



HAL
open science

Relation microstructure/propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone

Cédric Sauder

► **To cite this version:**

Cédric Sauder. Relation microstructure/propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2001. Français. NNT: . tel-03624079

HAL Id: tel-03624079

<https://hal.science/tel-03624079v1>

Submitted on 30 Mar 2022

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

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

N° d'ordre : 2477

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Cédric SAUDER**

Ingénieur ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**RELATION MICROSTRUCTURE / PROPRIETES A HAUTE
TEMPERATURE DANS LES FIBRES ET MATRICES DE CARBONE**

Soutenue le 20 Décembre 2001

Après avis de : MM A. BUNSELL

Rapporteurs

A. CHATEAUMINOIS

Devant la Commission d'examen formée de :

Mme H. ESTRADE

Présidente

MM M. CATALDI

Rapporteur

A. BUNSELL

Examineurs

A. CHATEAUMINOIS

P. DELHAES

M. NASLAIN

J. LAMON

R. PAILLER

2001

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Composites Thermostructuraux associé au CNRS. Je tiens à remercier le Professeur Roger NASLAIN pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Madame ESTRADE m'a fait l'honneur de présider le jury et je lui adresse mes sincères remerciements.

Je teins aussi à remercier tout particulièrement M. BUNSELL et M. CHATEAUMINOIS pour avoir évalué ce travail dans un délai très court.

Je remercie très sincèrement M. CATALDI, Ingénieur SNECMA, pour avoir suivi l'évolution de mon travail, et pour avoir répondu toujours favorablement à mes différentes sollicitations.

Je suis particulièrement sensible à l'intérêt que M. DELHAES a porté à mon travail et le remercie à nouveau.

Je remercie M. LAMON et M. PAILLER pour leur complémentarité dans l'encadrement de cette thèse et pour leur soutien toujours vérifié.

Je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire, et tout particulièrement J.M GOYHENECHÉ pour son investissement personnel afin de m'introduire au monde sans pitié de la thermique, B. HUMEZ pour ses conseils toujours pertinents, F. LANGLAIS, G. CAMUS, A. COSCULLUELA, G. CHOLLON, F. DOUX, G. VIGNOLES, D. ROUSSELLE pour leur disponibilité toujours vérifiée, l'ensemble des thésards et plus particulièrement les anciens (H. LEMAIRE, A. FILLION, M. DUMONT, P. FORIO, H. PLAISANTIN) qui m'ont largement conseillés. Je remercie aussi F. BATS, R. BOUVIER, V. BOUVIER, V. BOUTIN et V. RAFFIN pour l'ensemble des travaux qu'ils ont réalisés au laboratoire et qui ont rendu la vie plus simple à tous. Merci aussi à Madame F. CROISER, Mademoiselle C. DUPOUY et Madame J. FORGET pour leur aide. Je remercie aussi V. BOUTIN et K. CHEVALIER pour avoir participé à cette étude.

Je remercie M. OLRÉY pour m'avoir conseillé en fin de thèse et pour m'avoir donné l'occasion de me remettre en question.

Je tiens à remercier vivement M. ISSI pour ses conseils et son accueil très chaleureux à l'université de Louvain.

Je tiens à remercier également M. GUILLAUME qui a réalisé de nombreuses pièces, M. CANET pour avoir effectué les mesures de résistivités à basse température, et le personnel du CPMOH pour son accueil et ses conseils.

Enfin une mention particulière à ceux qui sont à l'origine de tout, à savoir mon petit GAMIN le luxembourgeois à qui je fais de gros bisous, le professeur X. CHAPUT (et son amie Cécile), CROC et MANU, le GREG et DELPHINE, le P'TIT GROS et la JULIA, MULOT et VERO. Merci "aux Bordelais", PASCAL, AURORE, LOUIS et FANNY, MIKE, STEPH, FLO, pour ces soirées animées. Je remercie enfin l'ensemble de ma famille toujours présente pour moi.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------	----------

CHAPITRE 1: Synthèse bibliographique	3
---	----------

1. Introduction	3
2. Les Carbones	3
2.1. Généralités	3
2.2. Le graphite	4
2.3. Les carbones turbostratiques	5
2.3.1. Description	5
2.3.2. Graphitisation	6
3. Les fibres de carbone	6
3.1. Introduction	6
3.2. Elaboration	7
3.2.1. Fibres ex-cellulose	7
3.2.2. Fibres ex-PAN	8
3.2.3. Fibres ex-Brai	9
3.2.4. Fibres CCVD	10
3.3. Structure	11
3.3.1. Détermination des paramètres structuraux	11
3.3.2. Texture	11
3.3.3. Différents modèles de structure	12
3.4. Propriétés électriques et thermiques	13
3.4.1. Propriétés électriques	13
3.4.2. Propriétés thermiques	13
3.5. Propriétés mécaniques	17
3.5.1. Introduction	17
3.5.2. Test de traction	18
3.5.3. Autres test mécaniques sur monofilament	22
3.5.4. Bilan	25
3.6. Mise sous forme de renfort fibreux	26
4. Les matrices de carbone	27
4.1. Introduction	27
4.2. Elaboration par CVI/CVD	28
4.2.1. Généralités	28
4.2.2. La CVI isotherme et isobare (I-CVI)	29
4.2.3. La CVI à gradient de température (TG-CVI)	30
4.2.4. La CVI à gradient de pression ou à flux forcé (F-CVI)	30
4.2.5. La CVI pulsée	30
4.3. Etude structurale	31
4.4. Propriétés	33
4.4.1. Généralités	33
4.4.2. Propriétés électriques	34
4.4.3. Propriétés thermiques	34
4.4.4. Propriétés mécaniques	34
5. Les composites C/C unidirectionnels modèles	35
5.1. Généralités	35
5.2. Les micro/minicomposites	35
6. Conclusion	36

1. Introduction	37
2. Méthodes d'analyse des matériaux (fibres et/ou matrices)	37
2.1. Microscopie optique en lumière polarisée (matrices)	37
2.2. Microscopie électronique à balayage (fibres et matrices)	37
2.3. Diffraction des rayons X (fibres et matrices)	38
2.4. Microspectroscopie RAMAN (fibres et matrices)	39
2.5. Analyse du taux d'hydrogène par ERDA (matrices)	40
3. Fibres de carbone étudiées	41
3.1. Description	41
3.1.1. Fibre ex-cellulose	41
3.1.2. Fibre ex-PAN	41
3.1.3. Fibres ex-brai	41
3.1.4. Bilan des caractéristiques fournies par les fabricants	42
3.2. Caractérisation des fibres brutes	42
3.2.1. Observation microscopique de coupes transverses	42
3.2.2. Analyse par diffraction des rayons X	42
3.2.3. Etude par microspectroscopie RAMAN	45
3.3. Influence des traitements à haute température (THT)	46
3.4. Conclusion	46
4. Nature des pyrocarbones	46
4.1. Introduction	46
4.2. Elaboration	46
4.2.1. Pyrocarbones élaborés au L.C.T.S.	46
4.2.2. Pyrocarbone I-CVI SNECMA	47
4.3. Caractérisation des pyrocarbones bruts d'infiltration	48
4.3.1. Observation microscopique.	48
4.3.2. Analyse par diffraction des rayons X	50
4.3.3. Microspectroscopie RAMAN	51
4.3.4. Analyse du taux d'hydrogène	51
4.4. Influence des traitements à haute température (THT)	52
5. Conclusion	56

1. Introduction	59
2. Mise au point de la machine d'essai	59
2.1. Dispositif expérimental: Généralités	59
2.2. Validations	61
2.2.1. Validation de l'hypothèse de la fibre isotherme	61
2.2.2. Validation des mesures de température	63
2.2.3. Validation de la mesure du déplacement et de la résistance du joint de colle	64
2.3. Conclusion	65
3. Procédures expérimentales	66
3.1. Essais de traction	66
3.1.1. Mesure du module d'élasticité	66
3.1.2. Mesure de la contrainte à rupture	67
3.2. Mesure de la dilatation thermique longitudinale	69

3.3. Mesure de la résistivité électrique	70
3.4. Mesure de la capacité thermique sur monofilaments	71
3.4.1. Introduction	71
3.4.2. Principe de la mesure	72
3.4.3. Modèle de comportement thermique du filament	72
3.4.4. Identification de la capacité thermique	73
3.4.5. Procédure expérimentale	74
4. Conclusion	75

CHAPITRE IV: Détermination des propriétés électriques et thermiques	76
--	-----------

1. Introduction	76
2. Mesure de la résistivité électrique des fibres de carbone	76
2.1. Introduction	76
2.2. Mesures à température ambiante	76
2.3. Influence de la température d'essai	77
3. Dilatation longitudinale des fibres et matrices de carbone	80
3.1. Fibres	80
3.2. Matrices	82
3.3. Conclusion	84
4. Mesure de la capacité thermique de fibres de carbone	85
4.1. Introduction	85
4.2. Résultats expérimentaux	85
4.3. Bilan	87
5. Conclusion	87

CHAPITRE V: Comportement mécanique	89
---	-----------

1. Introduction	89
2. Les fibres de carbone	89
2.1. Description des essais mécaniques	89
2.2. Comportement mécanique à température ambiante	90
2.2.1. Description du comportement en traction monotone	90
2.2.2. Evolution des propriétés mécaniques	91
2.3. Comportement mécanique à haute température	92
2.3.1. Description du comportement en traction monotone	92
2.3.2. Evolution des propriétés mécaniques	93
2.3.3. Essais complémentaires	95
2.4. Interprétation des résultats	98
2.4.1. Considérations générales	98
2.4.2. Comportement mécanique à température ambiante	98
2.4.3. Origine des déformations non élastique à haute température	100
3. Caractérisation des matrices de carbone	103
3.1. Description des essais mécaniques	103
3.2. Comportement mécanique à température ambiante	104
3.2.1. Comportement en traction monotone	104

3.2.2.	Evolution des propriétés mécaniques	105
3.3.	Propriétés mécaniques à haute température des matrices LL et LR	108
3.3.1.	Comportement mécanique	108
3.3.2.	Evolution des propriétés mécaniques	109
3.4.	Interprétation des résultats	110
3.4.1.	Considérations générales	110
3.4.2.	Comportement mécanique à température ambiante	110
3.3.1.	Comportement mécanique à haute température	112
4.	Conclusion	112
Conclusion générale		115

Introduction générale

Les matériaux composites s'inspirent d'un concept largement employé par la nature. Ainsi le bois (souple mais résistant) ou les os (rigides mais légers) sont des matériaux composites naturels, puisque constitués d'un renfort fibreux (fibres de cellulose pour le bois et fibres de collagène pour les os) associé à une matrice de nature différente (lignine pour le bois et apatite pour les os). Le renfort fibreux possède en général de très bonnes propriétés mécaniques de par la taille des fibres (quelques μm de diamètre), qui lui permet d'éliminer une grande partie des défauts propres aux matériaux massifs. De plus il s'adapte parfaitement à la réalisation de texture que la matrice vient compléter pour donner une forme massive à l'ensemble.

La très grande variété de constituants disponibles aussi bien pour les fibres que pour les matrices permet de réaliser une très large gamme de composites. Les propriétés recherchées pour les fibres et matrices sont principalement la résistance, la rigidité et la légèreté (le caractère réfractaire peut aussi être nécessaire pour certaines applications).

Ainsi les composites verre/résine sont les plus répandus et sont utilisés pour la construction de bateaux, de réservoirs de produits chimiques, d'équipements sportifs... L'inconvénient principal des fibres de verre réside dans leur faible module spécifique (rapport du module sur la masse volumique). Les fibres d'aramide présentent l'avantage d'avoir un module d'élasticité dix fois supérieur à celui des fibres textiles tout en conservant leur souplesse et leur ténacité. Les deux types de fibres céramiques les plus utilisées sont les fibres à base de SiC et celles de carbone. La première présente l'intérêt d'une résistance à l'oxydation jusqu'à des températures supérieures à 1200°C alors que le carbone s'oxyde au delà de 500°C mais garde voire accroît sa résistance jusqu'au delà de 2000°C sous atmosphère inerte (vide ou gaz neutre).

Les résines les plus utilisées comme liant sont les résines de polyester, époxydes (matériaux hautes performances), polyimides et phénoliques. Les matrices métalliques sont aussi utilisées dans l'aéronautique notamment, mais ne sont compatibles qu'avec certains types de fibres. Durant les vingt dernières années les composites à matrices fragiles se sont largement développés. Ces composites sont composés de matrices vitreuses, vitrocéramiques ou céramiques renforcées par des fibres céramiques ou de carbone. Ils sont destinés à une utilisation à haute température en milieu oxydant. Enfin la matrice de carbone est utilisée en combinaison avec des fibres de carbone pour former des composites C/C en vue d'application dans des conditions extrêmes (températures pouvant dépasser 3000°C) telles que les veines de tuyère des moteurs-fusées, ou disques de frein pour aéronautique, compétition automobile,

TGV ... En raison de leur bio compatibilité, il peuvent aussi être employés comme prothèse.

Ce sont les composites C/C qui sont étudiés ici. En effet, un des problèmes posés par ces composites, en particulier, est le manque de données expérimentales concernant leurs constituants au voisinage de leur température d'utilisation (jusqu'à 3000°C). Ces données sont nécessaires pour utiliser les modèles de comportement mécanique afin de prévoir le comportement et optimiser la structure et la composition des composites. Bien entendu pour réaliser des tests classiques sur la matrice un certain volume est requis. Ceci n'est pas toujours possible pour les matrices élaborées, en phase gazeuse, pour lesquelles l'épaisseur de dépôt reste assez faible (< 100 µm). Le même problème est rencontré avec les fibres de carbone dont le diamètre n'excède pas 15µm. Des techniques de mesure des propriétés longitudinales existent à température ambiante ou en deçà de 1000°C. Les propriétés radiales n'ayant quant à elles que rarement été déterminées à température ambiante par méthode indirecte la plupart du temps [Menessier et al, 1989], [Shinohara et al, 1993], [Kawabata et al, 1995]. De plus le carbone présente une très bonne stabilité de ces propriétés sous atmosphère neutre dans la gamme 0-1000°C et donc, seules les propriétés au delà de 1000°C (température d'utilisation) présentent un réel intérêt.

L'objectif de ce travail était de déterminer les caractéristiques (électriques, thermiques et mécaniques) de l'ambiante à plus de 2000°C de fibres et matrices de carbone en fonction de leur structure et texture. Cela a nécessité le développement d'une machine et de techniques spécifiques en raison de la géométrie, de la taille des échantillons, et des difficultés expérimentales posées par la haute température.

La synthèse bibliographique du premier chapitre décrit la très grande variété de structures et textures disponibles pour les fibres et les matrices de carbone qui explique la diversité des propriétés mesurées jusqu'à présent. C'est pour cette raison que le chapitre II s'attachera à la caractérisation structurale poussée des matériaux choisis. Celle-ci permettra d'identifier les variétés de carbone étudiées et de comprendre les comportements mécaniques et d'analyser les propriétés mesurées. Le troisième chapitre sera exclusivement consacré à la description de la machine de traction à haute température développée et des procédures expérimentales mises en place. Le chapitre IV regroupera l'ensemble des propriétés électriques et thermiques déterminées à diverses températures pour les différentes fibres et matrices. Enfin le chapitre V sera consacré à l'étude du comportement mécanique et des propriétés mécaniques longitudinales jusqu'à des températures supérieures à 2000°C.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

1. Introduction

Ce chapitre présente un état de l'art sur les propriétés mécaniques et physiques des fibres et matrices de carbone, sur les méthodes de mesure disponibles, et sur l'influence de la structure et de la texture. En effet, comme cela sera montré, bien que fibres et matrices appartiennent à la même famille de carbones (carbones turbostratiques), à chaque précurseur et à chaque condition d'élaboration correspond une structure et texture propre, qui nécessite d'être caractérisée afin de mieux appréhender les propriétés mécaniques et physiques.

Ainsi dans un premier temps, les différentes formes de carbone existantes seront décrites afin de déterminer la famille à laquelle appartiennent les fibres et les matrices de carbone. Par la suite les fibres de carbone seront décrites en détail du point de vue de leur élaboration, structure et de leurs propriétés physiques et mécaniques. Les différentes techniques de mesure seront aussi présentées en détail avec une description des difficultés expérimentales dues à la taille des échantillons. Les matrices de carbone ayant pour origine des techniques d'élaboration différentes, un paragraphe sera consacré à leur description et aux techniques de caractérisation disponibles par rapport aux type d'échantillons choisis pour l'étude. Enfin la voie choisie pour l'étude des matrices (sous forme de microcomposites) amènera à décrire les composites unidirectionnels modèles.

2. Les carbones

2.1. Généralités

De par sa configuration électronique ($1s^2 2s^2 2p^2$) le carbone peut former 3 types de liaisons : sp , sp^2 et sp^3 . Les deux formes cristallines usuelles du carbone sont le graphite (hybridation sp^2) et le diamant (hybridation sp^3). Le diamant possède une structure cubique construite à partir de motifs tétraédriques associés à l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques (un atome central entouré de quatre autres atomes, situés aux sommets d'un tétraèdre). La maille cristallographique est présentée à la figure I.1. Cette forme cristalline est métastable à température ambiante, le graphite étant la forme stable aux températures et pressions ordinaires (figure I.2). D'autres formes du carbone ont été découvertes plus récemment telle la molécule C_{60} ou fullerène (figure I.3) constituée d'hexagones et de pentagones (hybridation $sp^{2+\epsilon}$) ce qui lui confère une forme sphérique. Une autre structure récemment découverte est le nanotube (figure I.4). Schématiquement, c'est un cylindre de structure graphitique (courbé comme un

