** par les triboréactions [MISCHLER et al., 1993]. Par exemple, l'attaque chimique des céramiques se fait préférentiellement aux joints de grains. Dans le contact tribologique, ce phénomène est accentué, si bien que l'usure, plutôt que d'être homogène, est accélérée par décohésion intergranulaire.

A.3. Biblio : stabilité et structure des sol-gel polymériques

Les dépôts d'oxyde sont réalisés à l'aide de sol-gel à base d'alkoxyde de Ti ou de Zr. La stabilité de tels sol-gel dépend à la fois du choix de l'**alkoxyde**, du **solvant** et de la présence éventuelle d'une **espèce complexante**. Une fois ces paramètres définis, le taux d'hydrolyse, et le degré de complexation le cas échéant, vont déterminer la structure du produit condensé.

• Difficultés impliquées par les métaux de transition

Les alkoxydes de Ti et Zr sont beaucoup plus réactifs que les alkoxydes de Si.

Ceci s'explique par l'état électronique des atomes Ti et Zr. Ils appartiennent au groupe des métaux de transition d^0 alors que l'atome Si fait partie du groupe IV [BRINKER, 1990 ; LIVAGE, 1998]. Les métaux de transition qui présentent plusieurs états d'oxydation possibles, ont un **nombre de coordination insaturé**. Ils ont donc tendance à utiliser leurs orbitales vacantes pour accepter des électrons de ligands nucléophiles. De ce fait, les alkoxydes de Ti et Zr sont très sensibles à l'hydrolyse et à la condensation qui sont des réactions nucléophiles. Or, une hydrolyse trop rapide conduit à un **précipité**. Il faut donc pouvoir contrôler les cinétiques d'hydrolyse et de condensation.

• Choix du solvant et de l'alkoxyde : stabilisation par oligomérisation

Les alkoxydes de Ti et Zr sont stabilisés par dissolution dans un solvant. Les molécules se lient alors en formant des **oligomères**, qui peuvent se solvater si le solvant est polaire (Fig. A.3-1).

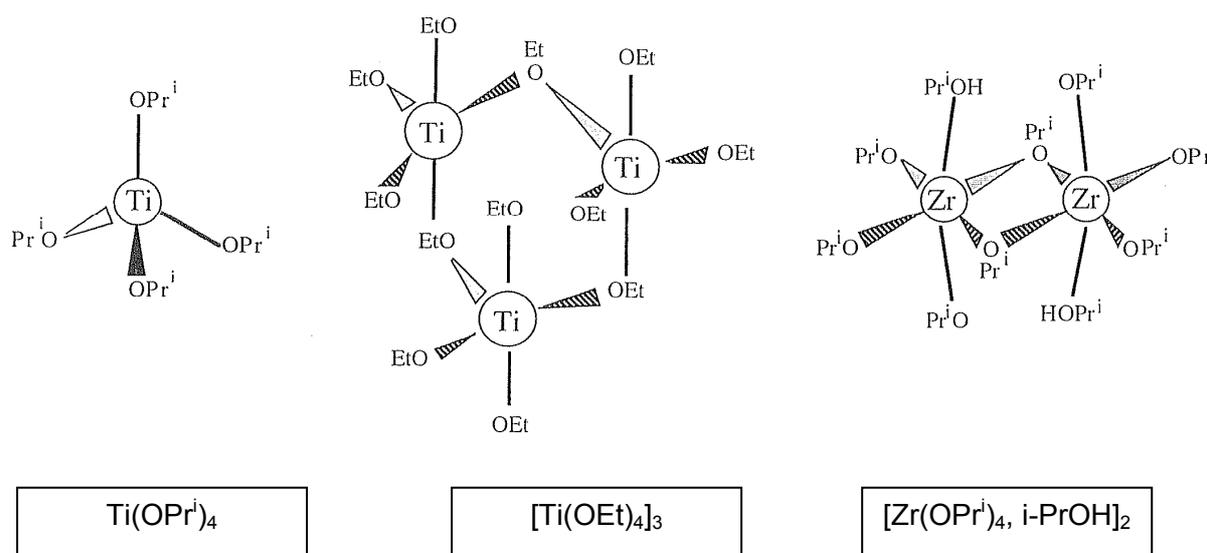


Fig. A.3-1 : Exemple d'alkoxydes oligomérisés dans leur alcool parent [LIVAGE et al., 1998]

Par exemple, dans le cas des alkoxydes de Ti, un précurseur monomérique tel que l'isopropoxyde de Ti, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, dans lequel le titane a une coordinence de 4, va réagir si rapidement avec l'eau qu'il va donner un précipité de TiO_2 polydispersé. Par contre, un précurseur oligomérique tel que $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]_n$, présente des atomes de Ti avec un nombre de coordinence plus grand. L'hydrolyse se fera alors beaucoup plus lentement.

Le degré d'oligomérisation dépend à la fois de la **taille de l'atome métallique**, de son **état d'oxydation** et de l'**encombrement stérique des ligands**. Il est donc essentiel de bien choisir l'alkoxyde en fonction de ses groupements.

• **Modification chimique : stabilisation par complexation**

Alors que les catalyseurs acides ou basiques servent à accroître les cinétiques lentes d'hydrolyse et de condensation des sols à base d'alkoxydes de Si, peu réactifs, des modifications chimiques peuvent être opérées sur les alkoxydes de Ti et Zr pour, au contraire, diminuer leur réactivité.

Ces modifications chimiques, appelées **complexation**, consistent à faire réagir l'alkoxyde, $\text{M}(\text{OR})_n$, avec un composé présentant un groupement hydroxyle, XOH , tel qu'un alcool, un acide, une base... La réaction provoque le départ d'un groupement alkoxyde, ROH :



La complexation stabilise l'atome métallique en augmentant son nombre de coordination. Il se lie à l'espèce complexante XO^- soit par **pontage** (liaison faible), soit par **chélation** (liaison forte) (Fig. A.3-2).

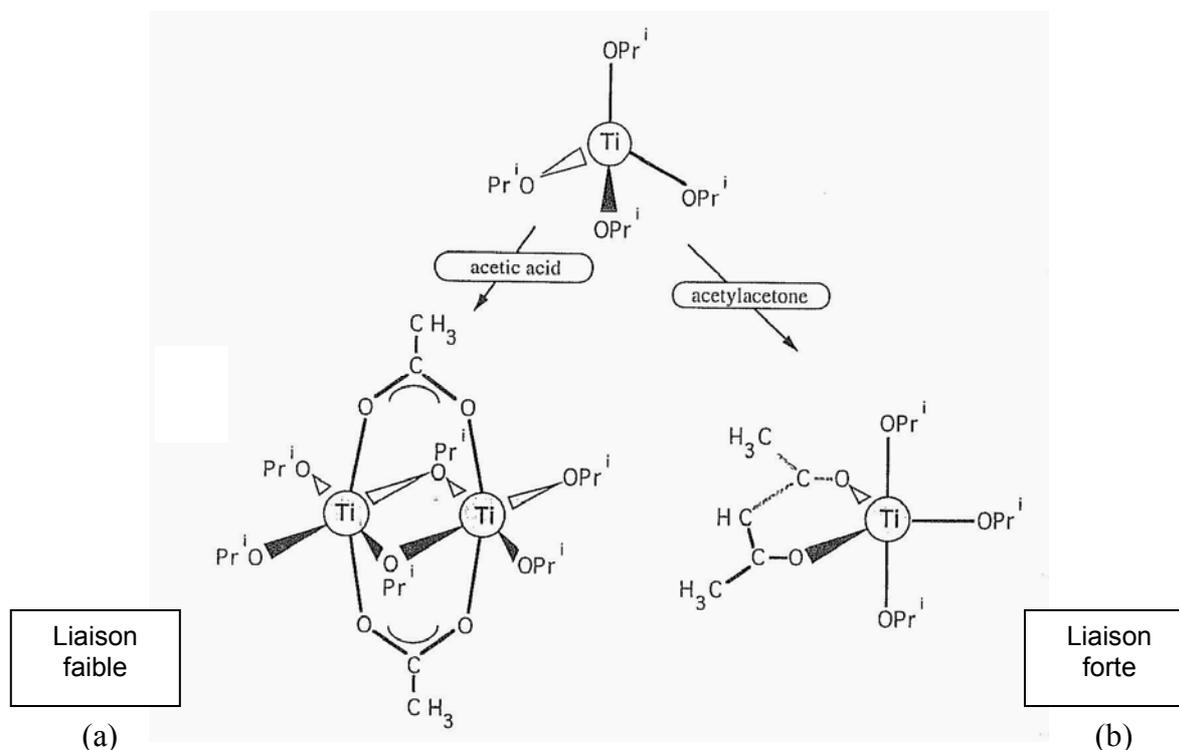


Fig. A.3-2 : Complexation de l'atome métallique Ti par (a) pontage et (b) chélation

L'**acétylacétone** se comporte comme un ligand chélatant. Avec l'isopropoxyde de Ti, il va former uniquement des monomères dans lesquels l'atome métallique a une coordinence de 5. Les nouvelles liaisons sont ainsi tellement fortes que seuls les groupements alkoxydes sont hydrolysés.

• *Variation de la structure du réseau moléculaire*

De la quantité d'eau ajoutée, va dépendre le **taux d'hydrolyse**, h :

$$h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}(\text{OR})_n]$$

Si le taux d'hydrolyse est faible ($h < 1$), il y a formation d'**amas moléculaires**. Si au contraire, il est très élevé ($h \gg 10$), tous les groupements alkoxydes sont éliminés et il ne reste qu'un **polymère oxyde**. Entre ces deux extrêmes, est obtenu un réseau d'oxyde qui conserve des liaisons avec les groupements alkoxydes non hydrolysés. Ils sont très utiles pour le dépôt de films minces, puisqu'ils peuvent réagir avec les groupements hydroxyles présents à la surface du substrat.