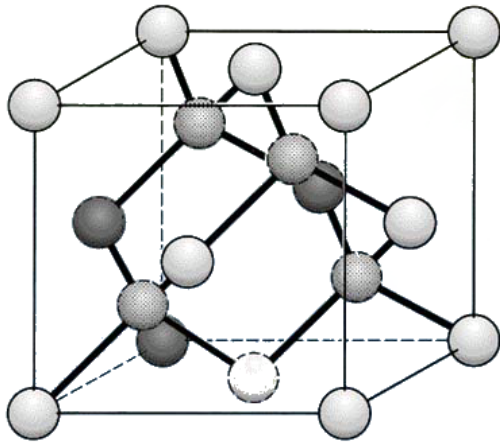


Figure I.1: Maille cristallographique du diamant

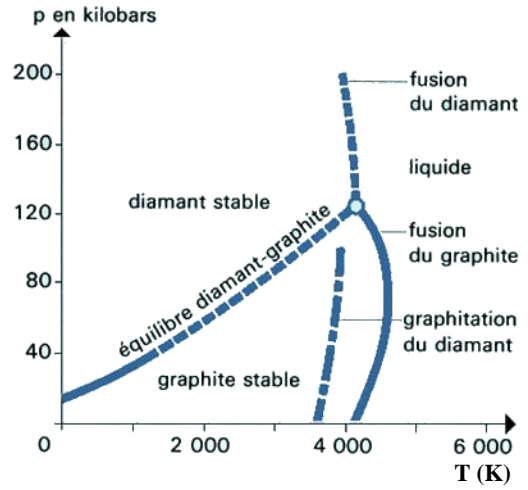


Figure I.2: Diagramme de phase du carbone

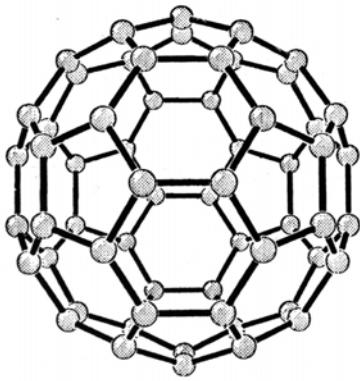


Figure I.3: Fullerène C60

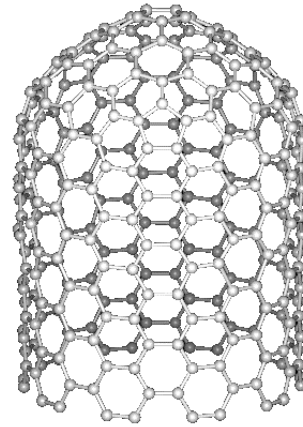


Figure I.4: Nanotube

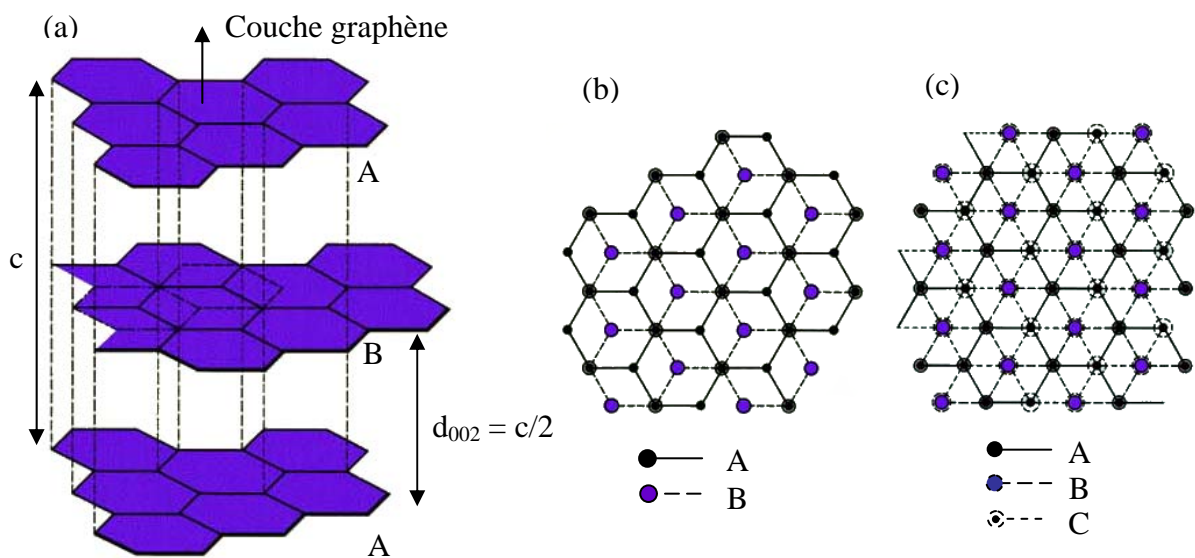


Figure I.5: Structures du graphite

rouleau de fil de fer grillagé) et fermé aux deux extrémités par un chapeau de type fullerène. Du fait de l'absence de défaut, ces tubes sont beaucoup moins fragiles que les fibres de carbone et pourraient donc les remplacer pour renforcer des matériaux composites à partir du moment où les coûts de fabrication chuteront (encore 10 à 1000 fois plus cher que les fibres de carbone classiques). Ainsi des tentatives de fabrication de fibres et rubans de nanotubes ont déjà débuté [Vigolo et al, 2000] sans pour l'instant réellement maîtriser l'orientation des nanotubes au sein de la fibre.

Les fibres et les matrices de carbone, ont une structure dérivée du graphite, et sont des carbones turbostratiques [Warren,1941].

2.2. Le graphite

Comme cela a été vu §2.1 le graphite est la forme cristalline stable du carbone dans les conditions usuelles de température et de pression. Il est formé de plans parallèles d'atomes de carbone disposés suivant des hexagones réguliers partageant toutes leurs arêtes et leurs sommets (figure I.5a). Les deux possibilités d'organisation naturelle de ces plans résultent donc en deux distributions spatiales : l'une est de type ABAB (figure I.5b) et correspond au système cristallin hexagonal, l'autre ABCABC (figure I.5c) et correspond au système cristallin rhomboédrique. Les distances C-C dans les feuillets sont de 142,1 pm et les distances entre eux de 335,4 pm. Sa masse volumique théorique est de 2,26 g.cm⁻³. Le graphite existe sous forme naturelle mais est difficilement exploitable industriellement car lié à d'autres minéraux.

Le graphite peut être obtenu par une voie artificielle permettant l'obtention d'un matériau plus pur que le graphite naturel. La méthode consiste à porter un carbone non graphitisé (mais graphitisable) à de très hautes températures, ce qui entraîne l'élimination des impuretés et des défauts. Le traitement thermique d'un produit très pur tel que le coke de pétrole, utilisé dans la production d'électrodes de graphite, permet alors d'obtenir un graphite microcristallin aux propriétés variables suivant les conditions d'élaboration.

La forte anisotropie structurale du monocristal de graphite se répercute sur ses propriétés mécaniques et physiques. Le tableau I.1 présente quelques unes de ces propriétés à température ordinaire (300 K). L'évolution du module d'Young par rapport à l'angle d'orientation des feuillets de graphène suivant l'axe de traction est présenté figure à la I.6. Les évolutions des coefficients de dilatations longitudinale α_a et transversale α_c sont présentées à la figure I.7. La contraction observé à basse température dans la direction a (dans les plans) s'explique par le fait

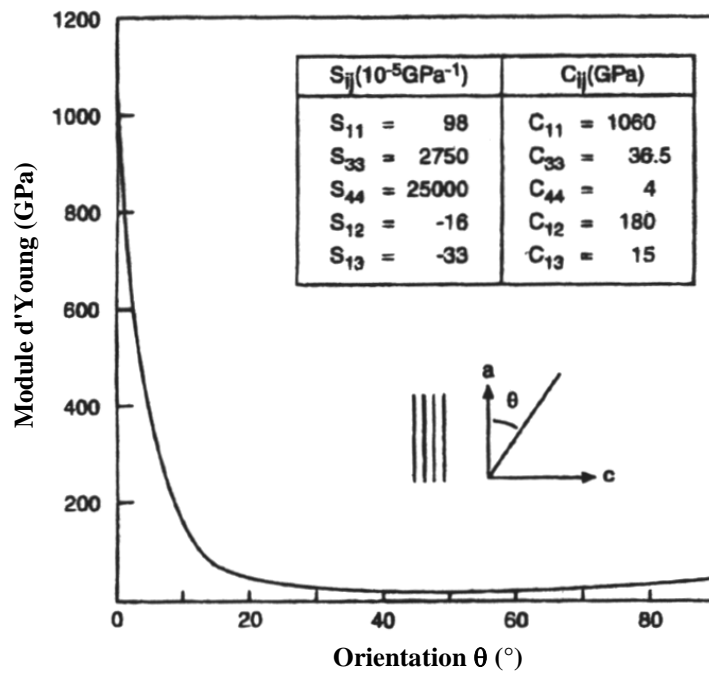


Figure. I.6: Module d'Young du monocristal de graphite en fonction de l'angle de sollicitation par rapport au plan de base θ [Chawla, 1993].

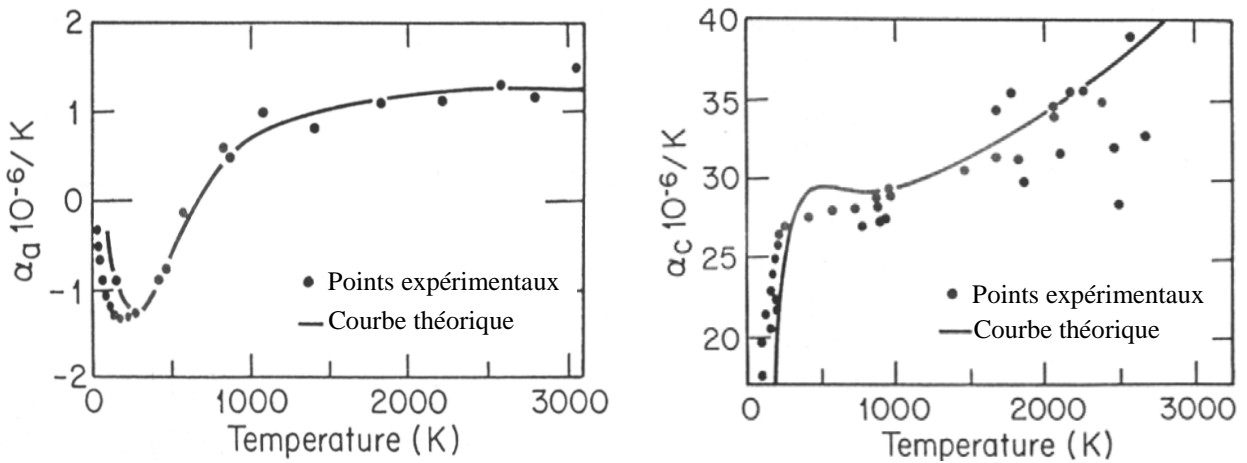


Figure. I.7: Evolution des coefficients de dilatation thermique longitudinal (α_a) et transverse (α_c) du monocristal de graphite [Nelson et al, 1945] et [Morgan, 1972].

qu'à basse température l'allongement du réseau cristallin dans la seule direction c (important de part les liaisons du type Van der Waals liant deux couches adjacentes) produit une contraction latérale (contraction de poisson) qui est plus grande que la dilatation thermique à l'intérieur des plans cristallins. Lorsque la température augmente la dilatation thermique dans les plans du réseau devient plus importante que la contraction de poisson [Pacault et al, 1965].

	Parallèlement aux plans	Perpendiculairement aux plans
Module élastique (GPa)	~ 1000	~ 36
Conductibilité thermique (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	~ 2000	~ 7
Coefficient de dilatation (K ⁻¹)	de -1 à -1,5.10 ⁻⁶	~ 2,7.10 ⁻⁵
Résistivité (Ω.m)	~ 4.10 ⁻⁷	~ 1.10 ⁻⁴

Tableau I.1 Quelques propriétés du graphite monocristallin à 300 K

2.3 Les carbones turbostratiques

2.3.1 Description

Une structure est dite turbostratique lorsque toutes les couches sont empilées avec des rotations mutuelles suffisantes pour détruire l'ordre cristallin tridimensionnel. Ces carbones sont donc constitués de groupes élémentaires formés de feuillets de graphène empilés de façon parallèle et équidistante mais avec des orientations aléatoire. Ces groupes élémentaires sont appelés **domaines cohérents** et sont définis par les longueurs de cohérence L_c (direction (002)) et L_a (direction (10)) accessibles par diffraction des rayons X. La distance d_{002} qui sépare les feuillets au sein des domaines cohérents est supérieure à $c/2$ (335,4 pm) de la maille cristalline de graphite (N est le nombre de feuillets des domaines). **Ces domaines cohérents définissent la structure des carbones turbostratiques.** Ils s'associent bord à bord pour former un élément appelé **unité texturale de base**. **L'association de ces domaines cohérents dans l'espace définit la texture d'un carbone turbostratique.** La structure turbostratique est illustrée à la figure I.8 [Bourrat et al, 1986] [Bourrat, 1993]. La longueur L_2 est accessible par microscopie électronique en transmission (MET) et représente la longueur partielle de l'unité texturale de base. Connaissant d_{002} et la densité d'un carbone turbostratique, la fraction volumique de pores V_p peut être estimée à condition que la porosité soit fermée, c'est à dire que les pores ne soient pas accessibles par la technique de mesure de la densité (en général

pycnométrie

à

hélium).

On

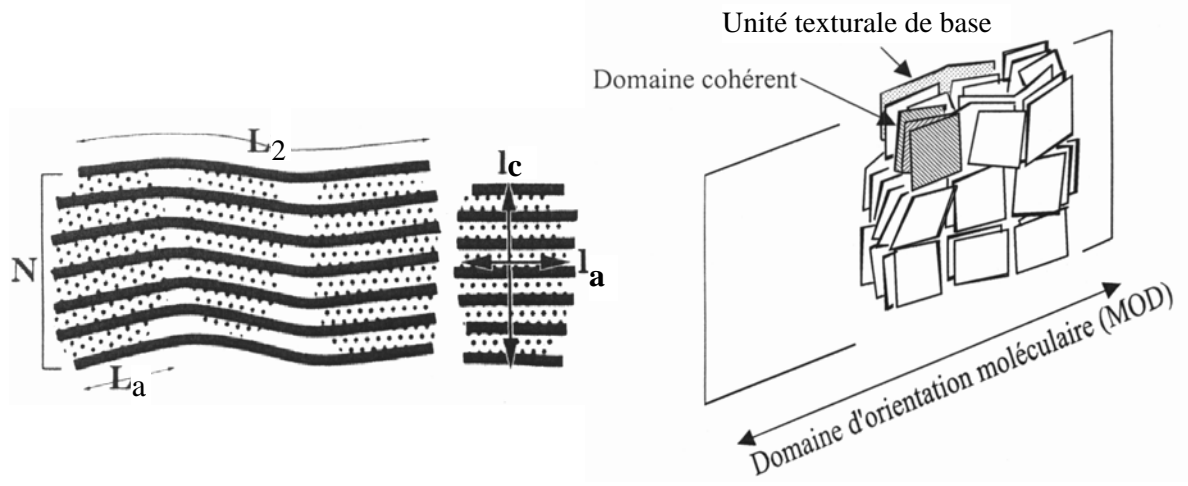


Figure. I.8: Carbone turbostratique [Bourrat et al, 1986, 1993].

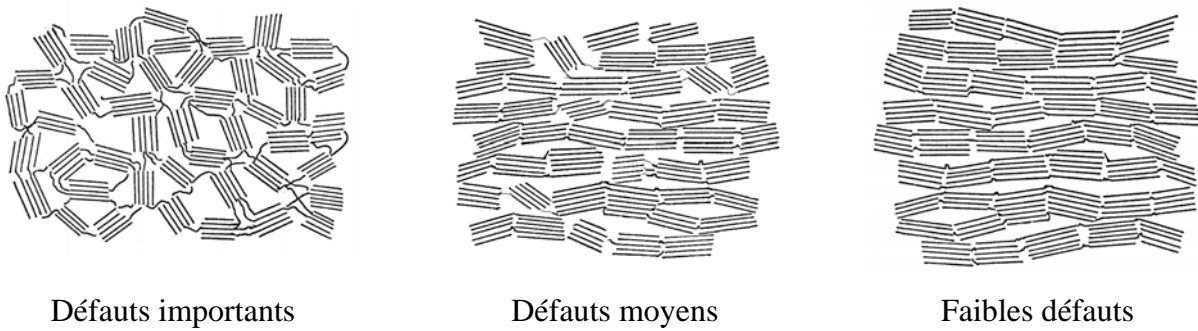


Figure. I.9: Représentation de défauts d'empilement par rapport à la structure du graphite [Franklin, 1951].

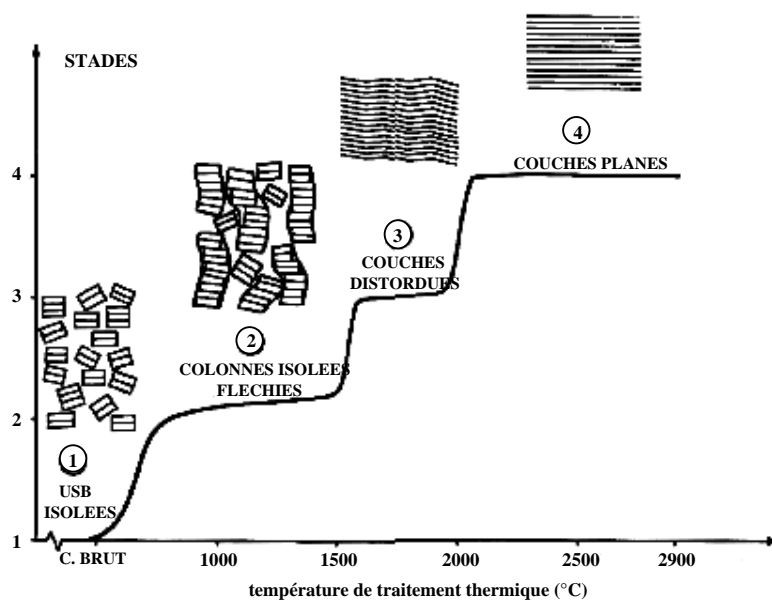


Figure. I.10: Processus de graphitisation [Oberlin et al, 1984].

a alors :

$$V_p = 1 - \left(\frac{d_{mes}}{d_g \cdot \frac{335,4}{d_{002}}} \right) \quad (1)$$

d_{mes} : densité du carbone turbostratique d_g : densité théorique du graphite (2,266 g/cm³)
 d_{002} (pm) : distance interplanaire du carbone turbostratique

2.3.2. Graphitisation

Ces carbones turbostratiques peuvent parfois être graphitisables. Ce terme désigne l'aptitude d'un matériau à se transformer en graphite au cours de traitements thermiques. Des études précédentes [Rouzaud et al, 1983] ont montré que deux conditions indispensables doivent être vérifiées : (i) les domaines cohérents doivent être de taille suffisamment petite pour permettre la migration des défauts et (ii) les domaines cohérents doivent être parallèles sur des distances les plus grandes possibles. La figure I.9 représente trois types de carbones turbostratiques suivant leur type de défauts. Le processus complet de la graphitisation est présenté à la figure I.10. Ce processus se traduit par la diminution de la distance d_{002} et l'augmentation des distances L_a et L_c (ou N). La croissance de L_c est limitée mais débute plus rapidement que pour L_a dont la croissance est continue et s'accélère avec la température. Une autre méthode pour vérifier l'avancement de la graphitisation est le suivi du dédoublement progressif de la bande (10.) en raies (100) et (101) et de l'apparition de la raie (112) en diffraction des rayons X quand l'ordre tridimensionnel apparaît.

Les fibres et matrices de carbone font partie de la famille des carbones turbostratiques et sont décrites plus en détails dans la suite.

3. Les fibres de carbones

3.1. Introduction

L'utilisation de fibres de carbone n'est pas récente. En effet, Edison en 1879 fut le premier à leur trouver une application en tant que filaments d'ampoules électriques. Celles-ci étaient alors obtenues par carbonisation de fibres de bambou. Aujourd'hui les fibres de carbone sont élaborées à partir de trois principaux précurseurs carbonés classés par ordre croissant de rendement en carbone :

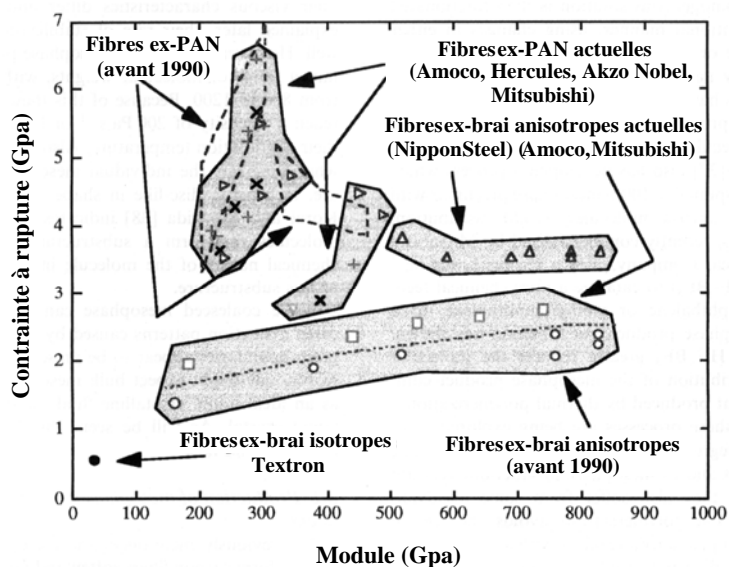


Figure. I.11: Propriétés mécaniques de fibres commerciales [Eddie, 1998].

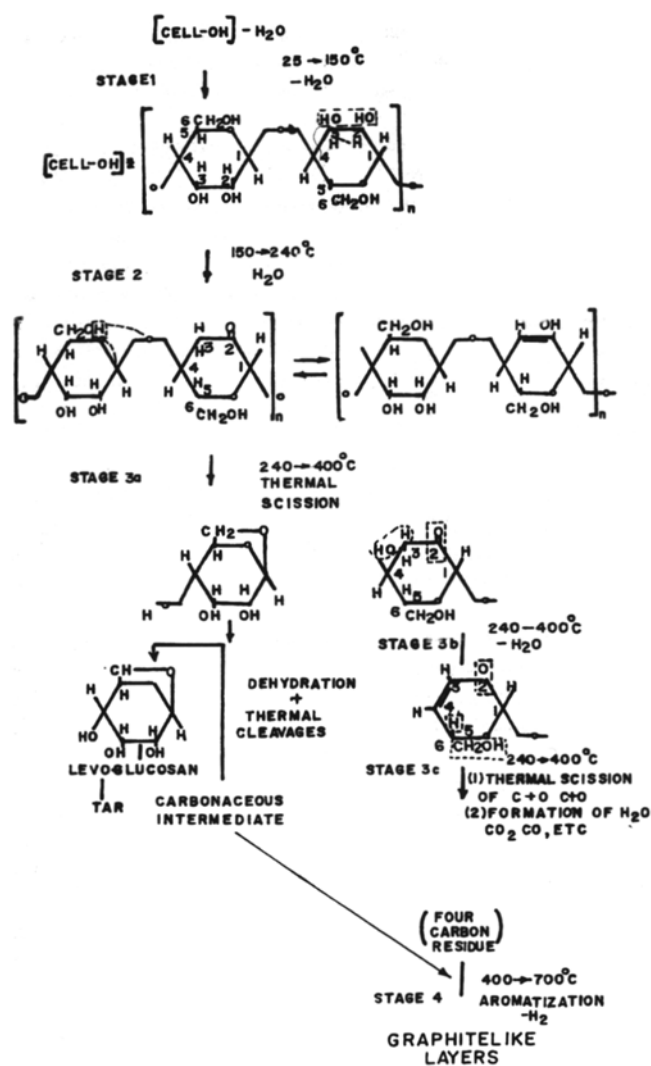


Figure. I.12: Réactions intervenant dans la conversion de cellulose en fibre de carbone [Cory, 1970].

- (i) cellulose
- (ii) Polyacrylonitrile (PAN)
- (iii) Brai (résidu du pétrole ou de la houille, brai synthétique)

Depuis vingt ans leur consommation a été multipliée par un facteur 10 dans le monde. C'est pour leur faible densité et leurs excellentes propriétés mécaniques que ces fibres sont très utilisées dans les composites Carbone/Polymère (ski, raquettes de tennis, planches de surf, industrie aéronautique...) mais aussi dans les composites C/C (industrie aérospatiale, industrie chimique, freins pour la compétition automobile...). La fibre issue du précurseur cellulose, étant donné son coût de fabrication, et ses propriétés faibles sans post traitement (traitement thermique à haute température sous tension), n'est plus utilisée que pour ses propriétés d'isolant thermique [Plaisantin, 1999], résultant de sa texture très peu orientée. La fibre issue du précurseur organique PAN est la plus vendue à l'heure actuelle et permet d'obtenir principalement des fibres de haute résistance mécanique (HT : $E = 150-300$ GPa, $\sigma_R = 3000-7100$ MPa). Les fibres de haut module (HM, $E = 400-950$ GPa, $\sigma_R = 2000-3000$ MPa) sont pour la plupart obtenues à partir du filage et de la carbonisation/graphitisation de brais mésophasiques. La figure I.11 présente les caractéristiques mécaniques de différentes fibres commerciales [Edie, 1998]. Enfin, il existe un dernier type de fibre, les VGCF (Vapor grown Carbon Fiber) qui sont élaborées en phase vapeur à partir d'hydrocarbures.

3.2. Elaboration

3.2.1. Fibres ex-cellulose

De multiples précurseurs de type cellulosique peuvent être employés. Le plus utilisé est sans doute la soie artificielle appelée couramment rayonne, cellulose synthétique de formule chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$. Le processus peut être décrit en trois étapes :

(i) Décomposition thermique (figure I.12) : tout d'abord l'eau adsorbée est éliminée de la rayonne par un traitement à 100°C (stade 1 figure I.12). Ce traitement entraîne une perte de masse de 12% environ. De $150-240^\circ\text{C}$ (stade 2 figure I.12) l'élimination de groupements hydroxyles et d'hydrogène permet la formation de liaison $C=C$ et $C=O$ en position équatoriale de préférence. De 240 à 400°C (stades 3a à 3c figure I.12) la dégradation thermique commence ce qui produit des goudrons (suite à la formation de molécules de type pyranose et furanose), de l'eau et des gaz CO , CO_2 . Enfin au delà de 400°C chaque unité de cellulose se divise en résidus contenant quatre atomes de carbone qui s'assemblent pour former un polymère carboné

qui

au

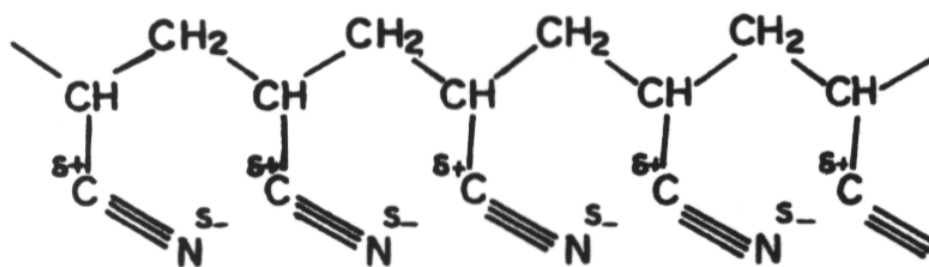


Figure. I.13: Formule de la molécule de Polyacrylonitrile (PAN).

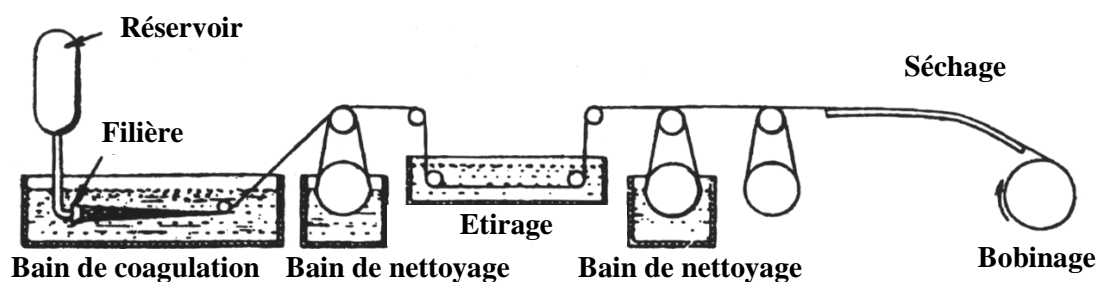


Figure. I.14: Procédé de filage par voie humide pour le précurseur PAN [RAM et al, 1972].

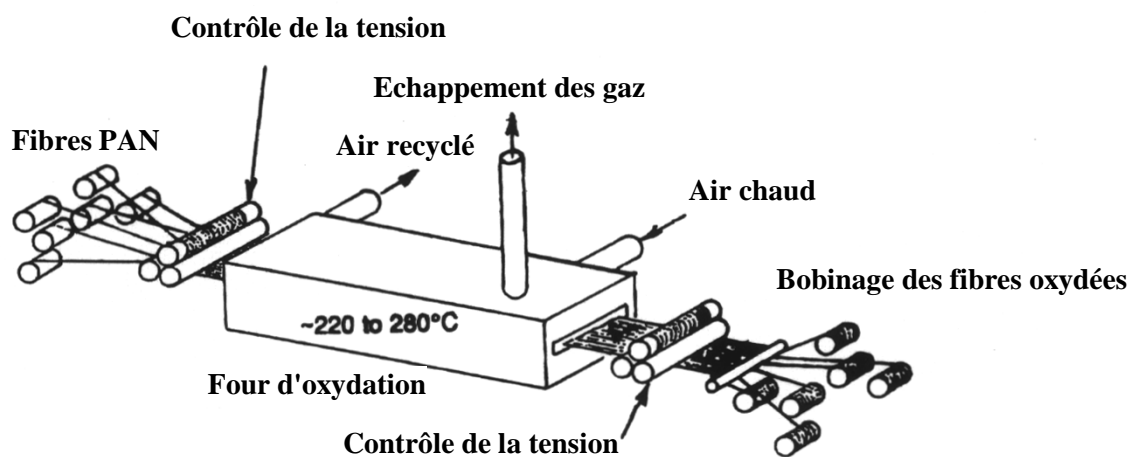


Figure. I.15: Schéma de l'étape de stabilisation de fibres ex-PAN [Edie et al, 1993].

final conduit à une structure de type graphitique. La perte de masse est ~ 70%. Pour améliorer le rendement et la vitesse de dégradation, des atmosphères réactives peuvent être employées (air, HCl...) [Shindo et al, 1969] [Strong, 1971] [Plaisantin, 1999].

(ii) Carbonisation : La carbonisation peut être réalisée sous atmosphère inerte dans une gamme de températures de 900-1500°C et pour des temps très courts (moins d'une minute parfois). D'autres atmosphères telle que HCl [Shindo et al, 1969] peuvent être utilisées. L'application d'une tension pendant la carbonisation permet d'accroître le degré d'orientation préférentielle et donc d'augmenter les propriétés mécaniques de la fibre, notamment le module d'élasticité longitudinal [Bacon, 1973]. Le rendement global est alors de 20-25%.

(iii) Graphitisation : Pour améliorer les propriétés des fibres ex-cellulose souvent limitées par le précurseur, les traitements à haute température ont parfois été effectués sous tension, par exemple à 2800°C pendant quelques secondes [Bacon, 1973]. Des modules d'élasticité élevés (~ 500 GPa), peuvent alors être obtenus mais pour un coût très important.

3.2.2. Fibres ex-PAN

La figure I.13 présente la structure de la molécule de PAN de formule moléculaire $-\text{[CH}_2\text{-CH-CN]}_n-$. Pour permettre le filage, 10 à 30% en masse de PAN sont dissouts avec des solvants polaires tels que le thiocyanate de sodium, l'acide nitrique ou le diméthylacetamide. Deux procédés existent pour le filage. Le filage à sec s'effectue dans une chambre chaude qui permet l'extraction du solvant. Le procédé le plus utilisé est le filage humide dans un bain coagulant qui permet l'extraction du solvant (figure I.14). Le passage forcé de la solution de PAN dans les capillaires tend à orienter la structure polymérique parallèlement à la direction du flux. L'utilisation de solvant rend ces deux procédés coûteux. Une troisième méthode expérimentale consiste à plastifier le PAN sous pression par addition d'eau pour obtenir un matériau homogène tendre que l'on peut filer sans utilisation de solvant [Edie et al, 1993].

Le processus de stabilisation est la conversion du polymère filé en un produit infusible afin qu'il puisse supporter sans modification de morphologie l'élévation de température postérieure. Il doit se faire en s'assurant que l'orientation des chaînes polymériques ne sera pas perdue. Pour cela, le procédé décrit figure I.15 est utilisé. La fibre de PAN est traitée à l'air dans une gamme de températures allant de 230 à 280°C. Une tension est appliquée pour maintenir l'orientation préférentielle. C'est durant cette étape qu'a lieu la formation de cycles hexagonaux par les groupes nitriles et la déshydrogénation. L'oxydation introduit de l'oxygène qui sert de

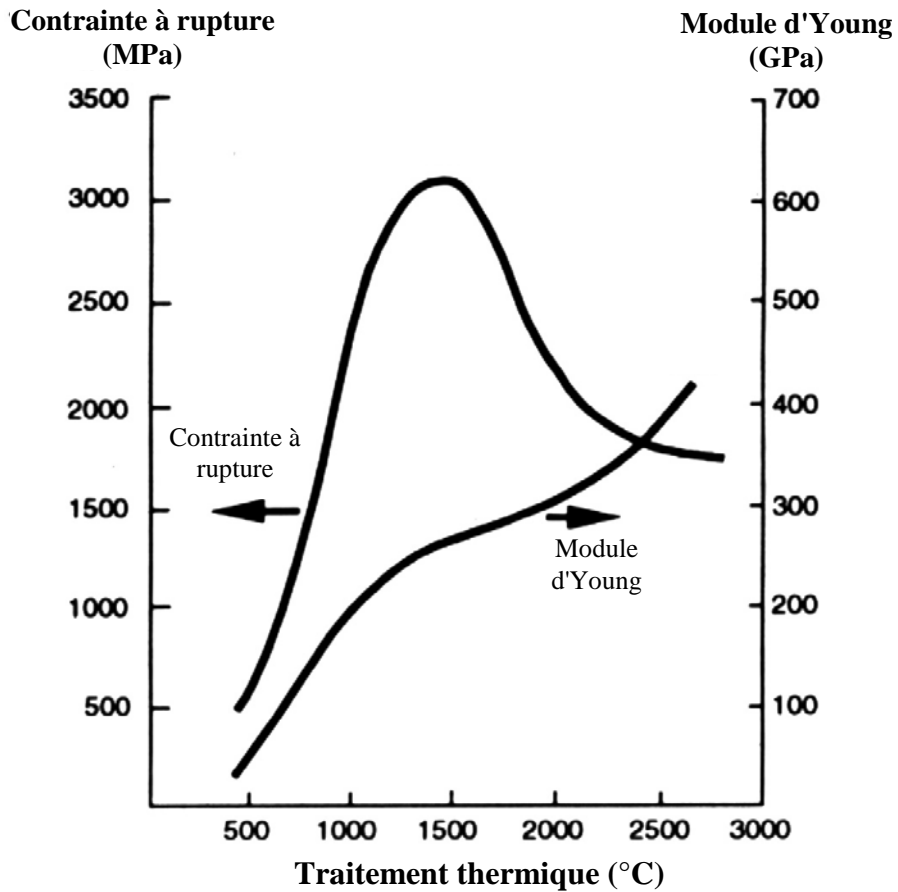


Figure. I.16: Evolution des propriétés d'une fibre de carbone ex-PAN en fonction de sa température de traitement.

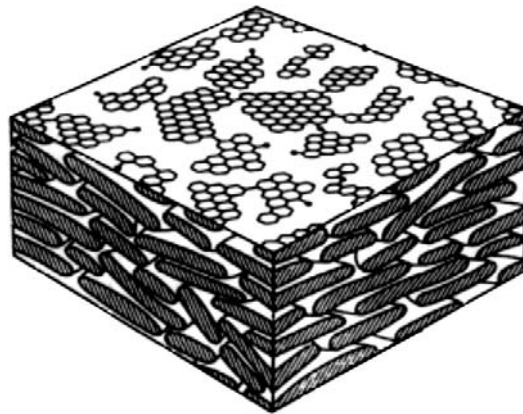


Figure. I.17: Modèle Schématique d'une mésophase de brai [Mochida 1982].

lien entre les groupes. Le polymère obtenu est alors stabilisé.

Une fois stabilisée la fibre PAN est carbonisée entre 1000 et 1500°C sous atmosphère neutre pendant quelques minutes [Edie et al, 1993]. C'est lors de cette étape que les éléments hétérogènes sont éliminés sous forme de CH₄, H₂, CO, CO₂, H₂O, NH₃... Un matériau principalement formé de réseaux hexagonaux de carbone désordonnés est alors obtenu. La masse de la fibre chute approximativement de moitié pendant ces étapes (rendement en masse de carbone autour de 45%), la fibre passant d'un diamètre de 35µm au départ à un diamètre final de 7µm environ.

La fibre obtenue n'est pas graphitisable et son module d'élasticité est intermédiaire E ~ 250 GPa et une contrainte à rupture pouvant atteindre 7000MPa. Un traitement thermique à des températures supérieures (THT) favorise l'alignement des plans graphitiques suivant l'axe de la fibre et permet ainsi d'augmenter légèrement le module (jusqu'à E ~ 400 GPa) mais pas la contrainte à rupture qui chute (figure I.16). Un traitement à haute température sous tension mécanique permet comme pour les fibres de cellulose d'augmenter plus largement son module (jusqu'à E > 500 GPa).

3.2.3. Fibres ex-brai

Les précurseurs utilisés sont constitués de brais, qui sont un mélange de nombreuses espèces aromatiques condensées généralement isotropes. Ils ont l'avantage de donner naissance, quand on les chauffe vers 350°C, à un état cristal liquide, la mésophase de carbone. Une émulsion constituée d'un brai mésophasique au sein d'un liquide isotrope est alors obtenue (figure I.17) Les brais naturels sont des résidus de la distillation de pétrole ou de houille. Des brais synthétiques possédant un taux de mésophase plus ou moins important ont été obtenus à partir de différentes matières organiques [Dumont, 2001]. L'intérêt provient de l'apparition d'une orientation préférentielle de l'état liquide de ces brais naturels quand ils sont chauffés autour de 350°C suffisamment longtemps. Les sphères de Brooks et Taylor constituant le brai mésophasique présentent une bonne stabilité thermique. C'est un cristal liquide composé de très grandes unités d'hydrocarbones aromatiques. Un produit 100% mésophasique peut être obtenu en utilisant un gaz inerte pour agiter le brai pendant la polymérisation thermique [Azami et al, 1991]. D'autres procédés tels que l'extraction par solvant permettent de produire un brai 100% mésophasique [Diefendorf et al, 1980] [Hutchenson, 1991]. Suivant le procédé, des distributions de masses molaires des unités aromatiques très différentes ont été obtenues.

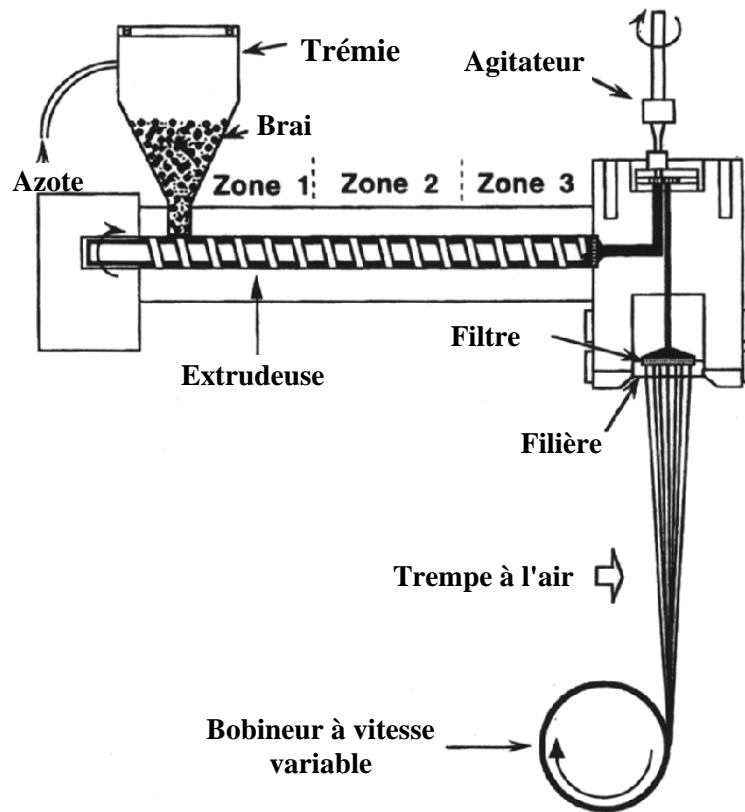


Figure. I.18: Procédé de filage du précurseur Brai [Zimmer et al, 1977].