Par ailleurs, si un catalyseur acide est ajouté en présence d'une espèce complexante, celle-ci devient labile par protonation. Un **degré de complexation**, x, peut ainsi être défini :

$$x = [\text{XO}^-]/[\text{M}]$$

Tout comme le taux d'hydrolyse, h, le degré de complexation peut influencer la structure du gel final.

A.4. Biblio : stabilité des suspensions colloïdales – théorie de la double couche

La mise en suspension de particules dans un liquide suspensif perturbe la distribution des ions, en générant de nouvelles **interactions électrostatiques**. Le retour à l'équilibre est lié à la formation d'une **double couche** électrique et à la **distance** entre les particules [CHARTIER, 2001].

• Définition et structure de la double couche

La double couche est constituée d'une couche structurée, la **couche de Stern**, et d'une couche diffuse, la **couche de Gouy et Chapman** (Fig. A.4-1).

La couche de Stern est régie par les interactions électrostatiques engendrées par les ions directement adsorbés à la surface des particules. Elle est constituée d'ions très bien organisés, ce qui la rend **compacte**.

La couche de Gouy et Chapman contient des ions dont la distribution dépend à la fois des interactions électrostatiques et de l'agitation thermique. Cette **zone perturbée** entre la surface de la particule et le liquide suspensif s'étend sur une dizaine de nanomètres, selon la charge et la concentration des particules.

La double couche est subdivisée par **trois plans**. La surface est assimilée au plan 0 porteur de la charge σ_0 ; la ligne médiane de la couche de Stern correspond au plan interne de Helmholtz (IHP) de charge σ_{IHP} ; le plan externe d'Helmholtz (OHP) de charge σ_{OHP} est à la fois le plan moyen de la couche de Gouy et Chapman et la limite de la couche de Stern.

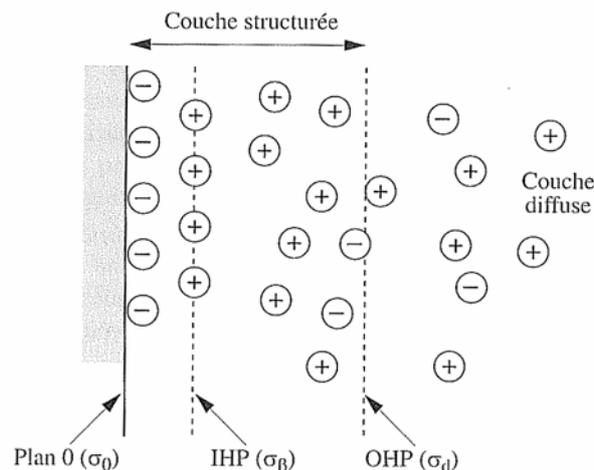


Fig. A.4-1 : Schéma de la double couche électrique avec distribution des charges [CHARTIER, 2001]

• Evolution sous l'action d'un champ électrique

Si la suspension colloïdale est soumise à un champ électrique, les ions du liquide suspensif glissent, à proximité du plan externe d'Helmholtz. Le potentiel électrique de ce plan, ψ_{OHP} , est donc assimilé au potentiel électrocinétique de la particule en mouvement, le **potentiel zêta**, ξ :

$$\xi = \frac{f_h \eta \mu}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

avec : f_h la constante de Henry, dont la valeur dépend du rapport entre le rayon de la particule et l'épaisseur de la couche diffuse (1,5 pour une couche diffuse large et 1 dans le cas contraire), η la viscosité de la solution, μ la mobilité électrophorétique, ϵ_r la constante diélectrique du liquide et ϵ_0 la permittivité dans le vide.

La **mobilité électrophorétique**, μ (en $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$), de particules sphériques correspond à :

$$\mu = v/E$$

avec : v la vitesse des particules, ou vélocité électrophorétique, et E le champ électrique appliqué.

Le potentiel zêta peut être mesuré. Il rend compte de la dispersion des particules, et donc de la stabilité de la suspension. A température ambiante, sa valeur absolue doit être supérieure à 40 mV pour une bonne stabilité. Il peut être déterminé par électrophorèse à partir de systèmes peu concentrés. Dans ce cas, on mesure la vitesse de migration d'une particule élémentaire, sous l'action du champ électrique.

• Théorie DLVO

L'équilibre des particules n'est pas régi uniquement par la répulsion des doubles couches électriques. Il dépend aussi fortement du **mouvement brownien** des particules qui sont petites et des **forces d'attraction de Van der Waals**. C'est la théorie DLVO (Dejarguin, Landau, Verwey, Overbeek). Ces phénomènes tendent à rapprocher les particules.

A cause du mouvement brownien, les couches de Stern peuvent entrer en interaction, ce qui se solde par l'agglomération des particules. L'énergie potentielle d'interaction correspondante, V_R , est estimée à partir de la durée des collisions et du temps de relaxation des couches.

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0a\xi^2\exp[-\kappa(D-2a)]$$

avec : κ l'inverse de la longueur de Debye, a le rayon des particules considérées sphériques et D la distance entre leurs centres.

Quant aux forces de Van der Waals, elles sont dues à des interactions dipolaires au niveau moléculaire. L'énergie potentielle d'interaction entre deux particules, V_A , s'écrit :

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{D^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{D^2} + \text{Ln} \frac{D^2 - 4a^2}{D^2} \right]$$

avec : A la constante de Hamaker.

L'énergie potentielle totale correspond à la somme des énergies de répulsion et d'attraction. Or, les énergies d'attraction sont liées à la **distance** entre les particules (Fig. A.4-2). Stabiliser une suspension sera donc d'autant plus difficile que les particules sont proches, donc que le système est concentré.

En outre, quand le dispersant est un polymère, comme le PEI, les chaînes moléculaires qui viennent s'adsorber en surface des particules, entraînent la formation d'une couche d'autant plus épaisse que les chaînes sont longues. Or, cette couche peut empêcher les particules de se rapprocher suffisamment pour faire intervenir les forces d'attraction. Dans ce cas, la stabilisation du système est lié à un effet d'interaction stérique, dont le potentiel est noté V_{RS} .

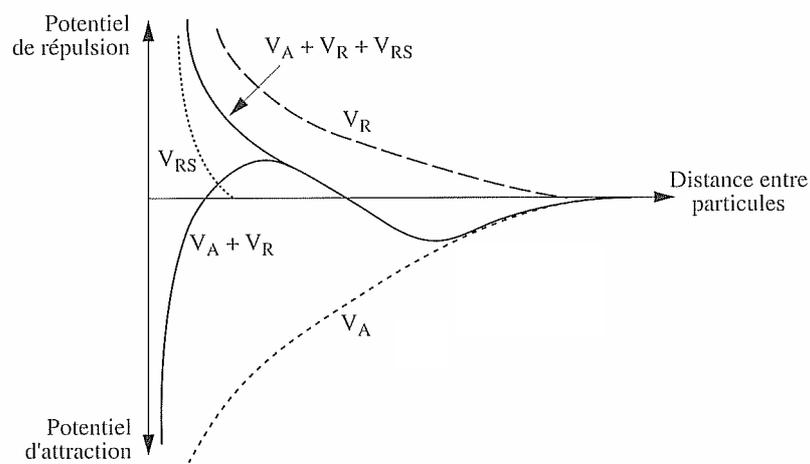


Fig. A.4-2 : Evolution des énergies potentielles en fonction de la distance des particules
[CHARTIER, 2001]

A.5. Biblio : les particules entre fibre et matrice

Les particules sélectionnées pour moduler les interfaces fibre/matrice des composites C/C divergent par leurs propriétés thermiques, chimiques, mécaniques, cristallographiques.

• *Le carbure de silicium, SiC*

Dans un composite de friction, SiC présente des propriétés spécifiques qui combinées à celles du carbone, confèrent au matériau un comportement tribologique amélioré [KRENKEL et al., 2002]. En effet, c'est un matériau **dur** (Tab. A.5-1), ce qui allié à l'autolubrification du carbone, permet d'**accroître le coefficient de frottement sans augmenter l'usure**. De plus, il est très stable thermiquement (Tab. A.5-2) de par sa **conductivité thermique élevée** [SHAFFER et al., 1991 ; SAKAI et al., 1991] et son **coefficient de dilatation faible**, qui résulte de liaisons interatomiques fortes.

En outre, SiC présente une bonne inertie chimique et notamment une **bonne résistance à l'oxydation**. En effet, il commence à s'oxyder à 1000°C, contre 600-700°C pour les carbures ne contenant pas de silicium [GOGOTSI, 1992]. Cette particularité est liée à la formation d'une **couche de silice** protectrice, si la pression partielle d'oxygène est suffisante et les températures modérées. En effet, il existe deux régimes d'oxydation : l'**oxydation passive** (1) qui protège le substrat, et l'**oxydation active** (2) pour de faibles pressions d'oxygène et de fortes températures, qui produit du monoxyde de silicium volatil, SiO [GOURSAT, 2001] :



La couche de silice formée par oxydation passive, est amorphe puis cristallise à partir de 1100°C. Elle peut donner des produits de réaction complexes en présence d'impuretés. Les paramètres de transition entre les deux régimes sont bien connus (Fig. A.5-1) [SCHNEIDER, 1995].