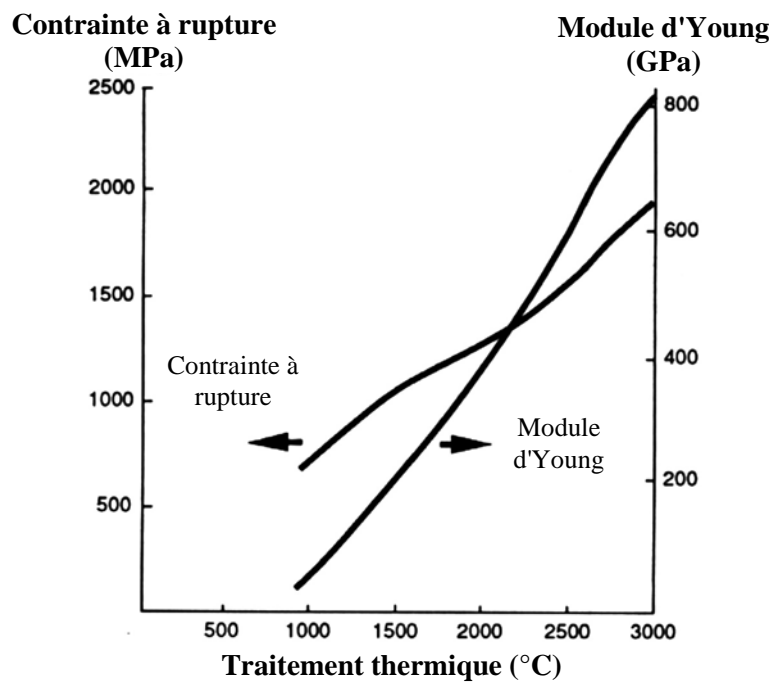


Figure. I.19: Evolution des propriétés mécaniques d'une fibre de carbone ex-brai en fonction de la température de traitement.

Le procédé utilisé pour le filage du précurseur est présenté à la figure I.18. Selon la forme et les mouvements de l'agitateur du précurseur avant le passage dans les capillaires des textures transverses de différents types sont obtenues.

Lors de la stabilisation il n'est pas nécessaire d'appliquer une tension car la relaxation est moindre et l'orientation préférentielle déjà très importante contrairement au précurseur PAN. Les fibres de précurseurs sont donc stabilisées par exposition sous air entre 230 et 280°C selon un processus similaire à celui utilisé pour les fibres ex-PAN.

Une fois stabilisée, la fibre ex-brai est traitée entre 1500 et 3000°C sous atmosphère neutre sans tension mécanique. Ceci a pour effet d'éliminer la quasi totalité des éléments volatils hétérogène comme pour la fibre ex-PAN. Il y a aussi pendant ce traitement une amélioration de l'orientation préférentielle, un accroissement de L_c , et L_a , ce qui permet d'obtenir des fibres de très haut module appelées quelque fois à tort "fibre de graphite" de par leur ordre tridimensionnel (figure I.19). Cependant des fibres de bas module peuvent être aussi obtenues en utilisant un brai isotrope comme précurseur.

L'ensemble de ces procédés conduit à un rendement de 70 à 80% ce qui est bien supérieur au rendement pour les deux autres types de fibres.

3.2.4. Fibres VGCF

Ces fibres sont élaborées par décomposition catalytique d'hydrocarbures (CH_4 ou benzène) sur des particules métalliques déposées sur une surface chaude. Un schéma décrivant la méthode d'élaboration de ces fibres est présenté à la figure I.20. L'introduction de particules catalytiques sur le substrat (en général des particules métalliques Fe, Ni..) conduit à la formation de fibres dont le diamètre varie de 3 à 140 μm et dont la longueur peut atteindre 25 cm. Ces fibres se présentent sous une forme discontinue ce qui limite leur utilisation. Leur principal avantage réside dans une très bonne organisation structurale qui fait de ces fibres une source de monocristaux de graphite (Whisker de graphite) après un traitement à très haute température.

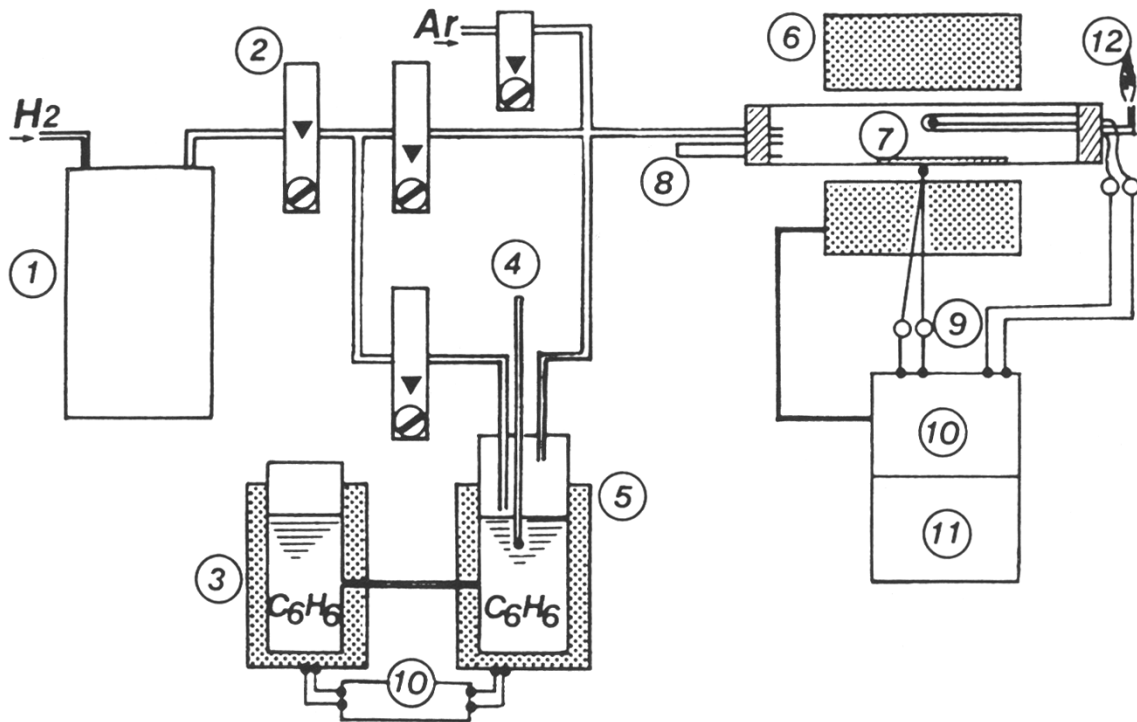


Figure. I.20: Processus d'élaboration de fibres VGCF [Endo, 1975]. (1) purification de l'hydrogène, (2) débit mètre, (3) réservoir de benzène, (4) thermomètre, (5) réservoir, (6) four électrique, (7) substrat, (8) orifice, (9) thermocouples, (10) régulateur de température, (11) enregistrement, (12) sortie de gaz.

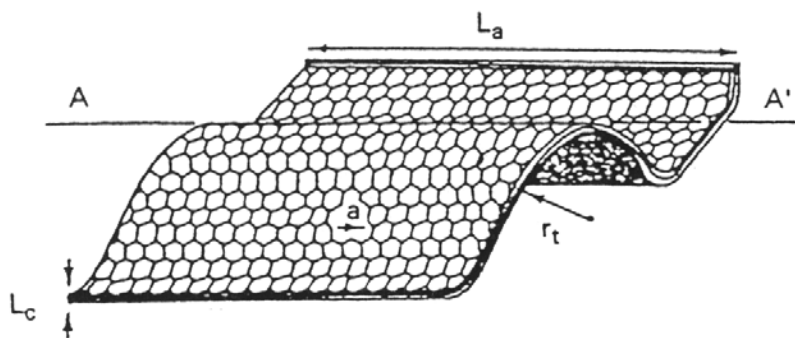


Figure. I.21: Représentation schématique d'une Unité texturale de Base [Guigon, 1985].

3.3. Structure

3.3.1. Détermination des paramètres structuraux

Certaines fibres ont une structure graphitique mais la plupart ont une structure de type turbostratique avec des distances d_{002} supérieures ou voisines de 340 pm et des couches non planes (ondulées). La distance d_{002} est déterminée par DRX (diffractométrie des rayons X) grâce à la formule $d=2\lambda\sin\theta$ avec λ , longueur d'onde du faisceau incident et θ , angle de Bragg de la réflexion 002. Le domaine cohérent permet de décrire la structure à l'échelle nanométrique, L_a et L_c définissant sa taille, Z ($^\circ$) étant un paramètre d'orientation de ces domaines cohérents par rapport à l'axe de la fibre. L'association des domaines cohérents au sein de la fibre constitue une unité texturale de base dont une représentation (figure I.21) a été donnée par Guigon [Guigon, 1985] pour des fibres ex-PAN.

Pour déterminer les valeurs de L_a , L_c et Z deux techniques peuvent être utilisées : la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission (MET). En diffraction des rayons X, L_c est calculée grâce à la formule de Scherrer, $L_c= 0,9 \lambda/B\cos\theta$, où λ est la longueur d'onde du faisceau incident, θ l'angle de diffraction de la réflexion 002 et B la largeur à mi-hauteur de cette bande 002. L_a est calculée de la même façon grâce à la réflexion (110). En MET ces valeurs sont déterminées de façon statistique en mesurant un nombre important des largeurs et longueurs de domaines cohérents sur les clichés.

La technique de mesure de Z ($^\circ$) en RX a été décrite par Ruland [Ruland, 1967] et est présentée à la figure I.22. Elle consiste à mesurer la distribution de l'intensité $I(\phi)$ de la raie 002 en fonction de l'angle ϕ qui représente l'angle d'orientation des plans de graphène (ou des domaines cohérents) par rapport à l'axe de la fibre. Z est alors la largeur à mi hauteur de la fonction de distribution $I(\phi)$, et est nommé couramment paramètre d'orientation.

En MET le paramètre d'orientation Z est déterminé par diffraction à aire sélectionnée (DEAS). Un cliché est obtenu par un scan azimutal de l'anneau de Debye-Scherrer 002. La distribution le long de l'anneau est décrite par une gaussienne dont la largeur à mi hauteur fournit une valeur du même type que Z ($^\circ$) mais différente.

3.3.2. Texture

Dans une fibre de carbone les domaines cohérents s'assemblent pour former des unités texturales de base qui sont plissées et froissées (structure en nappes ondulées). La texture d'une

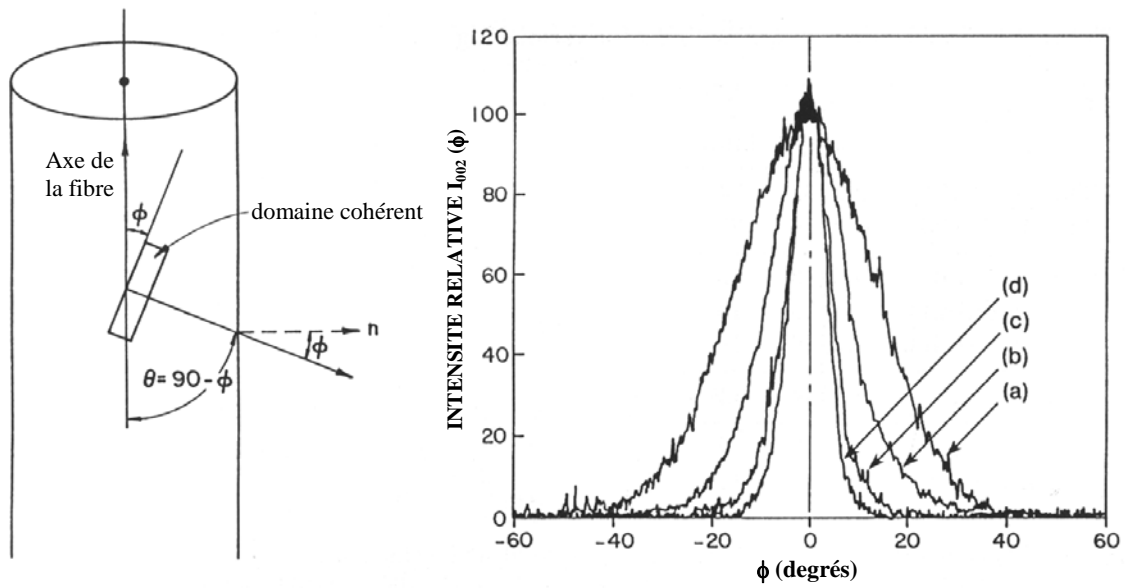


Figure. I.22: Schéma définissant l'orientation des domaines cohérents ("cristallites") avec des exemples de distributions $I(\phi)$. (a) $E = 210\text{GPa}$, (b) $E = 350\text{GPa}$, (c) $E = 490\text{GPa}$, (d) $E = 690\text{GPa}$.

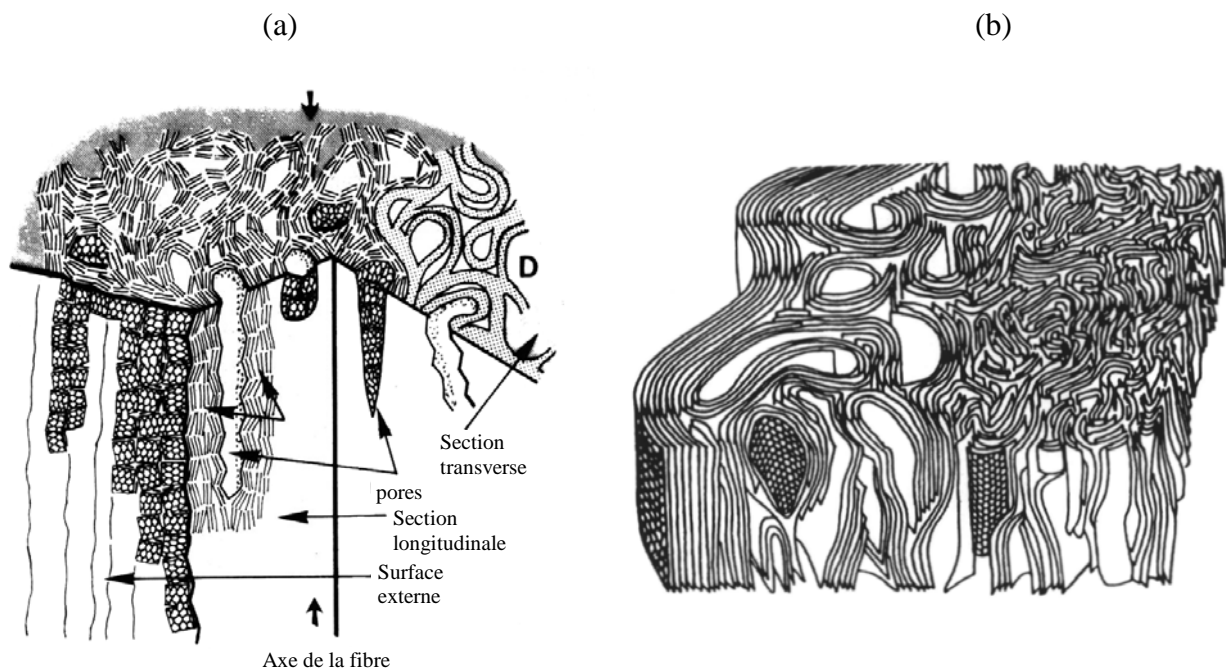


Figure. I.23: Modèles de structure de fibre ex-PAN, (a) [Guigon, 1984], (b) [JOHNSON, 1987]

fibre est l'arrangement de ces unités suivant l'axe et les deux directions transverse de la fibre. Les lieux ou les unités texturales de base se plient, se divisent, sont couramment appelés "désinclinaisons" (désorientations) pour ne pas les confondre avec les dislocations dans les matériaux cristallins. De grandes désorientations sont souvent à l'origine de la présence de pores (figure I.23b).

3.3.3. Différents modèles de structure

Le rôle du précurseur dans la structure finale d'une fibre de carbone n'est pas négligeable, c'est ainsi que les fibres peuvent être distinguées selon le précurseur leur ayant donné naissance. La fibre ex-cellulose est une fibre dite "isotrope" si elle n'a pas été traitée à haute température sous tension. Cela signifie que les domaines cohérents sont de très faible dimension et que la texture de ces fibres est isotrope dans les 2 directions transverses et quasi-isotrope dans la direction longitudinale (axe de la fibre) ce qui explique leur faible module d'élasticité.

La texture d'une fibre PAN haute résistance est plus complexe. En première approche les feuillets sont associés les uns aux autres formant un ensemble de feuilles froissées et pliées (avec parfois de faibles rayons de courbure) qui s'orientent préférentiellement suivant l'axe de la fibre en formant des pores principalement longitudinaux. Dans le sens transverse (perpendiculaire à la fibre) les fibres ex-PAN présentent parfois une texture mieux définie près de la surface (texture concentrique) qu'au cœur où elle est aléatoire. Deux exemples de modèles de structure sont représentés à la figure I.23. Les fibres ex-PAN de haut module peuvent quant à elles être décrites par le modèle présenté à la figure I.24. La texture de ces fibres est plus régulière avec des feuillets moins pliés, froissés, et mieux alignés suivant l'axe. Dans le sens transverse la texture est moins homogène vers la surface où ces feuillets sont très peu pliés et alignés parallèlement. Ces fibres présentent des densités assez faibles (entre 1.7 et 2g/cm³) ce qui s'explique par leur caractère turbostratique et la présence de pores allongés.

Les fibres ex-braï anisotropes sont souvent considérées comme des fibres graphite quand elles ont été graphitisées à très haute température pendant une longue durée (3000°C). Ceci se confirme notamment, par l'apparition en DRX de la raie 112 qui traduit un ordre tridimensionnel. Les feuillets sont très alignés suivant l'axe de la fibre et très peu ondulés. Les pores sont moins nombreux et de plus petite taille (un modèle est présenté à la figure I.25). La texture dans le sens radial peut varier énormément comme le montre la figure I.26. Cette texture

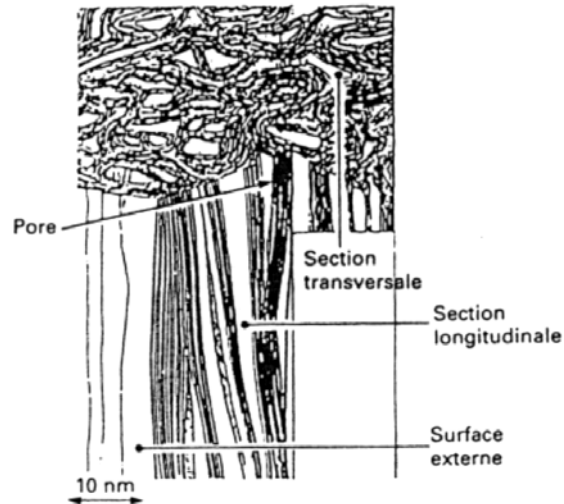


Figure. I.24: Modèle de structure d'une fibre ex-PAN haut module (HM) [Guigon et al, 1984].

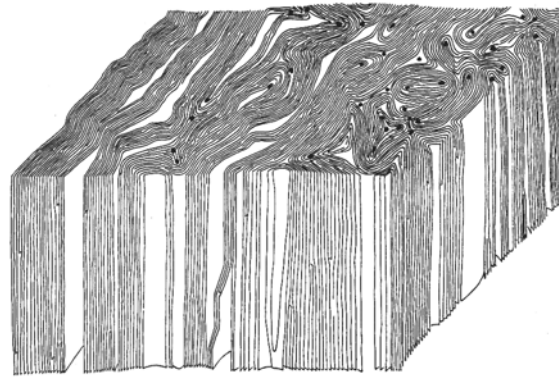


Figure. I.25: Modèle de structure d'une fibre ex-brai [Bourrat et al,1990].

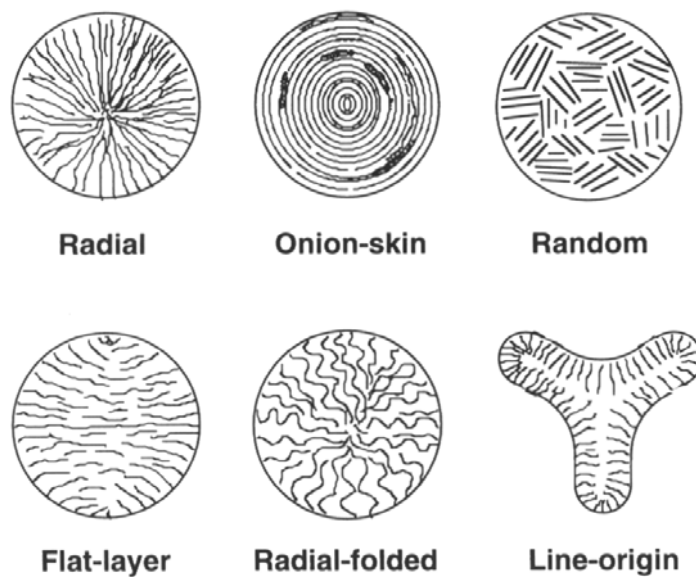


Figure. I.26: Textures transverses observées pour des fibres ex-Brai anisotrope [Edie et al, 1993b].

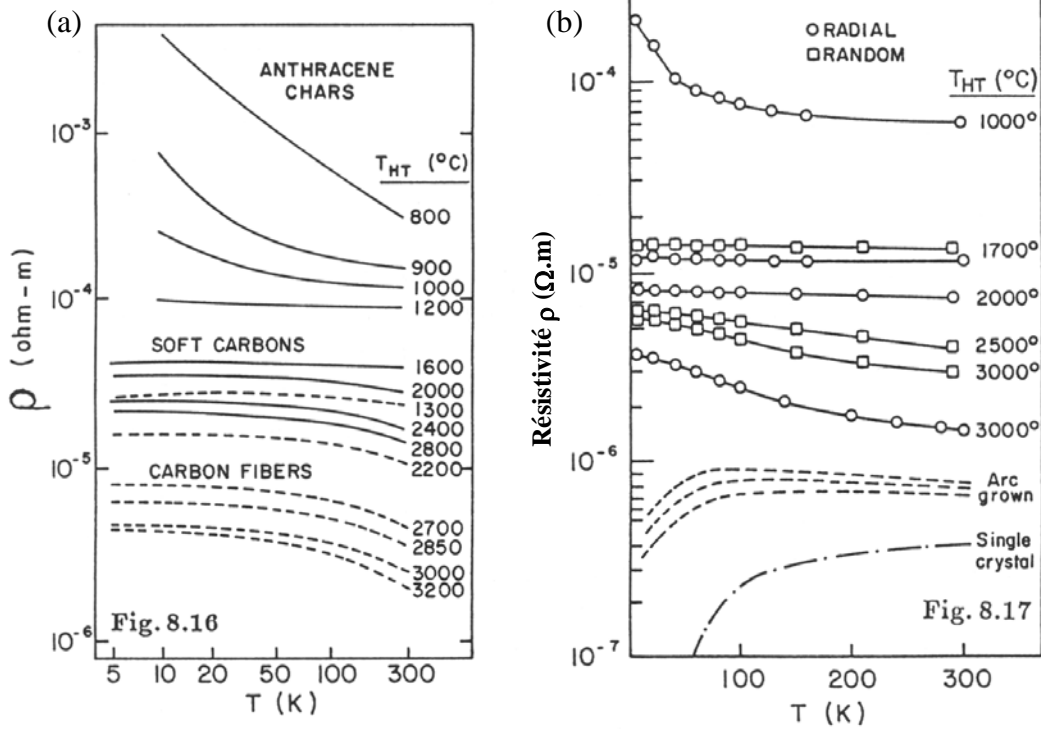


Figure. I.27: Evolution de la résistivité avec la température, (a) fibres ex-PAN et divers carbones, (b) fibres ex-Brai après traitements thermiques, whiskers (arc grown) et monocristal de graphite (single cristal) [DRESSELHAUS et al, 1988].

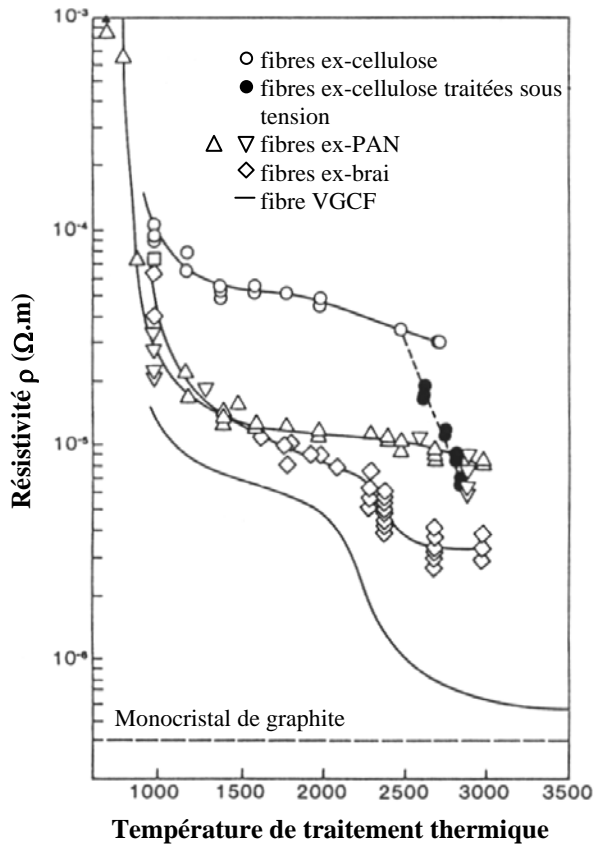


Figure. I.28: Influence du traitement thermique sur la résistivité de différentes fibres de carbone [DRESSELHAUS et al, 1988].

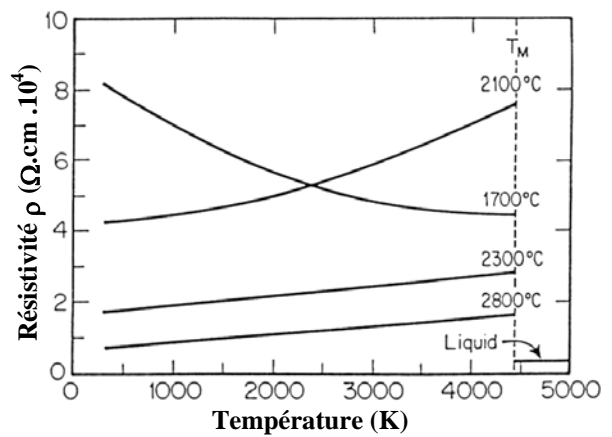


Figure. I.29: Evolution de la résistivité avec la température pour des fibre VGCF traitées à différentes températures [Heremans et al, 1988].

peut avoir un rôle non négligeable sur les propriétés physiques de ces fibres.

Les propriétés de l'ensemble de ces fibres seront fortement dépendantes de leur structure (d_{002} , L_a , L_c , et Z).

3.4. Propriétés électriques et thermiques

3.4.1. Propriétés électriques

La structure électronique du monocristal de graphite fait de lui un matériau à caractère semi-métallique (bande de valence B.V et bande de conduction B.C se chevauchent), à savoir, sa résistivité augmente avec la température. Dans le cas du carbone turbostratique le désordre d'empilement des plans graphène provoque un écartement des bandes de valence et de conduction. On a alors affaire à un semi-conducteur. C'est le cas des fibres de carbone qui sont semi-conductrices (figure I.27). L'influence d'un traitement thermique sur la résistivité à température ambiante pour les trois fibres est présentée à la figure I.28. La résistivité diminue au cours du processus de graphitisation puisque la structure se rapproche de la structure hexagonale du graphite. Une relation empirique entre la résistivité et la longueur de cohérence L_a à température ambiante a été mise en évidence précédemment [Nysten, 1991]. L'évolution de la résistivité électrique des fibres à haute température n'a jamais été étudiée pour les fibres ex-Cellulose, ex-Pan et ex-brai. Seule l'évolution de la résistivité électrique de fibre VGCF traitées à différentes températures a été étudiée (figure I.29).

La conductivité électrique des fibres de carbone peut être améliorée en intercalant des donneurs (métaux alcalins) ou des porteurs (Br_2 , Cl_2 , F_2 , ...) entre les plans de graphène [Meschi, 1988]. Cette opération est rendue plus aisée pour des fibres de "graphite" (fibres ex-brai anisotrope).

3.4.2. Propriétés thermiques

Conductibilité thermique :

La conductibilité thermique des fibres de carbone peut varier d'un facteur 100 suivant leur structure (tableau I.2). Cette donnée est très importante dans le cadre du prédimensionnement des composites à fibres de carbone par une approche numérique. Elle est la plupart du temps mesurée par méthode indirecte (sur composite) à température ambiante. C'est pourquoi la mesure sur monofilament à haute température, bien que difficile, fait l'objet de

différentes études [Bakyoub, 1994] [Yamane, 1994 et 1996] [Goyheneche, 2000].

Producteur	Nom	Densité (g.cm ⁻³)	$\alpha_l(10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1})$	$\alpha_r(10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1})$	Résistivité ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)	Conductibilité Thermique(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Fibres cellulose :	HITCO	1,99	-	-	36,5	3,65
	UVICOM	1,96	-	-	38,4	3,6
Fibres ex-PAN :						
TORAY INDUSTRIES	T-300	1,76	-0,1 à -0,7	8,6 à 9	18	8,5
	T-40	1,81	-0,75		14,5	15
	T-50	1,81	-1,17 à -1,3	6,6 à 6,8	9,5	70
	T300J	1,79	-0,1 à -0,7	8,6 à 9	20	
	M-40	1,81	-0,5 à 1,2	7 à 12	8	85
Fibres ex-brai :						
AMOCO	P-25	1,9	-	-	13	22
	P-55	2	-1,37	5,5 à 13,9	8,5	120
	P-75	2	-1,4 à -1,5	12,2 à 12,7	7	185
	P-100	2,15	-1,3 à -1,6	2,7 à 9	2,5	520
	P-120	2,18	-1,45	6,2-17,3	2,2	640

Tableau I.2 : Valeurs de résistivité, conductibilité thermique et dilatation pour différentes fibres de carbone (à T = 293 K)

Dans le cas des métaux purs la loi de Wiedemann-Franz-Lorenz permet de calculer la conductibilité thermique, à des températures suffisamment élevées (> 400°C) connaissant par ailleurs la conductivité électrique du matériau :

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} \quad (2)$$

avec : L : Constante de Lorentz (2,45.10⁻⁸W.Ω.K⁻²) κ : Conductibilité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹)
 σ : Conductivité électrique (Ω⁻¹.m⁻¹) T : Température en K

Dans le cas des non métaux comme les fibres de carbone le transport de l'énergie thermique s'effectue par les phonons, la contribution des porteurs de charge (trous et électrons) étant négligeable. Le graphite étant un excellent conducteur thermique et électrique dans les plans mais peu conducteur dans la direction perpendiculaire à ces plans, κ et σ dépendent fortement des paramètres L_a et Z et donc de la température de traitement thermique.

Bien que les modes de transport mis en jeu soient différents il existe une relation empirique, à température ambiante, reliant la conductibilité thermique à la conductivité électrique pour les fibres ex-brai (figure I.30). Cette relation s'exprime sous la forme :

$$\kappa = \frac{44 \cdot 10^4}{\rho + 258} - 295 \quad [\text{Lavin et al, 1993}] \quad (3)$$

avec ρ exprimé en 10⁻⁶ Ω.cm et κ en W.m⁻¹.K⁻¹.

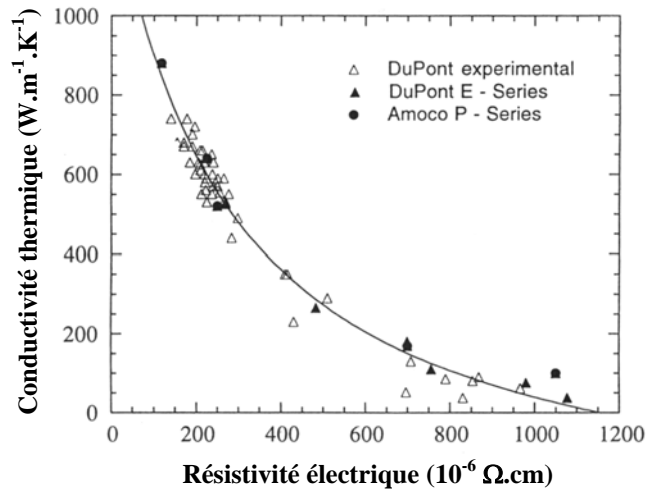


Figure. I.30: Corrélation entre conductivité thermique et résistivité électrique pour différentes fibres ex-Brai [Lavin et al, 1993].

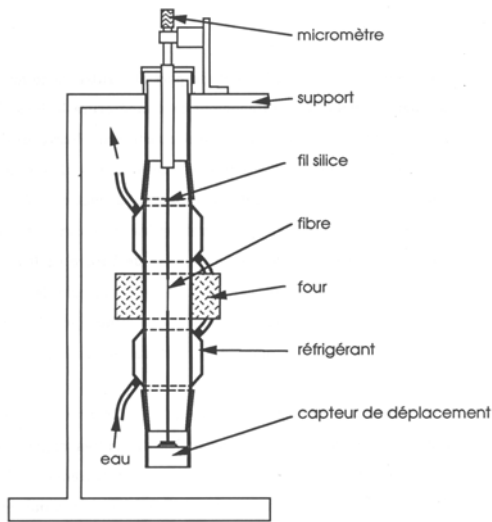


Figure. I.31: Schéma d'une machine de mesure de dilatation longitudinale sur monofilament [Degas et al, 1971].

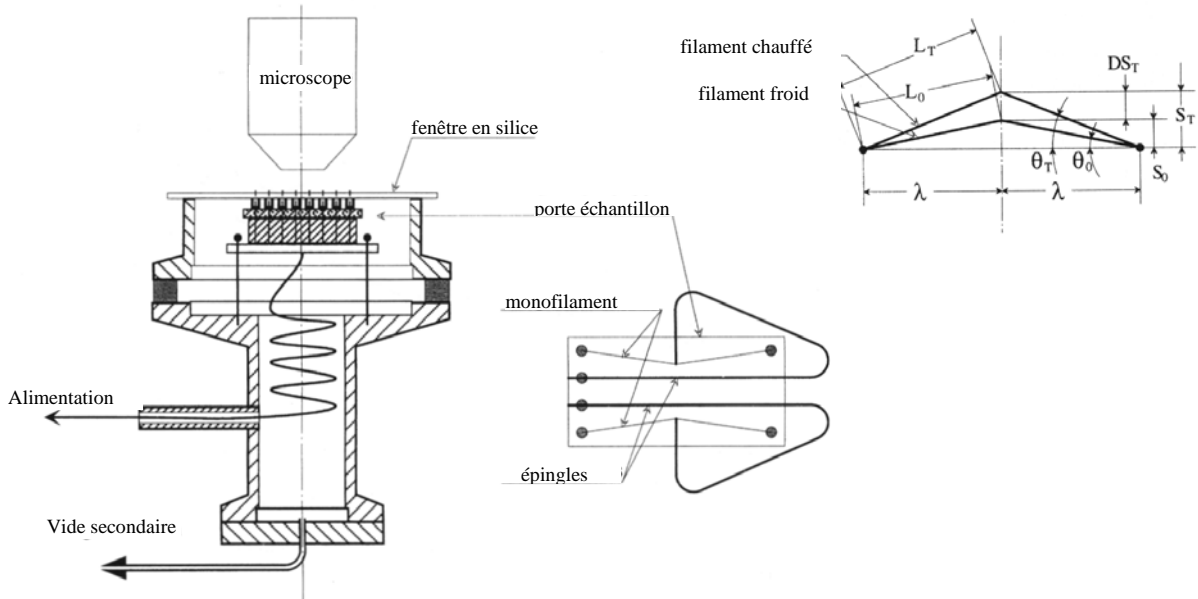


Figure. I.32: Schéma d'une machine de mesure de la dilatation longitudinale sur monofilament [Trinquecoste et al, 1996].

Dilatation Thermique :

La dilatation thermique est quant à elle principalement contrôlée par la texture de la fibre dans le sens longitudinal mais aussi par la texture transversale notamment pour les fibres ex-braï anisotrope. La dilatation d'une fibre de carbone peut être décrite par une combinaison de la dilatation longitudinale α_a et radiale α_c du graphite (figure I.7).

La détermination des coefficients de dilatation longitudinale et radiale est très importante pour le calcul des contraintes résiduelles notamment. Ils sont très fortement liés à la distribution $I(\phi)$ (ou Z) décrit précédemment (2.3). Le tableau I.2 présente quelques valeurs déterminées pour différents types de fibres (à 300K).

Les techniques permettant la mesure du coefficient de dilatation longitudinal α_l à hautes températures peuvent être divisées en deux catégories : (i) les techniques indirectes par enrobage dans une matrice qui ne permettent pas le plus souvent de dépasser 500°C et qui nécessitent l'application d'une loi des mélanges sensible à la qualité de la liaison fibre-matrice [Menessier et al, 1989] [Wagoner et al, 1989], (ii) les techniques directes sur mèche par TMA (Thermo-Mechanical Analysis) et celles sur fibre unitaire plus difficiles à mettre en œuvre. Une technique développée par le CEA [Degas et al, 1971] est présentée figure I.31 et permet une mesure jusqu'à 500°C. La fibre à étudier est collée à ces deux extrémités à des fils de verre de silice et placée dans une enceinte verticale également en verre de silice sous atmosphère neutre. Un four crée une zone homogène autour de la fibre et, de part et d'autre de ce four, des réfrigérants permettent d'abaisser rapidement la température de long des fils. L'extrémité inférieure de la fibre supporte une électrode qui vient en regard d'une seconde électrode, solidaire de l'enceinte, ce qui crée un condensateur ; la variation de la distance entre les deux électrodes modifie la surtension d'un circuit oscillant accordé dans lequel est inséré le condensateur ainsi formé. Le pouvoir de résolution de ce capteur est de l'ordre de 0,1 μm .

Une technique similaire est utilisée pour effectuer des mesures jusqu'à 1000° [Fanning, 1971] [Yasuda et al, 1987]. Une technique plus récente [Trinquécoste et al, 1996] permet d'atteindre de très hautes températures (figure I.32). Ce système permet d'imposer une "flèche" au filament par une épingle, par la suite il est placé dans une enceinte sous vide puis chauffé par effet joule. La méthode consiste à mesurer sous microscope la variation de la flèche DS_T et ainsi de déterminer la variation de longueur du filament. Le problème de cette technique est son manque de précision et surtout le fait que la fibre est en contact avec l'extrémité de l'épingle froide qui peut perturber le comportement du filament.

Pour la mesure du coefficient de dilatation radiale α_r les techniques à température

ambiante sont exclusivement fondées sur des méthodes de mesure indirectes sur des composites [Menessier et al, 1989] [Wagoner et al, 1989] [Van Schooneveld et al, 1980]. Les mesures à haute température sont effectuées par méthode directe. Des mesures jusqu'à 1000°C sont possibles sous TEM pour α_l et α_r [Rozploch et al, 1986] [Villeneuve, 1991]. Cette méthode consiste à prendre des clichés avant et après chauffage de la fibre, et d'en déduire la dilatation. Aux plus hautes températures, seule la technique de diffraction laser est employée [Scheffer, 1987], [Tseng et al, 1995]. Elle consiste à chauffer la fibre puis à observer la variation de sa figure de diffraction sous l'effet d'un rayonnement laser. Par un traitement numérique des figures avant et après chauffage on peut déterminer α_r . Cette méthode nécessite l'application de gradients de température importants pour une mesure précise. Ainsi entre 800 et 1600°C ces auteurs observent une variation linéaire de α_r avec T(°C).