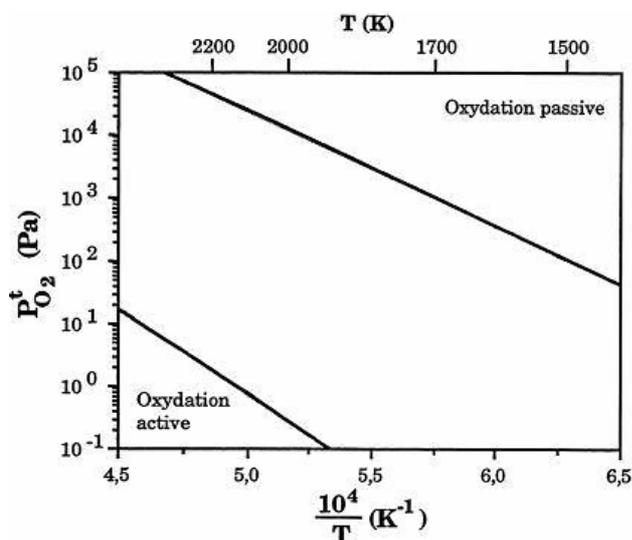


Fig. A.5-1 : Conditions d'oxydation de SiC avec zone de transition entre oxydation active/passive [SCHNEIDER, 1995]

L'eau contenue dans l'air provoque également une oxydation passive (3) à haute température :



Mais, elle accroît considérablement la vitesse d'oxydation, en modifiant la structure de la silice protectrice, ce qui permet à l'oxygène de diffuser.

Selon les conditions d'élaboration, SiC cristallisé présente une structure soit **hexagonale** ou **rhomboédrique** (SiC- α), soit **cubique** (SiC- β) (Fig. A.5-2) [WEIMER, 1997]. SiC- α est obtenu à très haute température, au bout de temps très longs. SiC- β se forme à des températures plus basses et se transforme en SiC- α s'il est traité à haute température (Fig. A.5-3).

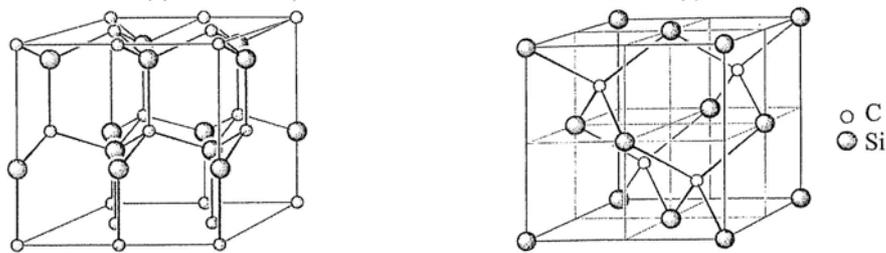


Fig. A.5-2 : Structure cristallographique (a) du SiC- α et (b) du SiC- β

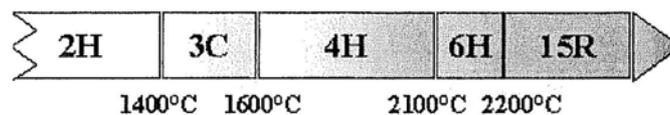


Fig. A.5-3 : Stabilité des structures cristallographiques de SiC en fonction de la température

• Les carbures de titane et de zirconium, TiC et ZrC

Comme SiC, TiC et ZrC ont une **bonne résistance à l'usure** et une **température de fusion élevée** (Tab. A.5-1). Par contre, ils sont plus **sensibles aux chocs thermiques**. En effet, leur conductivité thermique est inférieure à celle de SiC et leur coefficient de dilatation thermique supérieur (Tab. A.5-2). C'est notamment le cas de TiC. Ils sont aussi moins durs, surtout ZrC qui est en outre moins élastique (Tab. A.5-1).

Par ailleurs, à la différence de SiC, TiC et ZrC n'ont **pas de régime d'oxydation passive**. A 900°C, TiC a déjà un degré d'oxydation de 1200g/m²/h alors que le ZrC, lui, est consommé près de 40 fois plus vite [WEIMER, 1997]. Cette différence entre TiC et ZrC est liée à l'apparition d'une couche d'oxyde sur TiC. Mais, cette couche n'est pas aussi protectrice que la silice. Elle peut se former à partir de 700°C ; elle est alors constituée de sous-oxydes tels que Ti₃O₅, Ti₂O₃.

TiC et ZrC sont tous deux constitués d'atomes de carbone et de métaux de transition. Ils possèdent **une seule structure cristallographique**, contrairement à SiC. Comme pour la plupart des carbures impliquant des métaux de transition, elle est **cubique à faces centrées** de type NaCl : les atomes de titane ou de zirconium forment le réseau principal dont les sites octaédriques sont occupés par les atomes de carbone (Fig. A.5-4). Les paramètres de maille – 0,43 nm pour TiC et 0,47 nm pour ZrC – sont très voisins de celui de SiC- β – 0,44 nm.

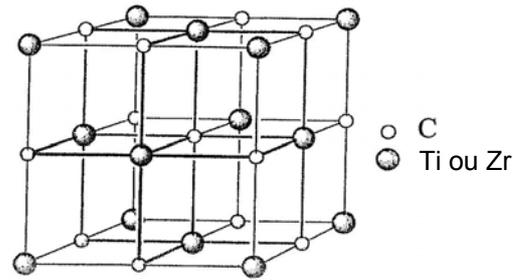


Fig. A.5-4 : Structure cristallographique de TiC et de ZrC

• *La silice et la zirconne, SiO_2 et ZrO_2*

Silice et zirconne sont des **oxydes polymorphes**.

La silice pure présente plusieurs formes amorphes, dont le **gel**, et une douzaine de structures cristallographiques. Ces structures diffèrent uniquement par l'arrangement des angles existants entre les atomes de silicium et d'oxygène, qui forment des tétraèdres $\{\text{SiO}_4\}$. Les trois espèces les plus courantes sont le quartz, la tridymite et la cristobalite. Le **quartz- α** est la forme la plus stable à température ambiante. Il est constitué de chaînes hélicoïdales interconnectées. A 573°C , il se transforme en **quartz- β** qui possède une structure un peu moins distordue et qui peut fondre à 1550°C (Tab. A.5-2). A 867°C , le quartz- β donne la **tridymite- β** . Les liaisons entre atomes sont alors rompues pour permettre un réarrangement en structure hexagonale. A 1470°C , la tridymite- β donne la **cristobalite- β** . Ces deux minéraux possèdent également une forme α obtenue par une légère variation des angles entre atomes.

La zirconne fusionne à 2880°C . Lorsqu'elle est cristallisée en dessous de 1000°C , elle a une **structure monoclinique**, qui devient **quadratique** entre 1000 et 2300°C . Au delà de 2300°C , sa structure est **cubique** de type fluorite. Cette forme s'appelle la baddeleyite. Les atomes de zirconium qui la constituent, ont un nombre de coordination de six ou sept. Lors du refroidissement, le passage de la phase quadratique à la phase monoclinique s'accompagne de variations dimensionnelles qui peuvent s'avérer catastrophiques pour le matériau. L'alliage de la zirconne à des oxydes dits **stabilisants** permet d'éviter les transitions de phases dans le domaine de température utile.

• *Le diamant, C_d*

Le diamant présente une **structure tétraédrique** (Fig. I.1-1a). Ses atomes de carbone sont hybridés sp^3 et liés par des liaisons covalentes de même longueur – $0,154 \text{ nm}$ [NASSAU, 1992]. Il présente une densité de $3,52$ contre $2,25$ pour le graphite (Tab. A.5-1).

Le diamant se transforme en **graphite** à partir de 1520°C sous atmosphère inerte [YODER, 1992]. La transformation s'opère au niveau des plans octaédriques, ce qui laisse place à un empilement de plans de graphène (Fig. I.1-1b). Ces plans sont alors formés par des atomes de carbone hybridés sp^2 , organisés en hexagones et liés par des liaisons covalentes de longueur $0,142 \text{ nm}$. Elles sont donc plus courtes que celles du diamant. Par contre, la distance entre les plans, liés par des liaisons faibles de type Van der Waals, est beaucoup plus grande : $0,335 \text{ nm}$. Ceci implique que la graphitisation du diamant s'accompagne d'une **expansion volumique**. La structure gonfle donc de moitié.

Matériau		Densité théorique	Dureté Knoop	Module d'Young à T_a (GPa)
SiC	α	3,21 ^c	2480 ^a	408 ^c
	β	3,21 ^c		432 ^c
TiC		4,92 ^c	2470 ^a	494 ^c
ZrC		6,56 ^c	2100 ^a	495 ^c
SiO ₂		2,53 ^a	820 ^a	-
ZrO ₂		5,56 ^a	1160 ^a	-
C	diamant	3,52 ^b	7000 ^a	-
	graphite	2,25 ^b	-	36,5 ^d – 1060 ^d selon l'orientation des plans

Tab. A.5-1 : Densité théorique et propriétés mécaniques des particules à l'interface fibre/matrice

[^aLIDE, 1990 ; ^bYODER, 1992 ; ^cWEIMER, 1997 ; ^dBOURRAT, 1999]

Matériau		Température de fusion (°C)	Conductivité thermique à T_a ($W.m^{-1}.°C^{-1}$)	Coefficient de dilatation thermique à T_a ($10^{-6}.°C^{-1}$)	Degré de résistance à l'oxydation sous air (°C)
SiC	α	2827 ^b	41,0 ^b	3,8 ^b – 5,8 ^b	-
	β	-	42,0 ^b	5,94 ^b – 5,12 ^b	2 ^d
TiC		3017 ^b	17,2 ^b	7,95 ^b	3 ^d
ZrC		3532 ^b	-	7,01 ^b	3 ^d
SiO ₂		1550 ^b β -quartz	-	-	1 ^d
ZrO ₂		2880 ^d	-	-	1 ^d
C	diamant	-	2000 ^a	0,8 ^a	-
	graphite	3700 ^d	80 ^a – 250 ^a	-1 ^c – 29 ^c selon l'orientation des plans	5 ^d

Tab. A.5-2 : Propriétés thermiques des particules à l'interface fibre/matrice.

La résistance à l'oxydation est classée selon la gamme de température pour laquelle l'attaque par l'air commence à être sévère :

1, au dessus de 1700°C ; 2, de 1400 à 1700°C ; 3, de 1100 à 1400°C ; 4, de 800 à 1000°C ; 5, de 500 à 800°C

[^aYODER, 1992 ; ^bWEIMER, 1997 ; ^cBOURRAT, 1999 ; ^dBOCH, 2001]

A.6. Biblio : les interactions de type Van der Waals

Ce sont les interactions de type Van der Waals qui régissent le lien entre les fibres et les particules déposées par trempage de la préforme. Elles sont aussi à l'origine de l'hydrophobie du carbone.

• *Interaction entre particules déposées et fibres*

L'imprégnation des fibres ne peut entraîner que l'établissement de **liaisons faibles** entre les particules déposées et les atomes de carbone en surface de la fibre. Ces liaisons sont de type **Van der Waals** ; elles mettent en jeu l'électronégativité des atomes.

Or, le carbone n'est pas polaire, ce qui implique l'apparition de **dipôles induits**. Ses atomes généreront donc uniquement des forces de Debye (dipôle permanent / dipôle induit) et de London (dipôle induit / dipôle induit).

• *L'hydrophobie du carbone*

Contrairement au carbone, l'eau est **très polaire**. De ce fait, il est énergétiquement plus facile pour les molécules d'eau de former des liaisons hydrogène entre elles, plutôt que de s'engager dans des interactions de Van der Waals avec les atomes de carbone. C'est ce qui explique l'hydrophobie du carbone.

Ainsi, la mouillabilité des fibres par des solutions aqueuses est mauvaise. Par contre, elle est meilleure lorsque les solutions sont à base d'alcool, solvants moins polaires que l'eau. Cependant, en forçant les molécules d'eau à se rapprocher suffisamment de la surface des fibres, il est tout de même possible d'établir des liaisons de Van der Waals. En effet, les forces qui les régissent, varient en $1/r^7$ (où r est la distance moyenne entre les molécules). Donc, plus les molécules d'eau seront proches des atomes de carbone, plus la liaison sera énergétiquement favorable. Après séchage de la préforme, les particules sont ainsi physisorbées à la surface des fibres.

A.7. Biblio : caractérisation – principe des techniques d’analyse

Les techniques d’analyse utilisées pour caractériser les matériaux de l’étude – fibres (préformes) et composites – donnent le plus souvent des informations complémentaires. On s’intéressera ici principalement au principe de ces techniques et surtout, au type d’interaction avec la matière.

• Microscopie électronique à balayage - MEB

L’image donnée par le MEB n’est pas directement celle de la surface ; elle reste l’**expression des électrons émis**. Or, les électrons primaires pénètrent dans la matière et interagissent avec les atomes. Leur trajectoire est dictée par des chocs élastiques, qui entraînent juste un changement de direction, et des chocs inélastiques, qui provoquent des pertes d’énergie. Selon le voltage, le numéro atomique du matériau analysé (**Fig. A.7-1**) et l’incidence du faisceau (**Fig. A.7-2**), l’interaction entre électrons et matière **varie**, et donc également les électrons secondaires produits. Ainsi, la surface réelle du matériau peut différer de ce qui est visible sur les clichés MEB [GOLDSTEIN, 1977]. Les observations sont à prendre avec d’autant plus de précautions que le **grossissement** est fort et il est préférable de les confirmer à l’aide d’autres techniques d’analyse.

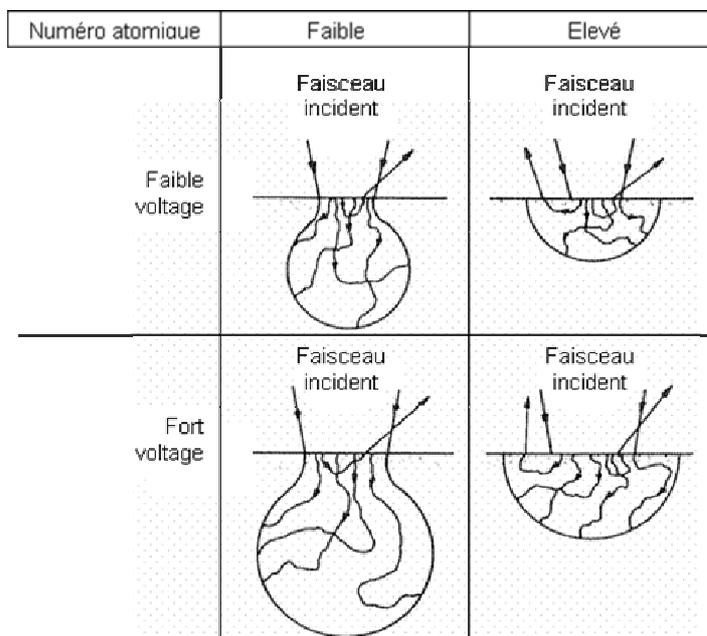


Fig. A.7-1 : Interaction des électrons primaires avec la matière en fonction du numéro atomique et du voltage [GOLDSTEIN, 1977]

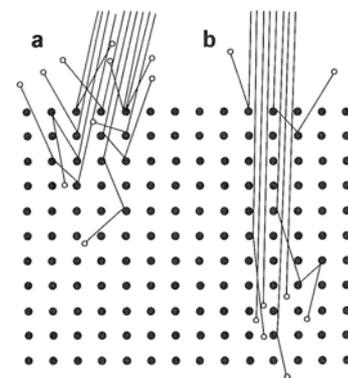


Fig. A.7-2 : Trajectoire des électrons primaires en fonction de l’angle d’incidence du faisceau [GOLDSTEIN, 1977]

• Microscopie par force atomique - AFM

Tout comme la microscopie par effet tunnel, cette technique est considérée comme un **profilomètre tridimensionnel haute résolution**. Contrairement au MEB et au MET (Microscope Electronique en Transmission), cette microscopie ne met pas en jeu des électrons, mais des **forces interatomiques**. Une pointe diamantée très fine est approchée suffisamment près de la surface pour créer avec les atomes des forces de type Van der Waals, c'est-à-dire à des distances de l'ordre de 0,1 nm [LOEHMAN, 1993]. La pointe balaie ensuite la surface. Comme l'intensité des forces engendrées varie en fonction de la distance d'interaction, sa mesure permet de tracer la **topographie** avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Le calcul de la rugosité, R_a , prend en compte la cote des points :

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - Z_m|$$

où : N est le nombre de points, Z_i la cote du point i et Z_m la cote moyenne des points de la zone étudiée.

• La spectroscopie de rayons X à énergie dispersive, la spectroscopie d'électrons Auger et la diffraction des rayons X - EDS, SEA et DRX

Les techniques EDS et SEA sont souvent couplées au microscope électronique à balayage. Elles nécessitent aussi le bombardement de l'échantillon par des **électrons primaires**. Elles diffèrent ensuite par la nature des éléments analysés.

En effet, la technique SEA s'intéresse aux **électrons Auger**. Ce sont des électrons secondaires dont l'énergie est caractéristique de l'atome qui les produit. Comme ils sont émis à des profondeurs très faibles, ils parviennent au détecteur sans perte d'énergie, ce qui permet d'identifier la nature de l'atome source et de remonter ainsi à la composition du matériau. La technique EDS, par contre, analyse les **rayons X** émis par les atomes lorsqu'ils sont ionisés par les électrons primaires, source hautement radiative. Chaque atome fournit alors un ensemble de rayons X qui lui est propre.

Comme la technique EDS, la technique DRX détecte des **rayons X**. Cependant, ils ne sont pas générés par irradiation des atomes. Ils sont **émis par une source** vers la matière et diffractent lorsqu'ils l'atteignent. L'analyse de l'intensité des rayons X diffractés permet de remonter à la structure cristalline du matériau, selon la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

avec : λ la longueur d'onde, d la distance entre les plans d'atomes et 2θ l'angle de diffraction.

A.8. Biblio : détermination du diamètre des fibres

Le diamètre des fibres doit être évalué pour calculer la contrainte subie au cours des essais de traction monofilamentaire, et notamment la **contrainte à la rupture**, σ_r .

Avant les essais de traction, les éprouvettes sont utilisées pour une analyse par **interférométrie laser**. Chaque fibre est placée dans la trajectoire d'un laser Hélium-Néon qui émet dans le visible, à une longueur d'onde de 632,8 nm. Elle joue alors le rôle d'une fente de diffraction, ce qui génère un spectre de répartition spatiale, projeté sur un écran (**Fig. A.8-1**).

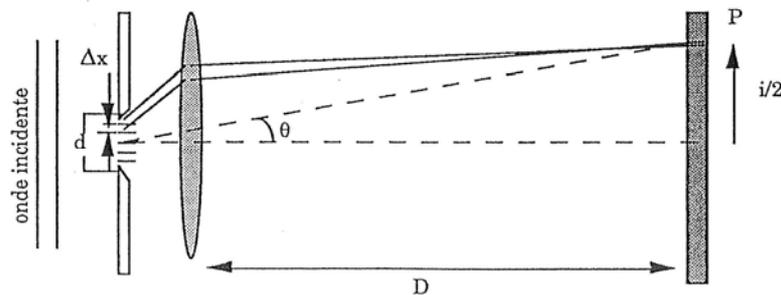


Fig. A.8-1 : Schéma de principe de la diffraction laser

Le diamètre de la fibre est alors calculé à partir de la distance séparant le point d'impact du laser et la première zone d'extinction. En effet, la différence de phase, Φ , entre le sommet et le bas de la fente s'écrit :

$$\Phi = \frac{2\pi d \sin \theta}{\lambda}$$

où : d est le diamètre de la fibre. Or, pour que l'intensité diffractée s'annule de part et d'autre du maximum central, il faut que :

$$\Phi = 2\pi \quad \text{Donc : } d \sin \theta = \lambda$$

Si i est la distance entre les deux premières zones d'extinction et D la distance entre la fibre et l'écran, alors :

$$\sin \theta = \frac{i}{2D} \quad \text{Donc : } d = \frac{2\lambda D}{i}$$

Comme le calcul correspond au cas d'une **fente**, une correction est nécessaire pour avoir le **diamètre vrai** de la fibre, d_v :

$$d_v = \frac{d - 0,22}{1,0365}$$

A.9. Biblio : propriétés mécaniques des fibres – la statistique de Weibull

La statistique de Weibull est basée sur la théorie du **maillon le plus faible**, selon laquelle une fissure engendrée par un défaut entraîne la ruine de tout le matériau [WEIBULL, 1939]. La distribution des défauts et des forces est alors considérée comme homogène en volume. Le matériau est divisé en éléments de même volume. Chaque élément possède une probabilité de rupture, P_r , et donc de survie, P_s , telle que $P_s = 1 - P_r$.