Connaissant les coefficients de dilatation du monocristal de graphite, α_a et α_c (1.2) certains auteurs ont essayé de modéliser la dilatation α_l et α_r des fibres de carbone [Reynolds, 1971], [Kelly, 1981], [Yasuda et al, 1987]. Ces modèles permettent de revenir à α_l et α_r par la mesure de la distribution I(ϕ) décrite en 3.3.1. Si I(ϕ) est correctement décrite par la fonction $\cos^n(\phi)$, ce qui est le cas en général pour des fibres graphitisables, on a respectivement :

$$\alpha_l = \frac{n+2}{n+3} \cdot \alpha_a + \frac{1}{n+3} \cdot \alpha_c \quad \text{[Kelly, 1981]} \quad (4)$$

$$\alpha_r = \frac{n+1}{n+3} \cdot \alpha_a + \frac{2}{n+3} \alpha_c$$

et

$$\alpha_l = \left[(1-A) + A \cdot \frac{n+2}{n+3} \right] \cdot \alpha_a + A \cdot \frac{1}{n+3} \cdot \alpha_c \quad \text{[Yasuda et al, 1987]} \quad (5)$$

$$\alpha_r = \frac{A}{2} \cdot \frac{n+2}{n+3} \cdot \alpha_c + \left[1 - \frac{A}{2} \cdot \left(\frac{n+2}{n+3} \right) \right] \cdot \alpha_a$$

A : constante reliée à la porosité et les contraintes internes, A = 0.5-0.7 ici

Le Modèle de Kelly semble trop simpliste puisque n'intégrant pas l'influence de la porosité. Pour Yasuda les valeurs obtenues grâce à son modèle correspondent approximativement aux valeurs mesurées dans la gamme 24-800°C mais s'écartent progressivement au delà. Il est probable que ces modèles ne soient pas assez complets, car ils ne prennent pas en compte, entre autres, l'interaction des feuillettes les uns envers les autres au

sein de la structure, et la disposition des pores qui pourraient faire évoluer la distribution $I(\phi)$ et donc m avec la température. Enfin la texture transverse non isotrope des fibres ex-brai ne permet pas de calculer un coefficient de dilatation transverse significatif.

Ainsi très peu de données fiables concernant les fibres de carbone existent à haute température. La plupart d'entre elles s'arrêtent aux alentours de 1000°C alors que des températures plus élevées peuvent être atteintes lors de certaines applications (aérospatiales).

3.5. Propriétés Mécaniques

3.5.1. Introduction

Plusieurs caractéristiques mécaniques des fibres sont indispensables pour les modèles de comportement mécanique :

(i) le module d'élasticité et les contraintes à rupture dans le sens longitudinal et transversal.

(ii) Le coefficient de Poisson

Différentes techniques sont disponibles pour obtenir ces caractéristiques essentielles à température ambiante sur monofilament. La plus appropriée repose sur l'essai de traction associé à un traitement des données par la statistique de Weibull afin de décrire la dispersion des contraintes à rupture. Le problème majeur est d'obtenir ces propriétés aux températures élevées, au delà de 1000°C.

La section d'une fibre est un paramètre indispensable pour connaître la contrainte, mais est difficilement accessible. Pour réaliser cette mesure trois catégories de techniques existent :

(i) la micrographie en microscopie électronique en balayage (MEB) après rupture d'une fibre. Cette méthode est très locale et concerne la surface de rupture de la fibre.

(ii) le calcul du volume ou de la longueur d'une mèche dont est déduit le diamètre moyen des fibres. Cette technique n'est donc pas satisfaisante pour la plupart des fibres dont les valeurs de la section sont très dispersées.

(iii) la mesure du diamètre en un point particulier par microscopie, dédoublement d'image ou interférométrie laser.

Une étude antérieure a traité de l'effet de la mesure du diamètre sur la contrainte de rupture [Lissart et al, 1997].

C'est en général une méthode de type (iii) qui permet d'atteindre la section d'un monofilament d'autant qu'elle permet d'obtenir des valeurs du diamètre en différents points le

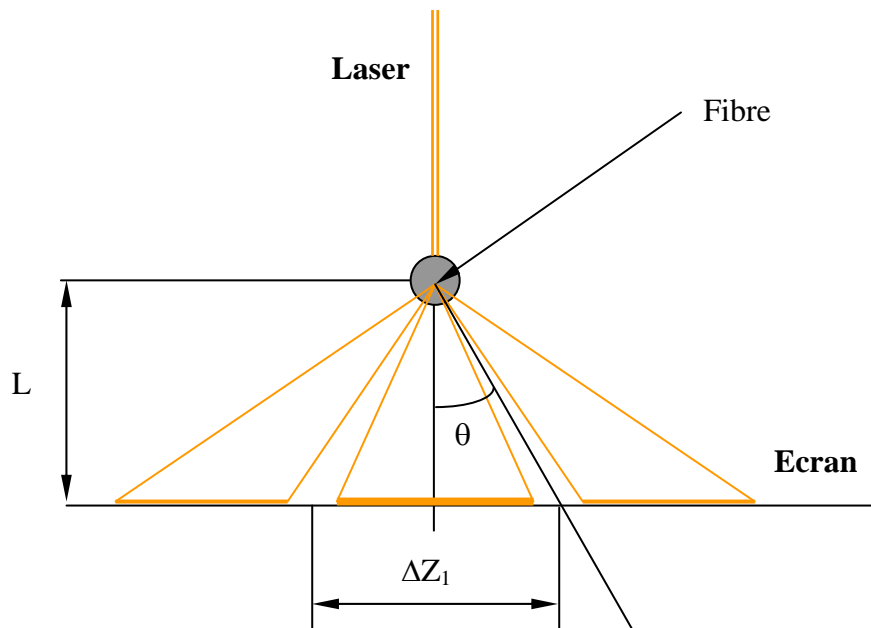
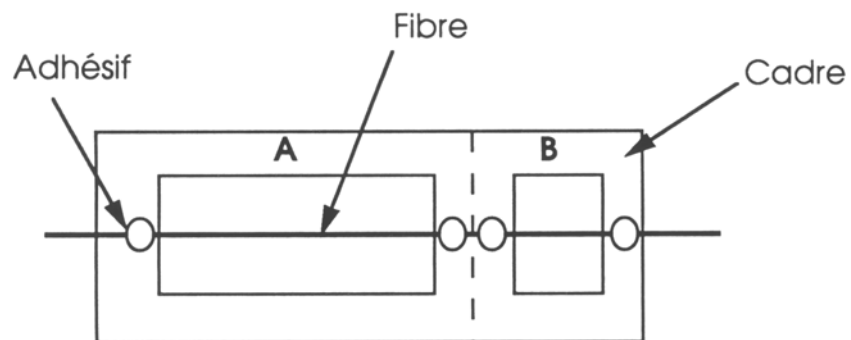


Figure I.33: Principe de la diffraction laser.



- A** : Partie pour la traction
- B** : Partie pour la mesure du diamètre

Figure. I.34: Cadre de montage d'une fibre (norme ASTM D-3379).

long de la fibre.

En microscopie optique une résolution intéressante n'est obtenue qu'avec un oculaire à dédoublement d'image; deux images distinctes de la fibre sont formées, puis croisées, et le déplacement obtenu est lu à l'aide d'un vernier.

Le microscope électronique à balayage est performant grâce à sa résolution ($< 0,1\mu\text{m}$) mais nécessite un calibrage.

Enfin la technique de diffraction laser [Gagnaire, 1986], [Li et al, 1990] est la plus répandue en raison de sa simplicité de mise en œuvre et la possibilité de contrôler l'homogénéité du diamètre le long de la fibre (figure I.33) . Le diamètre est alors donné par :

$$d = \lambda \cdot \left[1 + \left(\frac{2L}{\Delta Z_1} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

λ (μm) : longueur d'onde du laser

L : Distance entre la fibre et l'écran de mesure

ΔZ_1 : distance entre les deux premiers minimums d'intensité

Gagnaire [Gagnaire, 1986] a montré que pour des fibres de faible diamètre cette technique nécessite une correction par rapport au mode d'interaction utilisé qui s'écrit:

$$d_{\text{corrigé}} = \frac{(d - 0,22)}{1,0365} \quad \text{où } d \text{ est exprimé en microns} \quad (7)$$

3.5.2 Test de traction

C'est le test mécanique le plus courant sur monofilament en raison de sa relative simplicité et des informations qu'il fournit (module d'élasticité longitudinal E, contrainte à rupture σ_R , et allongement à rupture ε_R). Différentes machines commerciales existent (ex : Instron Universal Tester, Adamel Lhomargy type DY...) ainsi que des dispositifs expérimentaux.

Méthodologie (Température ambiante) : Il existe une norme européenne décrivant la méthode de détermination des propriétés en traction du filament à température ambiante [EN 1007-4, 1998]. La fibre est en général montée sur un cadre en papier selon une technique répondant à la norme d'essais sur filaments à haut module [ASTM D3379-33, 1980] comme

est

possible aujourd'hui d'effectuer des mesures de déformation directe sans correction. Ainsi de récents essais ont été effectués sur des fibres SiC de diamètre 100µm et sur des fibres alumine de diamètre 12µm [Coimbra et al, 2000] avec succès. L'emploi de cette technique à haute température n'a pas encore été réalisée mais semble possible.

Méthodologie (Haute Température) : Il existe une norme européenne pour la détermination du module d'élasticité de filaments à haute température [WI 116-4, 2000]. Les rares essais effectués à haute température sur fibres de carbone sont basés sur le même type d'appareillage [Bacon et al, 1965], [Mostovoi et al, 1977], [Tanabe et al, 1991], [Villeneuve, 1991]. Cette machine est identique à celle employée à température ambiante hormis les matériaux utilisés. Les mors sont en graphite et la colle est céramique. Un four permet de maintenir la totalité de la longueur de jauge dans une zone isotherme sous atmosphère neutre.

Une autre technique plus simple à mettre en œuvre existe. Elle consiste à ne chauffer que la partie centrale d'une fibre ce qui permet de maintenir les mors à température ambiante [Bunsell et al, 1971]. Ainsi l'adjonction d'un four sur une machine de traction à température ambiante suffit. Cette technique est toutefois moins précise et nécessite d'effectuer des corrections importantes sur la mesure de la déformation, la fibre étant soumise à un gradient de température sur une bonne partie de sa longueur.

Contrainte à rupture : Les fibres de carbone appartiennent à la famille des matériaux fragiles. Ce sont les défauts qui contrôlent la contrainte à rupture. La résistance en traction est dépendante de la longueur de jauge. Ceci est attribué à la présence de défauts de types et de tailles variables distribués de manière aléatoire dans la fibre et qui constituent ses points faibles. Une dispersion des contraintes à rupture plus ou moins importante est ainsi observée, dont la distribution statistique est décrite par l'équation de Weibull suivante (dans le cas où le champ de contraintes est uniforme) :

$$P = 1 - \exp \left[- \frac{V}{V_0} \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (9)$$

V est le volume de la fibre, V_0 est un volume de référence, σ la contrainte, m le module de Weibull et σ_0 le facteur d'échelle. Quand m est petit, la distribution des défauts est hétérogène, la dispersion des contraintes à rupture est grande.

La contrainte à rupture est sensible aux effets d'échelle. Ces effets sont décrits par

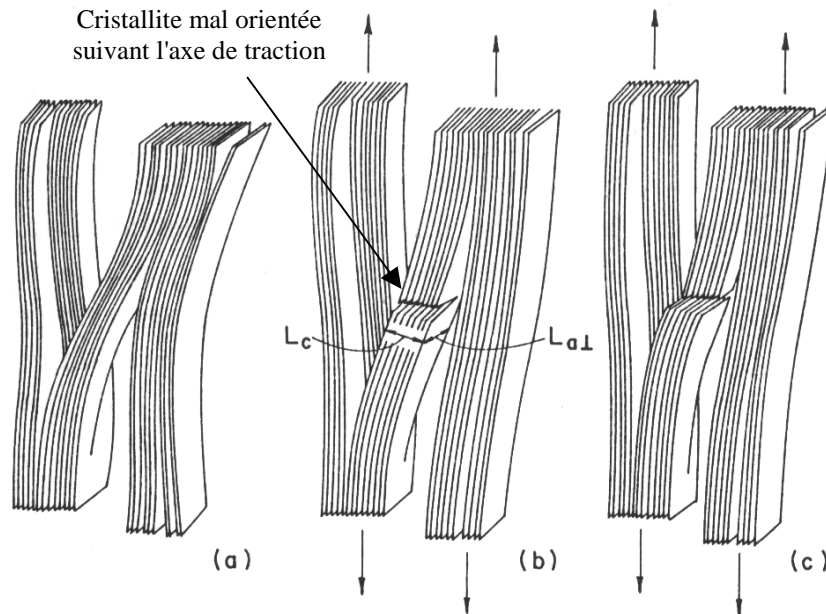


Figure. I.35: Schéma représentant l'apparition d'une fracture au niveau d'une cristallite désorientée [Johnson, 1987].

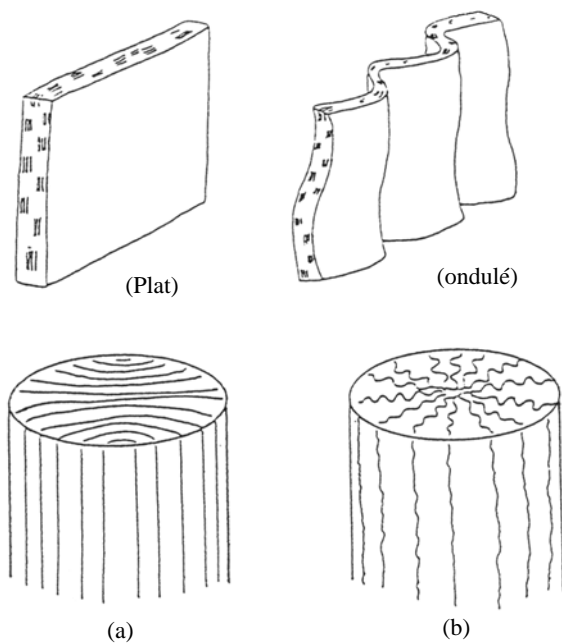


Figure. I.36: Modèle de structure de 2 fibres ex-Brai (a) Thornel, (b) Carbonic [Endo, 1988].

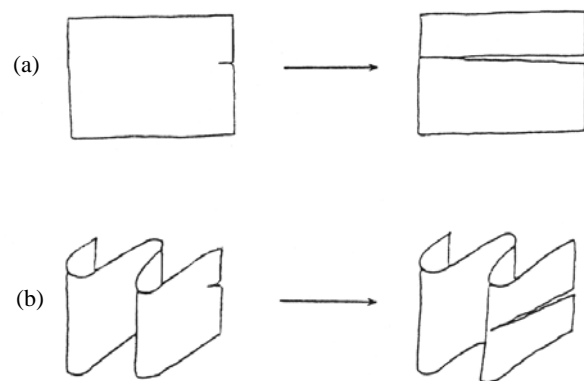


Figure. I.37: Modes de fracture pour 2 fibres ex-Brai (a) plans droits, (b) plans pliés [Endo, 1988].

l'équation suivante déduite de (9) :

$$\frac{\sigma_2 (V_2)}{\sigma_1 (V_1)} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{1/m} \quad (10)$$

Lorsque le diamètre est constant, l'équation (10) se réduit à :

$$\frac{\sigma_2 (V_2)}{\sigma_1 (V_1)} = \left(\frac{L_1}{L_2} \right)^{1/m} \quad (11)$$

L'équation (11) est généralement approximative car en toute rigueur le diamètre des fibres varie d'une fibre à l'autre. La détermination précise et fiable des paramètres statistiques doit tenir compte du diamètre et donc l'équation (9) doit plutôt être utilisée.

Le mécanisme de rupture des fibres de carbone a été décrit en détail [Dresselhaus et al, 1988]. La fracture se produit souvent près de la surface ou au niveau de porosités internes. De plus un rôle important est joué par les impuretés près de la surface et les cristallites bien graphitisées qui leur sont associées. Quand ces dernières sont mal alignées par rapport à l'axe de la fibre elle favorisent la rupture. La contrainte à rupture dépend donc de la texture des fibres. Ainsi, pour expliquer le mécanisme de rupture sous traction, un modèle a été développé précédemment et est présenté à la figure I.35 [Johnson, 1987]. Comme le montre la figure I.35b la microfracture se produit au niveau d'une cristallite mal orientée suivant l'axe de traction (au niveau de porosité ou impuretés, par exemple). Selon ces auteurs la fracture peut s'agrandir facilement entre les plans mais la propagation est moins facile perpendiculairement. La rupture d'une cristallite ne provoque pas la rupture de la fibre sauf si la fissure se propage aux cristallites voisines. Ainsi pour ces mêmes auteurs un traitement thermique augmentant la taille et la perfection des cristallites, ceci expliquerait la chute de la contrainte à rupture consécutive puisque la propagation serait plus aisée. Cette hypothèse est confirmée par une observation effectuée par Endo [Endo, 1988]. Il a montré que des fibres ex-braï de même module n'avaient pas la même contrainte à rupture. En effet la fibre Carbonic HM80 ($E=790\text{GPa}$ et $\sigma_R = 3.5\text{GPa}$) et la fibre Thornel P100 ($E = 830 \text{ GPa}$ et $\sigma_R = 2.4\text{GPa}$) ont des textures transverses différentes (figure I.36). La texture transverse ondulée (Radial folded) de la fibre HM80 est ainsi plus apte à permettre l'arrêt de la propagation d'un défaut comme le montre la figure I.37. La propagation d'une micro-rupture serait donc perturbée par une courbure de couche graphène ce qui améliorerait la résistance de la fibre. Des couches graphène plates permettraient au contraire une propagation plus facile ce qui pourrait expliquer la plus faible résistance de la fibre Thornel P100 (oriented core). Ces hypothèses sont en accord avec le modèle structural proposé par Guigon et al [Guigon, 1985] qui montre une corrélation

entre la résistance à la rupture et le

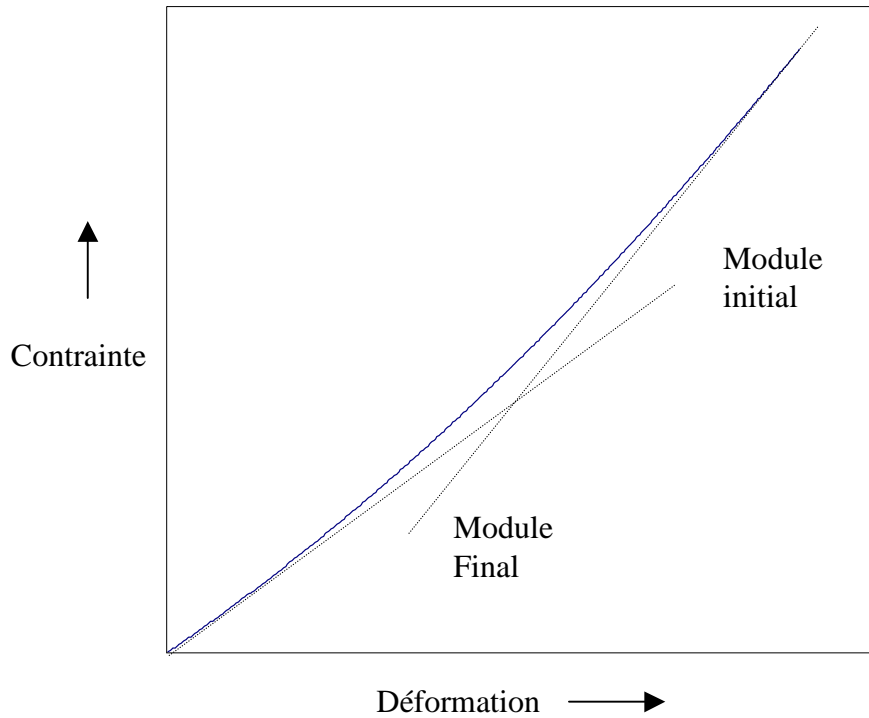


Figure. I.38: Comportement non hookeen d'une fibre de carbone.