En considérant l'effet du volume V et de la contrainte appliquée, σ , la **probabilité de survie** peut être exprimée de la façon suivante :

$$P_s(\sigma) = \exp \left[- \int_V \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m dV \right]$$

$P_s(\sigma)$ est la fonction de distribution de Weibull. Elle met en jeu trois paramètres : m , σ_u et σ_0 . σ_u est la contrainte en dessous de laquelle la probabilité de rupture est nulle. Elle peut être considérée égale à 0. m et σ_0 sont déterminés expérimentalement. En effet, si σ_u est nulle, la **fonction de Weibull** peut alors s'écrire :

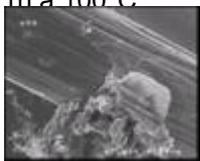
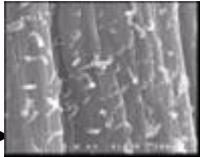
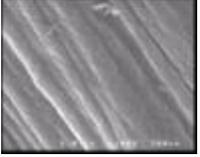
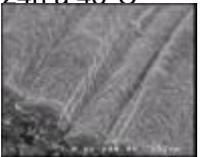
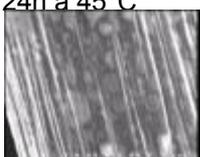
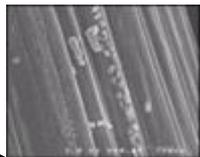
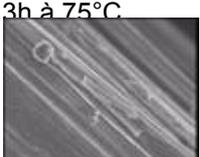
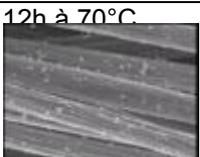
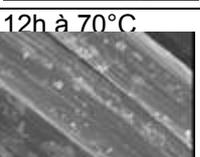
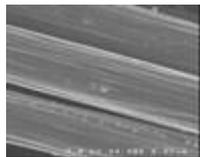
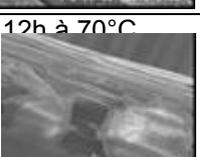
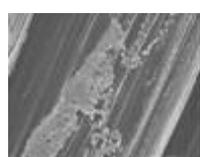
$$\text{LnLn} \frac{1}{P_s} = m \text{Ln} \sigma + \text{Ln} V - m \ln \sigma_0$$

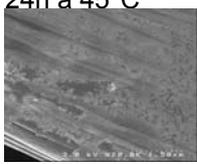
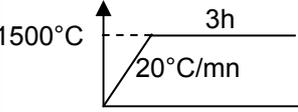
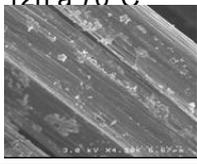
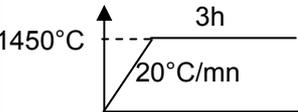
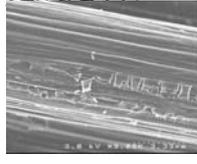
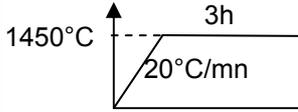
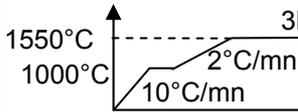
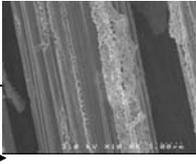
Par ailleurs, P_s peut être exprimée par une **loi de distribution**. Les valeurs de contrainte à la rupture peuvent ainsi être classées par ordre croissant de probabilité de rupture. A chacune est alors attribué un rang. La loi choisie est du type :

$$P_r = \frac{i - 0,5}{N}$$

où : i est le rang de la probabilité et N le nombre d'essais. Il doit être compris entre 10 et 100.

A.10. Détail : mise au point des procédés d'élaboration – essais infructueux

Solution	Réf.	Impr.	Séchage	TT
1. Agent mouillant = silicone + C ₂ H ₄ O 2. Résine R9515 + H₂O (75%) + TTAB (0,5%) = SiO ₄ , SiOMe ₃ , HOSiO ₃	[1]	1. 15mn, puis 2. 15mn	1h à 100°C 	N ₂ , 100mbar 1600°C 3h 20°C/mn 
Ti(OPr)₄ ds H₂O pH 4 HNO ₃ , V _{H₂O} /V _{Ti(OPr)₄} = 10 <i>Agitation 1h</i>	[2]	30s sous vide	12h à 70°C 	Pas de traitement thermique
ZrN₂O₇.xH₂O ds H₂O 3,70g pour 100mL H ₂ O <i>Agitation 2h</i>	[3]	30s sous vide	24h à 45°C 	Pas de traitement thermique
ZrN₂O₇.xH₂O ds H₂O 3,70g pour 50mL H ₂ O <i>Agitation 2h</i>	[3]	30s sous vide	24h à 45°C 	N ₂ , P _A 1500°C 3h 20°C/mn 
TEOS ds éthanol 21g pour 100mL éth. + 12mL HCl (36,5%) <i>Agitation 1h</i>	[4]	24h	3h à 75°C 	Pas de traitement thermique
TEOS ds éthanol 42g pour 100mL éth. + 12mL HCl (36,5%) <i>Agitation 1h</i>	[4]	24h	3h à 75°C 	Pas de traitement thermique
Ti(OPr)₄ ds éthanol pH 4 9,61g pour 100mL éth. <i>Agitation 1h</i>	[2]	12h	12h à 70°C 	Pas de traitement thermique
Ti(OPr)₄ ds éthanol pH 4 19,22 pour 100mL éth. <i>Agitation 1h</i>	[2]	12h	12h à 70°C 	N ₂ , P _A 1500°C 1h 30°C/mn 
Zr(OBu)ⁿ ds acide acétique et H₂O 16g pour 5,6g acide et 27,1g H ₂ O (4g butanol) <i>Agitation 1h</i>	[5]	15mn sous vide	12h à 70°C 	N ₂ , P _A 1500°C 3h 20°C/mn 

Solution	Réf.	Impr.	Séchage	TT
Zr(OBuⁿ)₄ ds butanol 10g pour 40g butanol Agitation 30mn		24h	24h à 45°C 	N ₂ , P _A 1500°C  Pas d'observation
Ti(OPr)₄ ds acide acétique et H₂O 10g pour 20g acide et 140g H ₂ O Agitation 1h	[6]	15mn sous vide	12h à 70°C 	N ₂ , P _A 1450°C  Pas d'observation
Ti(OBuⁿ)₄ ds butanol 10g pour 40g butanol Agitation 30mn	[7]	24h	24h à 45°C 	N ₂ , P _A 1450°C  Pas d'observation
Zr(OPr)₄ 26,2g + méthanol 100mL + acétylacétone 12g + H₂O 16mL	[8]	12h	24h à 45°C Pas d'observation	N ₂ , P _A 1550°C 1000°C  

- [1] C. Soumaille – Effet d’additifs en phase aqueuse sur la carbonisation en continu de fibres de cellulose, Thèse de l’Université de Bordeaux I, n° d’ordre : 2899.
- [2] S. Rajesh Kumar et al. – Phase transformation in sol-gel titania containing silica, *Mat. Lett.*, **38**, p. 161 (1999).
- [3] D.-S. Bae et al. – Synthesis and characterization of TiO₂-ZrO₂ composite membranes, p. 349 in *Sol-Gel Processing of Advanced Materials*, Ed. L. Klein, E. Pope, S. Sakka et J. Woolfrey, The American Ceramic Society.
- [4] R.L.K. Matsumoto et al. – Reduced wear carbon brake material, Brevet américain déposé par Honeywell International Inc., n°6 376 431 B1 (2002).
- [5] P. D. Southon et al. – Evolution of the structure of aqueous zirconia gels during preparation and heating, p. 75 in *Sol-Gel Processing of Advanced Materials*, Ed. L. Klein, E. Pope, S. Sakka et J. Woolfrey, The American Ceramic Society.
- [6] DuPont™Tyzor® Organic Titanates – Technical Note – Aqueous Solution Preparation, www.dupont.com/tyzor
- [7] B. Sun et al. – Production of morph-genetic TiC/C ceramic, *Mat. Lett.*, **58**, p. 798 (2004).
- [8] H. Preiss et al. – Thermal treatment of binary carbonaceous/zirconia gels and formation of Zr(C,O,N) solid solutions, *Carbon*, **34**, p. 109 (1996).

Remarques :

- Quand le traitement thermique n’a pas été réalisé, c’est que l’aspect de la couche d’oxyde n’était pas satisfaisant.
- Quand il n’y a pas eu d’observation après traitement thermique, c’est qu’il y a eu un problème au cours du traitement thermique (essais à refaire).