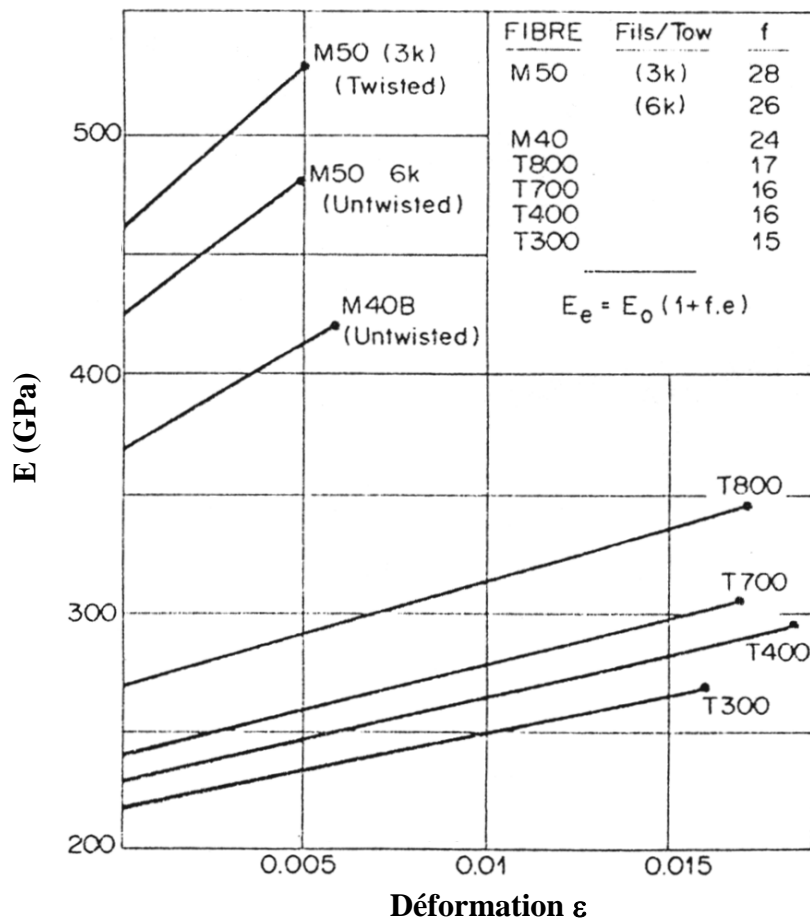


Figure. I.39: Evolution du module d'élasticité longitudinal avec la déformation pour différentes fibres Torayca [Hughes, 1986].

rayon de courbure des plis pour des fibres ex-PAN de haut module. Il convient cependant de prendre cette interprétation avec prudence puisque pour la fibre HM80, les plans convergent vers le centre de la fibre ce qui permet un arrêt plus facile de la propagation de la fracture que pour la fibre P100. D'autre part, rien ne prouve que les différentes fibres possèdent les mêmes populations de défauts.

Comportement mécanique en traction : Il a été montré précédemment que le comportement d'une fibre de carbone est élastique mais non linéaire [Hughes, 1985] (figure I.38). Ce comportement peut être décrit par la relation empirique $E_\epsilon = E_0 (1 + f.\epsilon)$, avec E_ϵ module d'élasticité à la déformation ϵ , E_0 module à déformation nulle et f facteur dépendant de la fibre. Le facteur f peut varier énormément suivant la fibre considérée (figure I.39). Ce comportement est lié à l'orientation des domaines cohérents par rapport à l'axe de la fibre et donc au déplissement des plans de graphène. Cette interprétation a été imaginée à partir de l'influence de l'orientation des domaines cohérents (paramètre d'orientation Z) sur le module d'élasticité de différentes fibres (figure I.40). Cette hypothèse est confirmée par différents travaux expérimentaux ayant déterminé l'évolution de $I(\phi)$ pour différentes contraintes appliquées [Curtis et al, 1968], [Shioya et al, 1996]. Plus la contrainte est importante, plus la distribution $I(\phi)$ est étroite, et donc le paramètre d'orientation Z est faible, ce qui explique l'augmentation du module d'élasticité.

Il est important de noter que le module mesuré lors d'un test de traction est un module moyen. En effet pour des fibres à texture transverse celui-ci peut varier le long de sa section.

3.5.3. Autres tests mécaniques sur monofilaments

Test de courbure : Si le module d'élasticité de la fibre est connu, la contrainte à rupture peut être évaluée par un test de courbure qui consiste à déterminer le rayon de courbure à la rupture. Un calcul très simple permet de revenir à la déformation qui est le rapport du rayon de la fibre sur le rayon de courbure. Il est important de noter que la fibre est supposée de section circulaire et que ce test est très sensible aux défauts de surface. Il faut de plus, en toute rigueur, utiliser le module de surface et non le module moyen (mesuré par un test de traction par exemple) si la fibre possède une texture dans le sens transversal. Trois techniques existent selon ce principe :

- (i) Test de boucle (figure I.41a) [Hughes, 1988]
- (ii) Flexion d'une fibre par l'appui d'un manchon cylindrique sur la fibre, elle-même

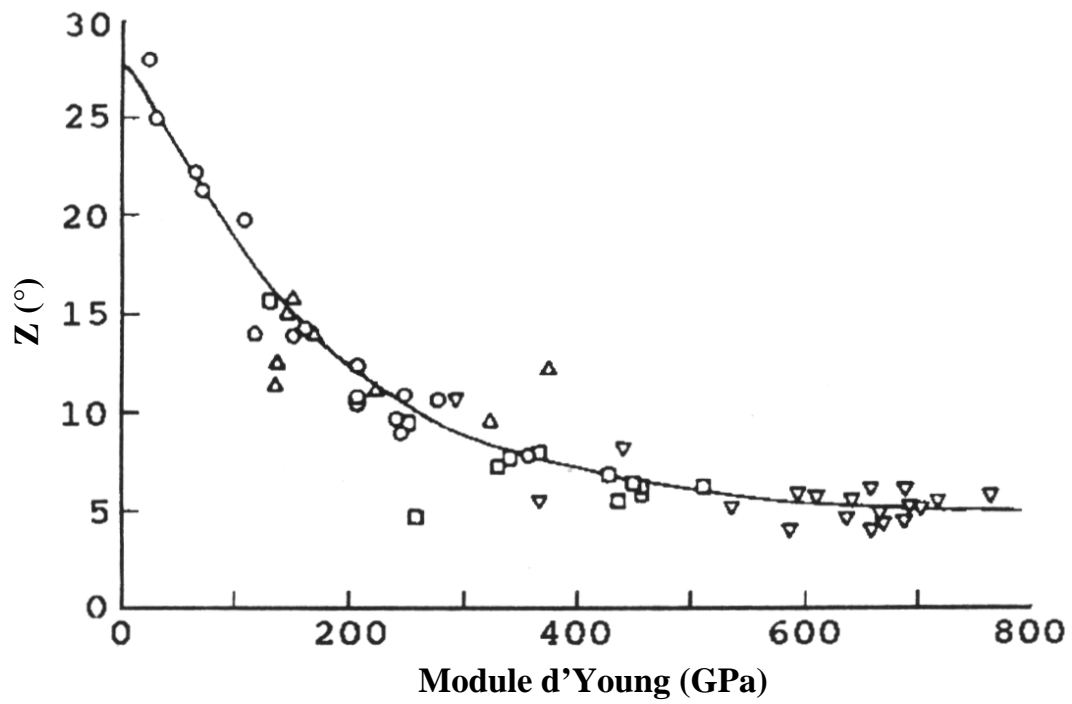


Figure. I.40: Evolution du paramètre d'orientation par rapport à l'axe de la fibre Z en fonction du module d'élasticité pour différentes fibres de carbone ex-cellulose [Bacon et al, 1969].

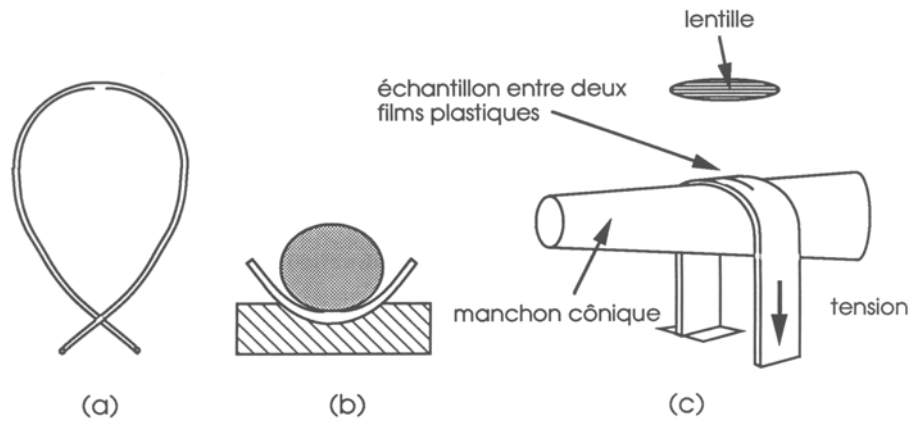


Figure. I.41: Tests de courbure: (a) boucle, (b) avec appui, (c) machine de Harwell.

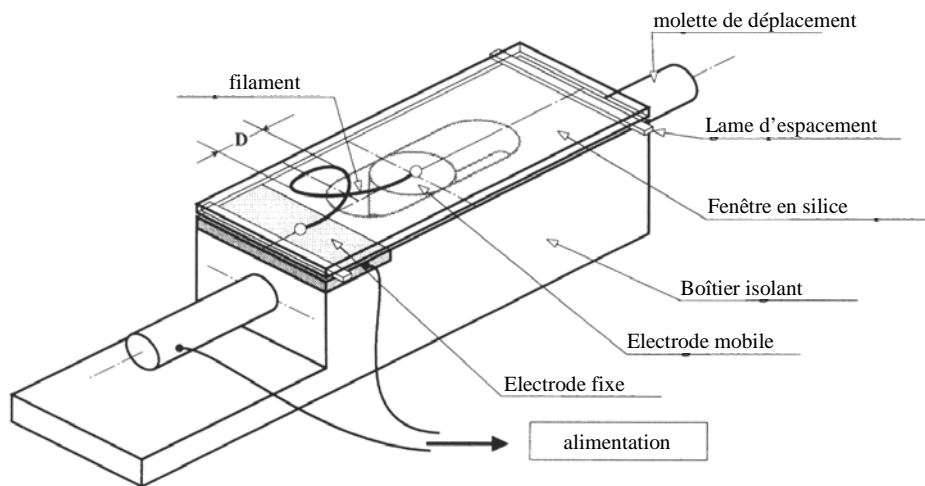


Figure. I.42: Test de boucle à haute température [Trinquecoste et al, 1996].

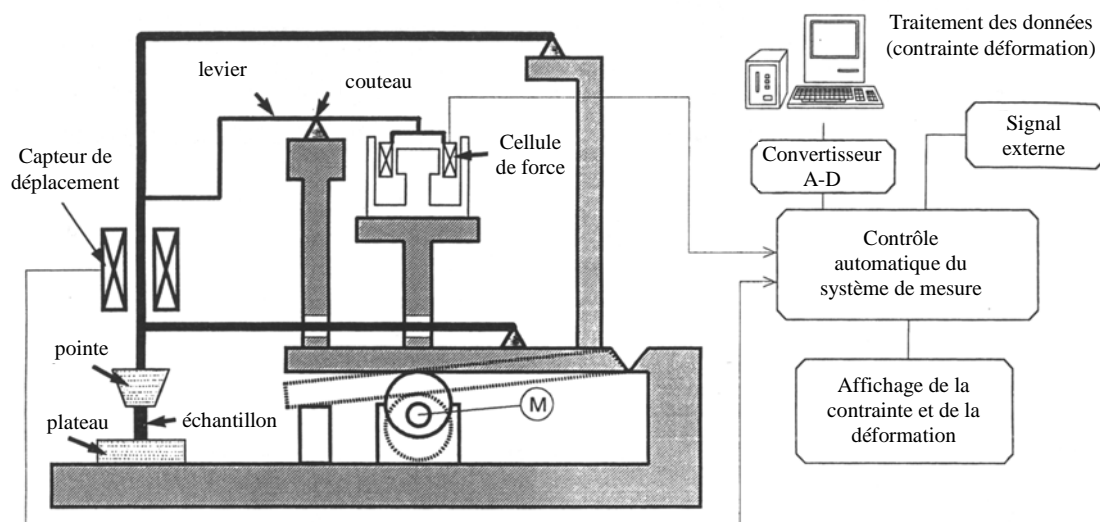


Figure. I.43: Machine de compression sur monofilament [Shinohara et al, 1993].

posée sur un support mou (figure I.41b) [Hughes, 1988]

(iii) observation de la fibre avec une lentille alors qu'elle est mise en tension sur un manchon conique qui est déplacé pour provoquer un rayon de courbure de plus en plus petit jusqu'à ce que la rupture se produise (figure I.41c) [Hughes, 1988]

La caractérisation des fibres à haute résistance est réalisée par la méthode (i) qui peut être employée à haute température (figure I.42). La méthode (ii) introduit des défauts de surface sur l'échantillon. Enfin la troisième méthode (iii) permet la caractérisation sur des longueurs de jauge très petites, les filaments étant tenus en place par un film plastique

Test de compression : Un système réalisant la mesure directe des propriétés axiale et transversales en compression de fibres de carbone a été mis au point récemment et est présenté figure I.43. Des échantillons de fibre avec un rapport longueur sur diamètre compris entre 2 et 3 sont nécessaires. Cette technique présente l'avantage de fournir une mesure directe mais surtout des propriétés dans le sens transverse (module d'élasticité transversal E_T et contrainte à rupture transversale σ_{RT}). Le principal inconvénient est qu'elle est difficilement transposable à haute température et qu'elle nécessite une préparation lourde.

Test de torsion : Ce test permet la détermination du module de cisaillement longitudinal. La fibre doit être de section circulaire. Il existe deux techniques principales impliquant une sollicitation de type torsion (figure I.44) :

(i) sollicitation jusqu'à la rupture. Le module est alors calculé par la pente à l'origine de la courbe de couple à rupture en fonction de l'angle de torsion.

(ii) sollicitation limitée à de petites oscillations. La fibre est équipée d'un pendule [Kumar et al, 1986], [Villeneuve, 1991]. Le module de cisaillement est alors déterminé à partir de l'équation suivante :

$$G_{LT} = \frac{8\pi J L}{T^2 R^4} \quad (12)$$

avec : G_{LT} : Module de torsion longitudinal J : moment d'inertie du pendule
 L : longueur de la fibre T : période d'oscillation ($T = 2 \pi \omega^{-1}$)
 R: rayon de la fibre

Le rayon de la fibre apparaît à l'exposant 4 ce qui rend cette technique particulièrement imprécise, d'autant que la section d'une fibre de carbone est rarement parfaitement circulaire.

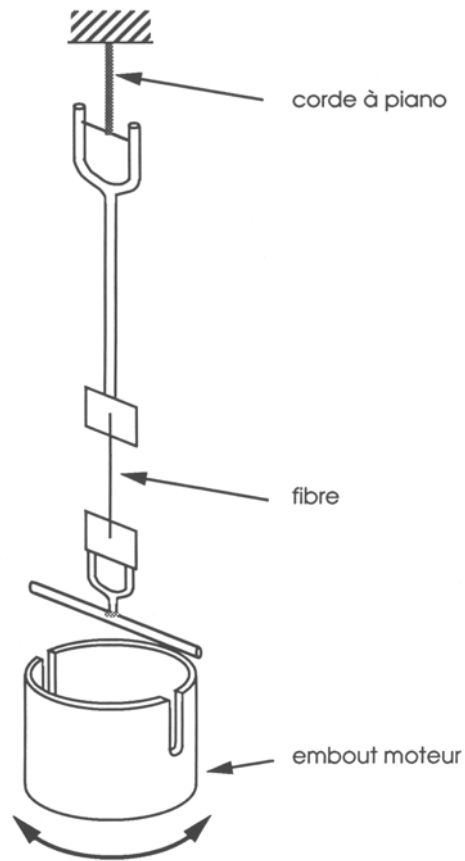


Figure. I.44: Machine de torsion [Kawabata, 1988].

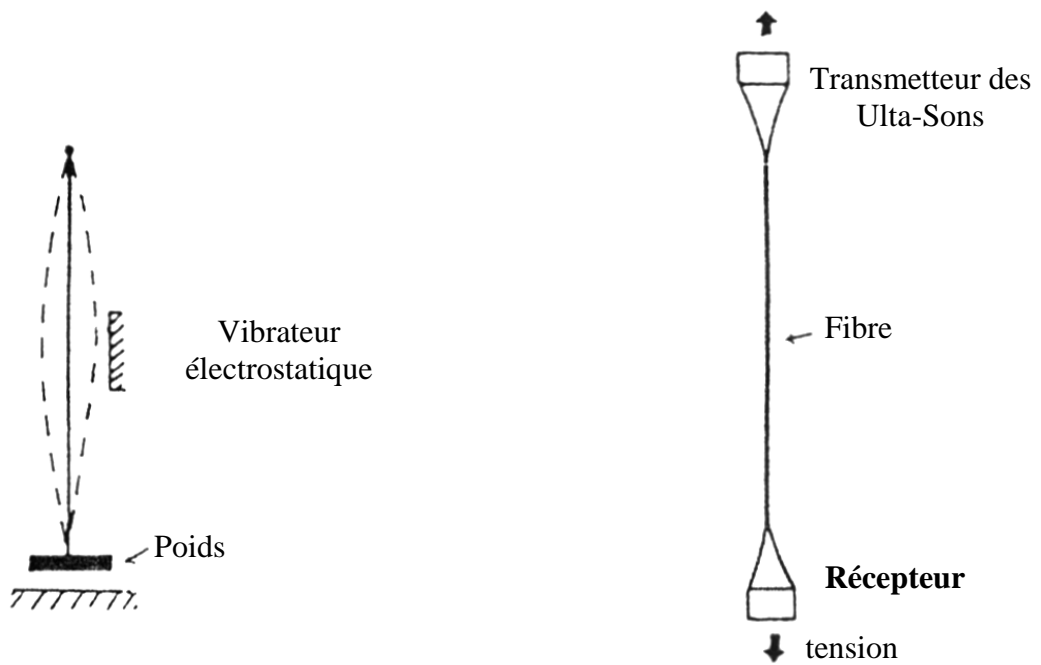


Figure. I.45: Test de vibration longitudinale et transversale [Jian et al, 1987].

Figure. I.46: Test par Ultra-Son [Curtis et al, 1968].