A.11. Détail : résultats des essais de push-out

• Composite de référence M370

Fibres normales (non protubérantes)

Essai	Caractéristiques des fibres		Résultats des essais de push-out					
	D _f (μm)	L _f (μm)	F _e (mN)	d _e (μm)	F _p (mN)	d _p (μm)	L _p (μm)	τ _c (MPa)
1a	8,0 ± 0,5	66,3 ± 0,7	9,3	0,72	23,3	1,94	2,30	14,0 ± 1,0
2a	9,0 ± 0,5	63,4 ± 0,6	14,2	1,02	20,4	1,55	0,78	11,4 ± 0,7
3a	9,3 ± 0,5	60,9 ± 0,6	17,2	1,30	24,8	1,97	1,50	15,7 ± 1,0
4a	9,0 ± 0,5	67,4 ± 0,7	9,9	0,80	27,3	2,65	3,46	14,3 ± 0,9
5a	7,7 ± 0,5	65,1 ± 0,7	13,2	1,47	25,9	2,51	0,79	16,4 ± 1,2
6a	9,8 ± 0,5	63,4 ± 0,6	25,0	1,57	32,5	2,12	4,62	16,7 ± 1,0
7a	8,0 ± 0,5	60,8 ± 0,6	21,7	1,50	21,8	5,06	1,38	14,3 ± 1,0
Moyenne	8,7 ± 0,5	63,9 ± 0,6	15,8	1,20	25,1	2,54	2,12	14,7 ± 1,0
Ecart type	0,7	2,3	5,9	0,35	4,0	1,17	1,45	1,8

Fibres protubérantes

Essai	Caractéristiques des fibres			Résultats des essais de push-out					
	D _f (μm)	L _f (μm)	L _s (μm)	F _e (mN)	d _e (μm)	F _p (mN)	d _p (μm)	L _p (μm)	τ _c (MPa)
1b	9,0 ± 0,5	66,3 ± 0,6	5,4	11,1	0,74	11,9	0,84	3,09	6,9 ± 0,4
2b	9,0 ± 0,5	68,7 ± 0,7	3,9	10,5	0,72	12,5	0,99	4,39	6,8 ± 0,4
3b	10,5 ± 0,5	69,5 ± 0,7	12,8	8,4	0,51	10,6	1,18	10,06	5,7 ± 0,3
4b	9,0 ± 0,5	64,7 ± 0,6	4,0	12,2	0,81	14,8	1,25	5,14	8,6 ± 0,6
5b	9,0 ± 0,5	64,1 ± 0,6	4,0	9,7	0,64	12,1	0,91	4,59	7,1 ± 0,5
6b	9,0 ± 0,5	68,2 ± 0,7	3,4	12,2	0,58	13,1	0,94	2,72	7,1 ± 0,5
Moyenne	9,3 ± 0,5	66,9 ± 0,7	5,6	10,7	0,67	12,5	1,02	5,00	7,0 ± 0,5
Ecart type	0,6	2,0	3,3	1,5	0,11	1,4	0,16	2,65	0,9

• Composite PALS999

Essai	Caractéristiques des fibres		Résultats des essais de push-out					
	D _f (µm)	L _f (µm)	F _e (mN)	d _e (µm)	F _p (mN)	d _p (µm)	L _p (µm)	τ _c (MPa)
1	8,4 ± 0,5	135,7 ± 1,4	19,0	0,75	23,4	0,98	5,68	6,5 ± 1,0
2	8,3 ± 0,5	136,5 ± 1,4	17,4	0,67	20,7	0,81	3,32	5,8 ± 0,9
3	9,4 ± 0,5	135,1 ± 1,4	27,4	0,99	33,8	1,27	6,73	8,5 ± 1,4
4	8,0 ± 0,5	139,6 ± 1,4	19,5	0,76	23,7	0,95	-	6,8 ± 1,1
5	7,2 ± 0,5	138,5 ± 1,4	15,1	0,57	15,5	0,60	3,19	4,9 ± 0,8
6	9,1 ± 0,5	137,2 ± 1,4	13,7	0,73	14,6	0,81	0,73	3,7 ± 0,6
7	9,2 ± 0,5	135,9 ± 1,4	16,9	0,66	19,8	0,81	3,45	5,0 ± 0,8
8	9,4 ± 0,5	140,8 ± 1,4	14,2	0,62	16,4	0,73	7,59	3,9 ± 0,6
10	7,6 ± 0,5	153,2 ± 1,5	21,8	0,67	25,4	0,84	6,96	6,9 ± 1,1
11	9,3 ± 0,5	152,7 ± 1,5	30,0	0,76	30,7	0,82	4,81	6,9 ± 1,1
12	12,9 ± 0,5	145,6 ± 1,5	21,4	0,66	25,0	0,80	8,08	4,2 ± 0,7
13	7,9 ± 0,5	155,4 ± 1,6	23,2	0,57	28,5	0,80	4,00	7,4 ± 1,2
14	7,8 ± 0,5	156,6 ± 1,6	25,7	0,70	27,6	0,84	4,50	7,2 ± 1,1
16	7,6 ± 0,5	154,2 ± 1,5	37,4	1,04	39,5	1,21	6,09	10,7 ± 1,7
17	8,6 ± 0,5	151,8 ± 1,5	27,1	0,71	34,2	0,96	4,90	8,3 ± 1,3
18	7,9 ± 0,5	150,5 ± 1,5	23,8	0,67	31,9	0,96	4,16	8,5 ± 1,4
19	7,8 ± 0,5	149,4 ± 1,5	21,4	0,65	31,9	1,02	3,30	8,7 ± 1,4
22	8,3 ± 0,5	176,4 ± 1,8	31,0	0,74	49,1	2,86	4,78	10,7 ± 1,7
26	10,4 ± 0,5	175,7 ± 1,8	22,3	0,46	28,1	0,62	3,20	4,9 ± 0,8
27	8,9 ± 0,5	174,5 ± 1,7	31,0	0,63	52,1	3,66	3,99	10,7 ± 1,7
28	8,9 ± 0,5	175,7 ± 1,8	33,7	0,63	37,5	0,79	6,67	7,6 ± 1,2
30	9,2 ± 0,5	177,8 ± 1,8	22,9	0,45	27,8	0,63	2,61	5,4 ± 0,9
Moyenne	8,5 ± 0,5	152,2 ± 1,5	23,5	0,69	29,0	1,08	4,70	7,0 ± 1,1
Ecart type	1,2	14,6	6,3	0,13	9,5	0,72	1,79	2,1

• Composite PAL998

Essai	Caractéristiques des fibres		Résultats des essais de push-out					
	D _f (µm)	L _f (µm)	F _e (mN)	d _e (µm)	F _p (mN)	d _p (µm)	L _p (µm)	τ _c (MPa)
3	8,0 ± 0,5	69,1 ± 0,7	18,0	0,60	103,2	6,50	1,24	59,5 ± 9,5
5	9,5 ± 0,5	63,3 ± 0,6	8,1	0,36	117,9	8,90	0,90	62,7 ± 10,0
25	8,5 ± 0,5	67,1 ± 0,7	11,9	0,40	97,2	5,38	5,94	54,3 ± 8,7
29	9,0 ± 0,5	64,2 ± 0,6	10,4	0,23	138,9	4,22	3,22	76,8 ± 12,3
32	8,5 ± 0,5	60,9 ± 0,6	12,0	0,48	79,5	4,66	4,10	48,8 ± 7,8
33	7,5 ± 0,5	61,5 ± 0,6	11,9	0,47	68,5	4,02	3,50	47,7 ± 7,6
34	8,5 ± 0,5	61,3 ± 0,6	13,9	0,63	100,8	7,65	3,03	61,9 ± 9,9
35	9,5 ± 0,5	59,3 ± 0,6	12,6	0,60	85,6	5,88	4,77	48,6 ± 7,8
38	8,5 ± 0,5	57,4 ± 0,6	12,9	0,69	75,4	5,34	4,74	49,5 ± 7,9
40	8,0 ± 0,5	58,8 ± 0,6	16,9	0,82	83,7	5,53	2,86	56,4 ± 9,0
41	7,5 ± 0,5	57,6 ± 0,6	14,7	0,78	101,2	7,37	0,38	75,4 ± 12,1
Moyenne	8,5 ± 0,5	61,9 ± 0,6	13,0	0,55	95,6	5,95	3,15	58,3 ± 9,3
Ecart type	0,7	3,6	2,8	0,18	20,3	1,52	1,74	10,3

• Composite PAL1007

Essai	Caractéristiques des fibres		Résultats des essais de push-out					
	D _f (µm)	L _f (µm)	F _e (mN)	d _e (µm)	F _p (mN)	d _p (µm)	L _p (µm)	τ _c (MPa)
1	8,2 ± 0,5	108,3 ± 1,1	34,4	0,89	63,3	1,80	4,44	22,7 ± 3,6
4	8,2 ± 0,5	113,8 ± 1,1	46,3	1,10	86,8	2,79	4,89	29,6 ± 4,7
6	7,8 ± 0,5	116,8 ± 1,2	46,2	1,09	65,8	1,71	4,72	23,0 ± 3,7
7	8,1 ± 0,5	106,7 ± 1,1	46,3	1,39	75,8	2,92	4,27	27,9 ± 4,5
8	7,2 ± 0,5	107,3 ± 1,1	40,3	1,04	53,6	1,45	3,19	22,1 ± 3,5
9	7,3 ± 0,5	107,2 ± 1,1	42,2	1,07	57,5	1,49	4,51	23,4 ± 3,7
10	7,5 ± 0,5	109,3 ± 1,1	51,6	1,22	72,2	2,08	4,30	28,0 ± 4,5
12	9,2 ± 0,5	102,7 ± 1,1	45,4	1,73	74,5	3,27	6,06	25,1 ± 4,0
15	7,3 ± 0,5	99,2 ± 1,0	42,5	1,44	81,8	3,37	5,57	36,0 ± 5,8
17	7,9 ± 0,5	98,2 ± 1,0	41,6	1,32	73,3	3,02	4,88	30,1 ± 4,8
18	8,2 ± 0,5	96,4 ± 1,0	42,5	1,40	61,8	2,19	4,30	24,9 ± 4,0
19	8,2 ± 0,5	96,6 ± 1,0	42,9	1,31	73,1	2,69	4,44	29,4 ± 4,7
21	8,0 ± 0,5	94,7 ± 1,0	42,9	1,45	79,9	3,44	5,61	33,6 ± 5,4
22	8,2 ± 0,5	92,7 ± 0,9	41,7	1,43	66,5	2,49	5,43	27,9 ± 4,5
23	8,0 ± 0,5	91,0 ± 0,9	45,5	1,63	64,6	2,52	4,07	28,3 ± 4,5
25	7,6 ± 0,5	139,2 ± 1,4	47,8	0,84	75,9	2,06	5,11	22,9 ± 3,7
26	8,1 ± 0,5	136,1 ± 1,4	49,0	0,87	81,9	2,07	5,24	23,6 ± 3,8
28	8,2 ± 0,5	136,1 ± 1,4	46,8	0,92	71,0	1,77	4,77	20,2 ± 3,2
32	7,9 ± 0,5	140,1 ± 1,4	49,4	1,16	70,9	2,13	3,60	20,4 ± 3,3
34	7,8 ± 0,5	139,5 ± 1,4	50,5	1,11	63,3	1,99	3,18	18,5 ± 3,0
37	7,5 ± 0,5	147,3 ± 1,5	50,3	0,79	61,7	1,11	5,79	17,8 ± 2,8
39	7,6 ± 0,5	145,2 ± 1,5	55,6	0,82	78,5	1,76	6,21	22,6 ± 3,6
41	8,1 ± 0,5	141,6 ± 1,4	43,3	0,70	69,2	1,71	5,73	19,2 ± 3,1
42	7,8 ± 0,5	141,1 ± 1,4	48,6	0,84	72,2	2,31	4,62	20,9 ± 3,3
44	7,7 ± 0,5	82,6 ± 0,8	46,6	2,17	70,1	3,88	5,02	35,1 ± 5,6
47	7,8 ± 0,5	74,6 ± 0,7	49,7	2,97	82,8	5,56	5,05	45,3 ± 7,2
50	8,2 ± 0,5	74,5 ± 0,7	51,6	3,22	75,3	5,05	4,57	39,3 ± 6,3
51	8,2 ± 0,5	76,1 ± 0,8	32,1	1,91	66,2	4,12	5,80	33,8 ± 5,4
52	7,7 ± 0,5	74,1 ± 0,7	43,2	2,65	67,0	4,33	5,47	37,4 ± 6,0
53	7,8 ± 0,5	72,2 ± 0,7	36,1	2,21	72,8	5,01	4,01	41,2 ± 6,6
58	7,7 ± 0,5	83,7 ± 0,8	55,9	2,69	66,0	3,35	5,54	32,6 ± 5,2
59	7,9 ± 0,5	83,2 ± 0,8	42,9	2,09	70,3	3,92	5,37	34,0 ± 5,4
60	7,7 ± 0,5	82,9 ± 0,8	43,2	2,08	76,2	4,28	6,02	38,0 ± 6,1
61	7,8 ± 0,5	83,6 ± 0,8	47,2	2,19	67,5	3,40	6,12	32,9 ± 5,3
Moyenne	8,8 ± 0,5	105,7 ± 1,1	45,4	1,52	70,8	2,85	4,86	27,2 ± 4,4
Ecart type	0,4	24,01	5,2	0,66	7,3	1,13	0,79	7,05

• Composite PALT1000

Essai	Caractéristiques des fibres		Résultats des essais de push-out					
	D _f (µm)	L _f (µm)	F _e (mN)	d _e (µm)	F _p (mN)	d _p (µm)	L _p (µm)	τ _c (MPa)
1	8,6 ± 0,5	108,2 ± 1,1	100,49	2,54	133,56	3,64	5,71	45,7 ± 7,3
2	8,8 ± 0,5	108,2 ± 1,1	89,42	1,43	114,30	2,10	4,89	38,2 ± 6,1
3	9,4 ± 0,5	109,9 ± 1,1	80,04	1,33	105,28	1,86	5,87	32,4 ± 5,2
4	8,2 ± 0,5	140,3 ± 1,4	95,75	1,64	109,60	1,96	-	30,3 ± 4,9
5	8,5 ± 0,5	141,0 ± 1,4	86,56	1,50	99,95	1,84	0,15	26,6 ± 4,2
6	8,9 ± 0,5	137,6 ± 1,4	102,59	1,70	118,20	2,16	4,17	30,7 ± 4,9
7	8,8 ± 0,5	163,3 ± 1,6	93,66	1,97	122,13	2,92	4,37	27,0 ± 4,3
8	9,0 ± 0,5	162,0 ± 1,6	97,90	1,45	106,06	1,72	5,38	23,2 ± 3,7
9	9,2 ± 0,5	161,3 ± 1,6	100,45	1,56	109,42	1,77	0,81	23,5 ± 3,8
13	8,4 ± 0,5	119,6 ± 1,2	103,54	1,80	136,34	2,86	2,82	43,2 ± 6,9
14	9,2 ± 0,5	116,6 ± 1,2	81,36	1,43	107,94	2,38	2,19	32,0 ± 5,1
15	8,8 ± 0,5	120,6 ± 1,2	74,25	1,32	89,10	1,77	1,61	26,7 ± 4,3
16	9,0 ± 0,5	141,2 ± 1,4	98,16	1,73	109,57	2,32	3,03	27,5 ± 4,4
17	8,7 ± 0,5	144,1 ± 1,4	88,28	1,45	98,02	1,65	4,35	24,9 ± 4,0
18	8,9 ± 0,5	144,3 ± 1,4	101,32	1,88	115,91	2,32	6,66	28,7 ± 4,6
19	8,8 ± 0,5	171,5 ± 1,7	88,16	1,52	100,15	2,23	1,40	21,1 ± 3,4
20	8,7 ± 0,5	175,3 ± 1,8	112,09	1,97	122,01	2,57	4,16	25,5 ± 4,1
21	8,6 ± 0,5	178,7 ± 1,8	74,91	1,28	81,92	1,47	1,01	17,0 ± 2,7
22	8,5 ± 0,5	168,2 ± 1,7	83,60	1,53	93,79	1,83	0,37	20,9 ± 3,3
23	9,2 ± 0,5	183,4 ± 1,8	107,97	1,75	120,75	2,08	2,15	22,8 ± 3,6
24	8,6 ± 0,5	186,7 ± 1,9	88,30	1,60	100,41	1,99	0,12	19,9 ± 3,2
25	8,8 ± 0,5	186,3 ± 1,9	98,99	1,76	118,12	2,56	3,36	22,9 ± 3,7
26	9,6 ± 0,5	189,4 ± 1,9	84,10	1,50	106,55	2,56	1,08	18,6 ± 3,0
27	8,3 ± 0,5	187,9 ± 1,9	82,02	1,35	93,32	1,62	0,09	19,0 ± 3,1
28	8,8 ± 0,5	122,3 ± 1,2	98,71	1,72	113,42	2,02	2,63	33,6 ± 5,4
30	8,8 ± 0,5	123,5 ± 1,2	83,04	1,50	106,24	2,11	3,36	31,1 ± 5,0
31	8,1 ± 0,5	132,7 ± 1,3	85,56	1,36	112,96	2,09	5,03	33,5 ± 5,4
32	8,7 ± 0,5	135,0 ± 1,4	84,29	1,57	109,41	2,33	2,59	29,6 ± 4,7
33	8,2 ± 0,5	135,3 ± 1,4	95,32	1,70	124,41	2,69	4,32	35,7 ± 5,7
Moyenne	8,8 ± 0,5	148,1 ± 1,5	91,75	1,62	109,62	2,19	2,99	28,0 ± 4,5
Ecart type	0,3	20,35	8,64	0,30	12,05	0,52	1,94	6,76

A.12. Détail : résultats des essais mécaniques sur composite

• Essais de traction sur barreaux [0/60/-60] (130x10x8mm³)

Composite		E (GPa)	$\sigma_{\text{début EA}}$ (MPa)	Nb de cycle	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	Rupture – Commentaires
M370	1	31,3 ± 0,8	8,7 ± 0,2	0	74,4 ± 0,8	T 0,65 ± 0,01	Incorrecte – Limite talons hauts
	2	34,7 ± 0,9	10,0 ± 0,2	5	78,6 ± 0,8	T 0,55 ± 0,01	Correcte – Sous les couteaux bas
	3	37,3 ± 0,9	9,5 ± 0,2	5	91,2 ± 0,9	T 0,52 ± 0,01	Correcte – Sous les couteaux hauts
PALS999	1	37,8 ± 0,9	8,9 ± 0,2	0	94,4 ± 1,0	T 0,56 ± 0,01	Correcte – Sous les couteaux bas
	2	29,6 ± 0,8	8,1 ± 0,2	5	107,0 ± 1,1	T 0,60 ± 0,01	Correcte – Sous les couteaux bas
	3	30,4 ± 0,8	7,7 ± 0,2	4	68,4 ± 0,7	F 0,47 ± 0,01	Correcte – A 10 mm des couteaux hauts
PAL998	1	36,9 ± 0,9	6,5 ± 0,2	0	59,0 ± 0,6	T 0,20 ± 0,01	Correcte – A 5mm des talons bas
	2	28,8 ± 0,7	3,8 ± 0,1	2	47,8 ± 0,5	T 0,22 ± 0,01	Incorrecte – Dans les talons hauts
	3	39,9 ± 1,0	3,2 ± 0,1	0	30,0 ± 0,3	F 0,08 ± 0,01	Incorrecte – Limite talons bas
PAL1007	1	32,8 ± 0,9	15,8 ± 0,4	0	72,0 ± 0,8	T 0,31 ± 0,01	Correcte – A 8mm des plateaux
	2	31,9 ± 0,8	4,8 ± 0,1	0	45,6 ± 0,5	T 0,16 ± 0,01	Correcte – A 8mm des plateaux
	3	28,1 ± 0,7	13,2 ± 0,3	0	50,4 ± 0,5	T 0,23 ± 0,01	Incorrecte – Hors zone extensométrée
PALT1000	1	29,9 ± 0,8	18,2 ± 0,4	0	75,3 ± 0,8	T 0,51 ± 0,01	Correcte – Sous les couteaux hauts
	2	33,0 ± 0,8	16,8 ± 0,4	5	96,7 ± 1,0	T 0,59 ± 0,01	Correcte – Proche des couteaux bas
	3	39,7 ± 1,2	17,1 ± 0,4	3	99,0 ± 1,0	F 0,41 ± 0,01	Correcte – Sous les couteaux hauts
PAL1150	1	27,5 ± 0,8	4,2 ± 0,1	0	53,7 ± 0,5	T 0,20 ± 0,01	Incorrecte – Rupture limite talons hauts
	2	25,4 ± 0,8	5,3 ± 0,1	0	31,4 ± 0,3	T 0,12 ± 0,01	Incorrecte – Rupture limite talons hauts
	3	27,3 ± 0,7	1,4 ± 0,1	0	49,3 ± 0,5	T 0,19 ± 0,01	Correcte – Milieu éprouvette
PATI1316	1	37,6 ± 0,9	8,5 ± 0,2	0	63,5 ± 0,7	T 0,22 ± 0,01	Correcte – A 8mm des plateaux
	2	44,8 ± 1,1	10,3 ± 0,2	0	90,9 ± 0,9	T 0,27 ± 0,01	Correcte – Sous les plateaux bas
	3	40,9 ± 1,0	9,2 ± 0,2	0	78,6 ± 0,8	T 0,27 ± 0,01	Incorrecte – Limite talons hauts
PAZ1317	1	29,3 ± 0,8	10,6 ± 0,2	0	70,3 ± 0,7	T 0,32 ± 0,01	Incorrecte – Limite talons bas
	2	31,9 ± 0,8	9,2 ± 0,2	0	79,1 ± 0,8	T 0,38 ± 0,01	Incorrecte – Limite talons hauts
	3	30,9 ± 0,8	10,0 ± 0,2	0	74,0 ± 0,8	T 0,36 ± 0,01	Correcte – Proche des couteaux bas
PAS1312	1	38,4 ± 0,9	10,3 ± 0,2	0	103,7 ± 1,1	T 0,56 ± 0,01	Correcte – Hors zone extensométrée
	2	33,3 ± 0,8	8,5 ± 0,2	0	83,7 ± 0,9	T 0,42 ± 0,01	Correcte – Hors zone extensométrée
	3	30,8 ± 0,8	6,3 ± 0,2	0	69,8 ± 0,7	T 0,41 ± 0,01	Correcte – En zone extensométrée
PAZ1313	1	26,1 ± 0,6	6,7 ± 0,2	0	49,8 ± 0,5	T 0,53 ± 0,01	Incorrecte – Limite talons hauts
	2	27,3 ± 0,7	7,0 ± 0,2	0	70,4 ± 0,7	T 0,68 ± 0,01	Correcte – A 8mm sous talons hauts
	3	29,3 ± 0,7	7,6 ± 0,2	0	62,8 ± 0,7	T 0,65 ± 0,01	Correcte – Hors zone extensométrée
PAD1340	1	31,6 ± 0,8	8,8 ± 0,2	0	88,1 ± 0,9	T 0,47 ± 0,01	Correcte – A 5mm des talons bas
	2	34,8 ± 0,9	8,7 ± 0,2	0	71,0 ± 0,7	T 0,47 ± 0,01	Correcte – En zone extensométrée

• Essais de traction sur barreaux [90/30/-30] (110x25x10mm³)

Composite		E (GPa)	$\sigma_{\text{début EA}}$ (MPa)	Nb de cycle	σ_R (MPa)		ϵ_R (%)	Rupture – Commentaires
M370	1	32,0 ± 0,7	4,6 ± 0,1	0	71,3 ± 0,7	T	0,35 ± 0,01	Incorrecte – Limite des talons hauts
	2	28,7 ± 0,6	4,0 ± 0,1	5	79,4 ± 0,8	T	0,50 ± 0,01	Correcte – Entre les couteaux
	3	23,4 ± 0,6	3,4 ± 0,1	8	64,5 ± 0,7	T	0,72 ± 0,01	Correcte – En zone extensométrée
PAL1007	1	36,8 ± 0,9	8,9 ± 0,2	0	64,0 ± 0,7	T	0,30 ± 0,01	Incorrecte – Limite des talons bas
	2	36,5 ± 0,9	9,5 ± 0,2	2	69,0 ± 0,7	T	0,24 ± 0,01	Correcte – Au dessus des talons hauts
	3	36,6 ± 0,9	8,8 ± 0,2	2	65,0 ± 0,7	T	0,25 ± 0,01	Correcte – Sous les talons hauts
PAL1150	1	29,0 ± 0,7	9,7 ± 0,2	0	55,2 ± 0,6	T	0,21 ± 0,01	Incorrecte – Limite des talons hauts
	2	26,9 ± 0,7	8,4 ± 0,2	1	45,5 ± 0,5	T	0,18 ± 0,01	Correcte – A 8mm des talons hauts
	3	31,6 ± 0,8	9,0 ± 0,2	1	45,4 ± 0,5	T	0,15 ± 0,01	Incorrecte – Limite des talons hauts
PATI1316	1	32,9 ± 0,8	4,6 ± 0,1	0	52,7 ± 0,6	T	0,39 ± 0,01	Correcte – Entre les couteaux
	2	35,1 ± 0,8	4,9 ± 0,1	0	64,9 ± 0,7	T	0,43 ± 0,01	Correcte – Hors zones extensométrée
	3	30,8 ± 0,7	3,9 ± 0,1	1	37,2 ± 0,4	T	0,17 ± 0,01	Incorrecte – Au dessus des talons hauts
PAZ1317	1	31,6 ± 0,7	3,9 ± 0,1	0	58,7 ± 0,6	T	0,24 ± 0,01	Correcte – En zone extensométrée
	2	34,5 ± 0,8	4,8 ± 0,1	0	58,1 ± 0,6	T	0,21 ± 0,01	Correcte – A 7mm des talons hauts
	3	32,7 ± 0,7	6,6 ± 0,2	3	67,2 ± 0,7	T	0,28 ± 0,01	Incorrecte – Limite des talons bas
PAS1312	1	38,9 ± 0,9	4,5 ± 0,1	0	86,7 ± 0,9	T	0,40 ± 0,01	Correcte – Hors zone extensométrée
	2	36,7 ± 0,9	4,1 ± 0,1	0	85,7 ± 0,9	T	0,46 ± 0,01	Incorrecte – Limite des talons bas
	3	33,8 ± 0,8	4,8 ± 0,1	5	80,4 ± 0,8	T	0,59 ± 0,01	Correcte – Hors zone extensométrée
PAZ1313	1	36,3 ± 0,8	5,9 ± 0,2	0	80,9 ± 0,8	T	0,47 ± 0,01	Incorrecte – Limite des talons hauts
	2	25,5 ± 0,6	3,0 ± 0,1	0	62,2 ± 0,7	T	0,62 ± 0,01	Incorrecte – Limite des talons bas
	3	38,4 ± 0,9	6,1 ± 0,2	5	80,0 ± 0,8	T	0,50 ± 0,01	Correcte – Sous les couteaux bas
PAD1340	1	32,6 ± 0,8	5,1 ± 0,2	0	77,2 ± 0,8	T	0,79 ± 0,01	Correcte – Au milieu
	2	34,0 ± 0,8	6,6 ± 0,2	3	84,7 ± 0,9	T	0,45 ± 0,01	Correcte – Sous les talons hauts

• *Essais de compression sur cylindres dans le sens Z ($\text{\O}120 \times H230 \text{ mm}^3$)*

Composite		E (GPa)	$\sigma_{\text{début EA}}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)
M370	1	$3,4 \pm 0,5$	22 ± 2	$142,0 \pm 1,1$	$12,17 \pm 0,05$
	2	$2,5 \pm 0,5$	20 ± 2	$136,7 \pm 1,1$	$11,79 \pm 0,05$
	3	$2,7 \pm 0,5$	21 ± 2	$140,0 \pm 1,1$	$11,13 \pm 0,05$
PAT1047	1	$2,0 \pm 0,5$	17 ± 2	$150,3 \pm 1,2$	$12,30 \pm 0,05$
	2	$1,8 \pm 0,5$	15 ± 2	$155,7 \pm 1,3$	$10,16 \pm 0,05$
	3	$1,8 \pm 0,5$	18 ± 2	$129,0 \pm 1,1$	$11,74 \pm 0,05$
PALS999	1	$2,8 \pm 0,5$	20 ± 2	$144,2 \pm 1,2$	$9,23 \pm 0,04$
	2	$3,5 \pm 0,6$	27 ± 2	$144,8 \pm 1,2$	$7,55 \pm 0,04$
	3	$3,6 \pm 0,6$	22 ± 2	$164,3 \pm 1,4$	$7,27 \pm 0,03$
PAL998	1	$3,0 \pm 0,5$	24 ± 2	$73,7 \pm 0,6$	$4,32 \pm 0,02$
	2	$2,2 \pm 0,5$	15 ± 2	$73,7 \pm 0,6$	$8,70 \pm 0,04$
	3	$2,2 \pm 0,5$	18 ± 2	$65,4 \pm 0,6$	$7,22 \pm 0,03$
PAL1007	1	$4,2 \pm 0,6$	40 ± 2	$125,7 \pm 1,1$	$4,00 \pm 0,02$
	2	$3,9 \pm 0,6$	35 ± 2	$120,0 \pm 1,0$	$4,46 \pm 0,02$
	3	$4,3 \pm 0,6$	42 ± 2	$128,5 \pm 1,1$	$3,50 \pm 0,02$
PALT1000	1	$2,3 \pm 0,5$	15 ± 2	$166,3 \pm 1,4$	$10,16 \pm 0,05$
	2	$2,3 \pm 0,5$	20 ± 2	$137,1 \pm 1,1$	$8,80 \pm 0,04$
	3	$2,1 \pm 0,5$	26 ± 2	$150,3 \pm 1,3$	$8,81 \pm 0,04$