Test de vibration : Une étude précédente a permis de combiner les vibrations (i) transversales et (ii) longitudinales sur fibres de carbone pour obtenir à la fois la section de la fibre et son module en une seule expérience (figure I.45). Cette technique présente donc l'avantage de ne pas dépendre de la forme de la section de la fibre de carbone. Pour la première (i) on recherche la fréquence de résonance de la fibre f_T , excitée en vibrations transversales (ondes de flexion), la section S est alors déterminé en fonction de la masse m appliquée, de la longueur L et de la densité ρ , par la formule :

$$S = \frac{mg}{4L^2 f_T^2 \rho} \quad (13)$$

La deuxième technique (ii) consiste à exciter la fibre en vibrations longitudinales, mettant en évidence une fréquence de résonance f_L qui est reliée au module d'élasticité selon la relation :

$$E = \frac{4\pi mLf_L^2}{S} \quad (14)$$

Cette technique a l'avantage de se prêter à des essais en température. On prolonge alors les systèmes vibrants par de fines baguettes d'alumine qui transmettent le mouvement sans créer de fréquence de couplage.

Ces techniques ne permettent hélas que d'obtenir le module de la fibre.

Microscopie Raman (MSR) : L'influence de la déformation des fibres de carbone sur la fréquence $\nu_{E_{2g}}$ a été mise en évidence à l'aide d'essais sur des monofilaments couplés à l'analyse MSR [Chollon et al, 1998]. Une diminution linéaire de $\nu_{E_{2g}}$ avec la déformation de la fibre est observée, qui permet, à partir d'un étalonnage précis, de se servir de la microscopie Raman pour évaluer les déformations lors d'un test de traction. Mais le problème réside dans l'étalonnage préalable.

Test mécanique par ultra-sons : La vitesse de déplacement d'ondes ultrasonores peut servir à déterminer le module d'élasticité de fibres de carbone sous tension (figure I.46). Le principal problème de cette technique sur monofilament est que les mesures effectuées pour de faibles allongements sont éloignées des mesures classiques du module d'élasticité (traction simple) [Curtis et al, 1968]. D'autre part, cette technique est difficilement exploitable à haute température.

3.5.4. Bilan

Certaines des techniques présentées peuvent être employées de manière plus aisées sur des fils (ensemble de plusieurs milliers de fibres) ou minicomposites (fil enrobé dans une matrice, en général polymère aux propriétés connues). Pour les composites, l'utilisation de lois de mélange est nécessaire. Malgré cela les mesures sur minicomposites sont courantes puisqu'elles permettent d'atteindre toutes les propriétés mécaniques des fibres de carbone à température ambiante ou jusqu'à quelques centaines de degrés. Ainsi la détermination du coefficient de Poisson peut être réalisée aisément par de tels essais alors qu'à l'heure actuelle une seule étude fait état de mesures directes du coefficient de Poisson sur monofilament par la technique de diffraction laser [Krucinska et al, 1991].

Grâce à toutes ces techniques les propriétés de nombreuses fibres de carbone ont été déterminées à température ambiante. Des résultats obtenus à l'aide de minicomposites (matrice de type résine) par Wagoner [Wagoner et al, 1987] sont regroupés au tableau I.3. D'autres propriétés de différentes fibres obtenues à température ambiante par méthode directe sont regroupées tableau I.4.

Fibres	E_l (GPa)	G_l (GPa)	ν_l (GPa)	E_t (GPa)	G_t (GPa)	α_l (ppm)	α_t (ppm)
P-55-H	305	15,6	0,32	10,8	3,0	-1,37	12,1
P-55-L	300	12,9	0,29	10,7	3,2	-1,37	11,6
P-75-H	450	13,3	0,24	8,8	2,5	-1,49	12,2
P-75-L	449	12,7	0,23	8,8	2,5	-1,44	12,7
P-100-H	770	23,6	0,3	7,1	2,1	-1,48	9,4
P-100-L	775	20,6	0,22	6,8	2,0	-1,47	9,5
T-50-H	358	18,1	0,13	10,3	3,3	-1,28	6,6
T-50-L	354	16,4	0,15	10,2	3,3	-1,17	6,8
T-300X	341	19,0	0,13	10,3	3,5	-1,2	7,0
T-300	204	22,2	0,26	14,7	5,0	-0,67	8,9
T-650	243	23,1	0,29	13,8	5,0	-0,84	7,8

H = fraction volumique de résine élevée; L = fraction volumique de résine faible; T-300-X = fibre T300 traitée en température (non indiquée); l = sens longitudinal; t = sens transverse

Tableau I.3 : Propriétés de fibres AMOCO évaluées à partir de composites à 300 K

Les propriétés de fibres de carbone à haute température sont très rares dans la littérature [Bacon et al, 1965], [Mostovoi et al, 1977], [Tanabe et al, 1991]. Les figures I.47 et I.48 présentent quelques résultats obtenus pour des fibres ex-cellulose et ex-PAN. Des essais sur fils ont aussi été effectués et sont présentés figure I.49. Il semble qu'une tendance se dégage; le module d'élasticité diminue relativement lentement autour de 1000°C avant de décroître de

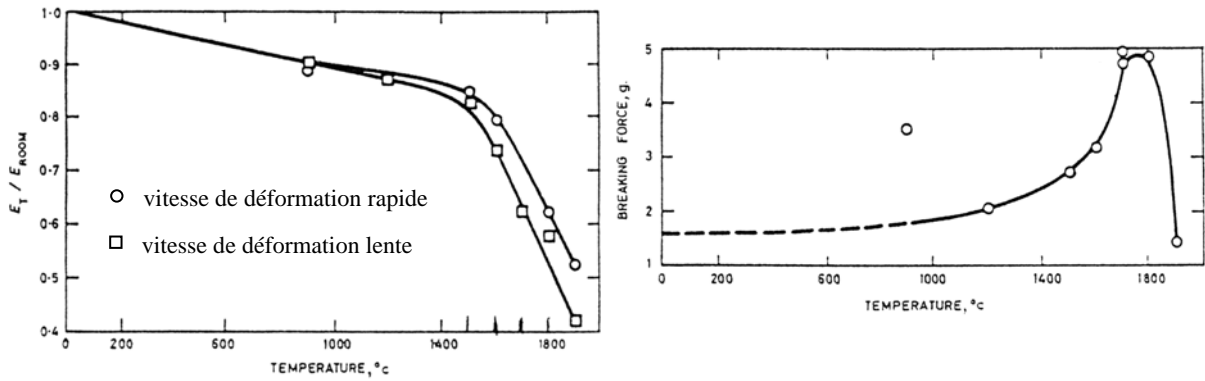


Figure. I.47: Caractéristiques mécaniques d'une fibre de carbone ex-cellulose (VYB105 de Union Carbide Corp.) à haute température [Bacon et al, 1965].

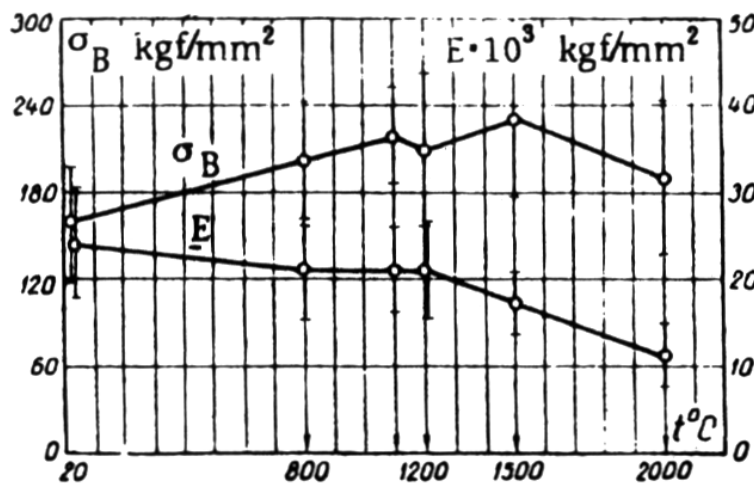


Figure. I.48: Caractéristiques mécaniques d'une fibre de carbone ex-PAN (VMN-RK) à haute température [Mostovoi et al, 1977].

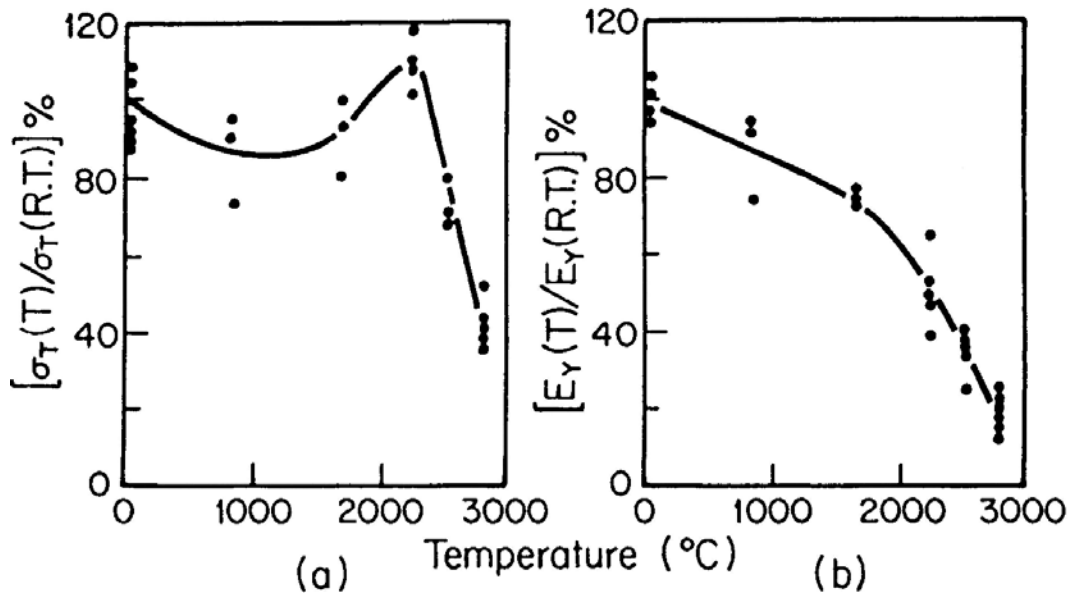


Figure. I.49: Contraintes à rupture relative en traction (a) et module d'élasticité relatif (b) d'un fil Thornel-50 (Union Carbide) à haute température [Rowe et al, 1977].

manière plus importante avec la température entre 1000 et 2000°C. La contrainte à rupture semble, quant à elle, augmenter avec la température jusqu'aux alentours de 2000°C avant de chuter. L'hypothèse avancée pour expliquer un tel comportement est que la température d'essai pourrait augmenter la plasticité et réduire l'influence des défauts le long de la fibre, ce qui améliorerait la contrainte à rupture [Dressehaus et al, 1988]. Enfin, c'est autour de 2000°C [Feldman, 1988] que commence le fluage des fibres de carbone.

Producteur	Nom	Densité (g.cm ⁻³)	E _l (GPa)	ε _R (%)	σ _R (GPa)
<u>Fibres cellulose :</u>					
HITCO	CCA8	1,99	42	1,7	0,7
UVICOM	UVIS-N	1,96	60	2,0	1,2
<u>Fibres ex-PAN :</u>					
Toray	T300	1,76	230	1,5	3,5
Hysol grafil	Apollo HS 38-750	1,81	260	1,9	5,0
Toray	T800	-	300	1,9	5,7
Celanese	GY-70	1,96	520	0,4	1,86
Toray	M50	-	500	0,45	2,2
<u>Fibres ex-bras :</u>					
Union Carbide	P-25	1,9	140	1,0	1,4
Thornel	P-55	2	380	0,5	2,1
	P-75	2	500	0,4	2,0
	P-100	2,15	690	0,3	2,2
	P-120	2,18	820	0,2	2,2
Fibres VGCF	Brute	1,8	237	1,2	2,9
General Motors	THT = 2700°C	2,0	700-760	0,36	2,6-2,9

Données provenant de [Hughes, 1987], [Lovell, 1986], [Tibbetts et al, 1987], [Beetz, 1987]

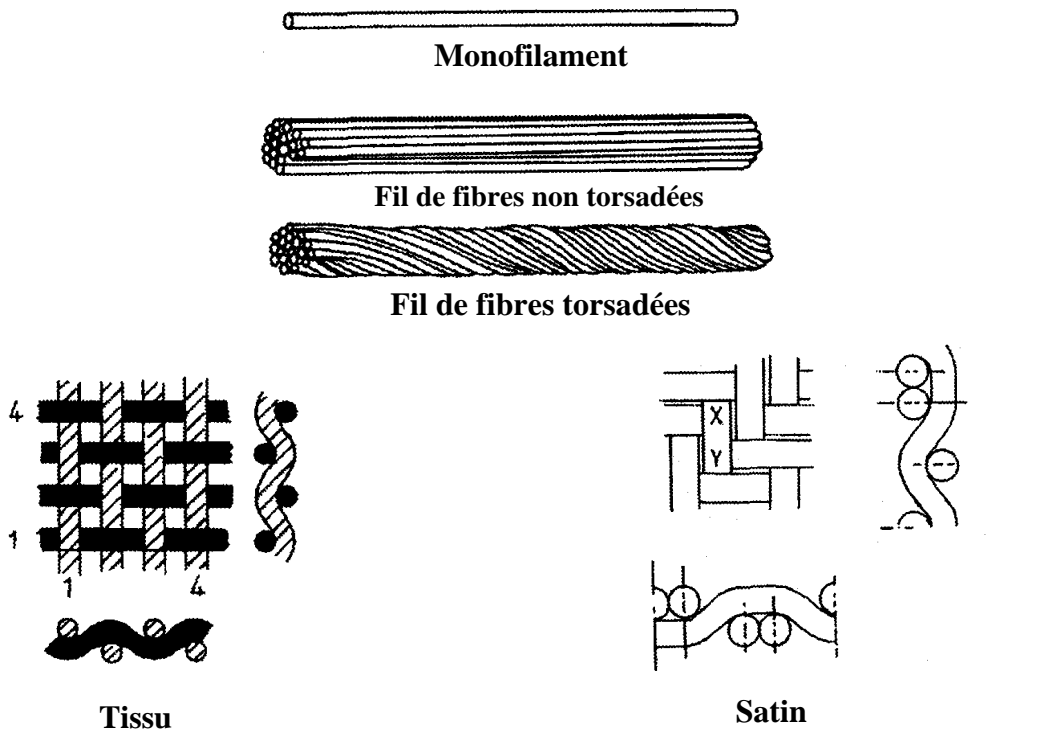
Tableau I.4 : Propriétés mécaniques de différentes fibres de carbone à 300 K

3.6. Mise sous forme de renfort fibreux

Lors de l'élaboration un traitement physicochimique de surface (par exemple une oxydation superficielle électrochimique) peut être effectué, en général après la pyrolyse des fibres dans le but d'améliorer la liaison fibre matrice dans le composite.

Les fibres commerciales se présentent alors sous forme de fil, assemblage de plusieurs milliers de fibres (avec ou sans torsion) sur lesquelles est appliqué un ensimage (ensemble de produits divers) qui permet de faciliter leur manipulation et/ou de maîtriser la liaison entre la surface des filaments et les matrices utilisées dans les composites à matrice organique. La masse linéique (ou titre) d'un fil, exprimée en tex, est égale à la masse en grammes de 1000 mètres de ce fil [NF G01-001].

Dans le composite ce sont les fibres qui supportent l'essentiel des efforts mécaniques.



géométrie texturale des tissus biaxiaux

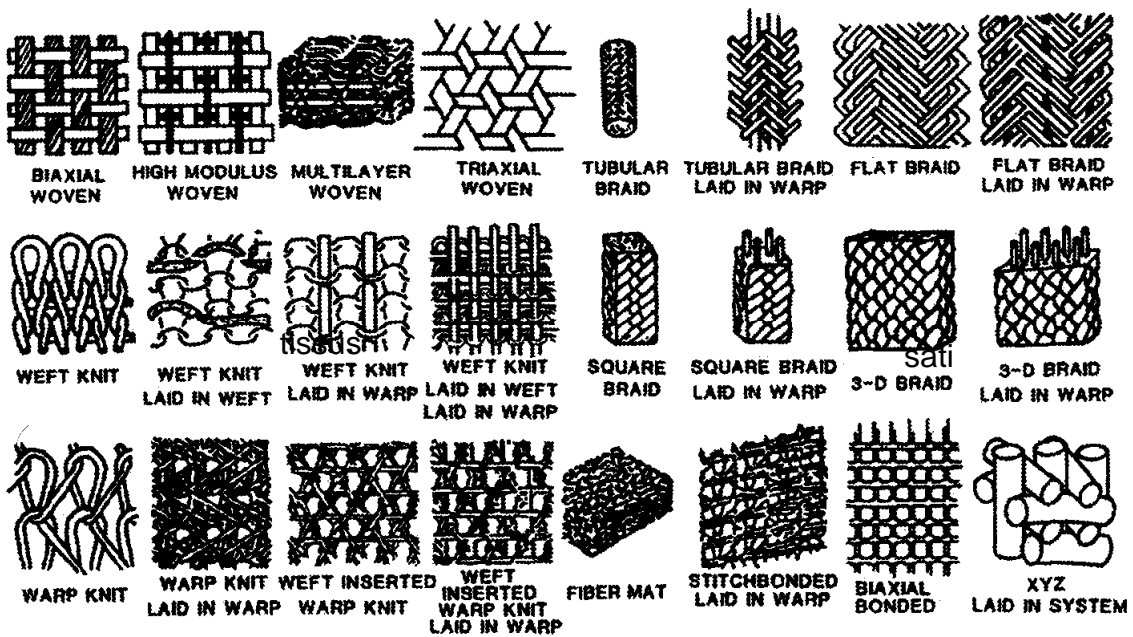


Figure. I.50: Principaux types d'architectures fibreuses rencontrées dans les matériaux composites [KO, 1989].

Afin de bien répartir les efforts, celles-ci ne sont pas disposées au hasard. Leur agencement dans l'espace dépend de l'usage final d'une pièce. Selon les directions de sollicitation, des composites unidirectionnel (1D), bi-directionnel (2D) ou multidirectionnel (3D ou nD) seront élaborés. Les fibres peuvent à cet effet être tissées, empilées par strates et/ou aiguilletées. La figure I.50 illustre quelques renforts fibreux. Les fibres courtes peuvent quant à elles être disposées de manière aléatoire.

4. Les matrices de carbone

4.1. Introduction

Les matrices de carbone bien qu'appartenant à la famille des carbones turbostratiques ne sont pas issues des mêmes techniques d'élaboration, et possèdent donc, des structures propres, qui diffèrent de celles des fibres de carbone.

La densification des renforts fibreux consiste à remplir des préformes fibreuses par du carbone, appelé "matrice". Trois procédés principaux permettent une telle densification.

(i) L'imprégnation du renfort fibreux par un précurseur liquide. Cette imprégnation se fait sous pression, soit par des résines thermodurcissables (de type furfurylique, phénolique ou polyimides), thermoplastiques (PEI ou PEEK), soit par un brai. Cette imprégnation est alors suivie d'une pyrolyse (en général autour de 1000°C) qui permet la carbonisation du précurseur en carbone turbostratique. Plusieurs cycles imprégnation/carbonisation sont nécessaires car l'évacuation des gaz lors de chaque carbonisation entraîne l'apparition de porosité. Les brais mésophasiques conduisent à l'obtention de carbones turbostratiques mieux organisés que ceux obtenus à partir des résines qui peuvent être graphitisables.

(ii) L'infiltration ou dépôt chimique en phase vapeur (CVI/CVD) consiste à effectuer le crackage d'un hydrocarbure gazeux sur un substrat (préforme ou autres) chauffé dans un réacteur. Suivant la température, le débit et la pression du gaz, différents types de carbone sont obtenus.

(iii) La caléfaction repose sur le même principe que la CVI/CDV sauf que le substrat est directement plongé dans un hydrocarbure liquide (benzène par exemple). Ce substrat conducteur (carbone) est alors chauffé directement par induction ou indirectement en le disposant au contact d'un susceptible de graphite (figure I.51). L'hydrocarbure se vaporise au voisinage de la surface chaude et le crackage se produit entre le gaz formé et le substrat.

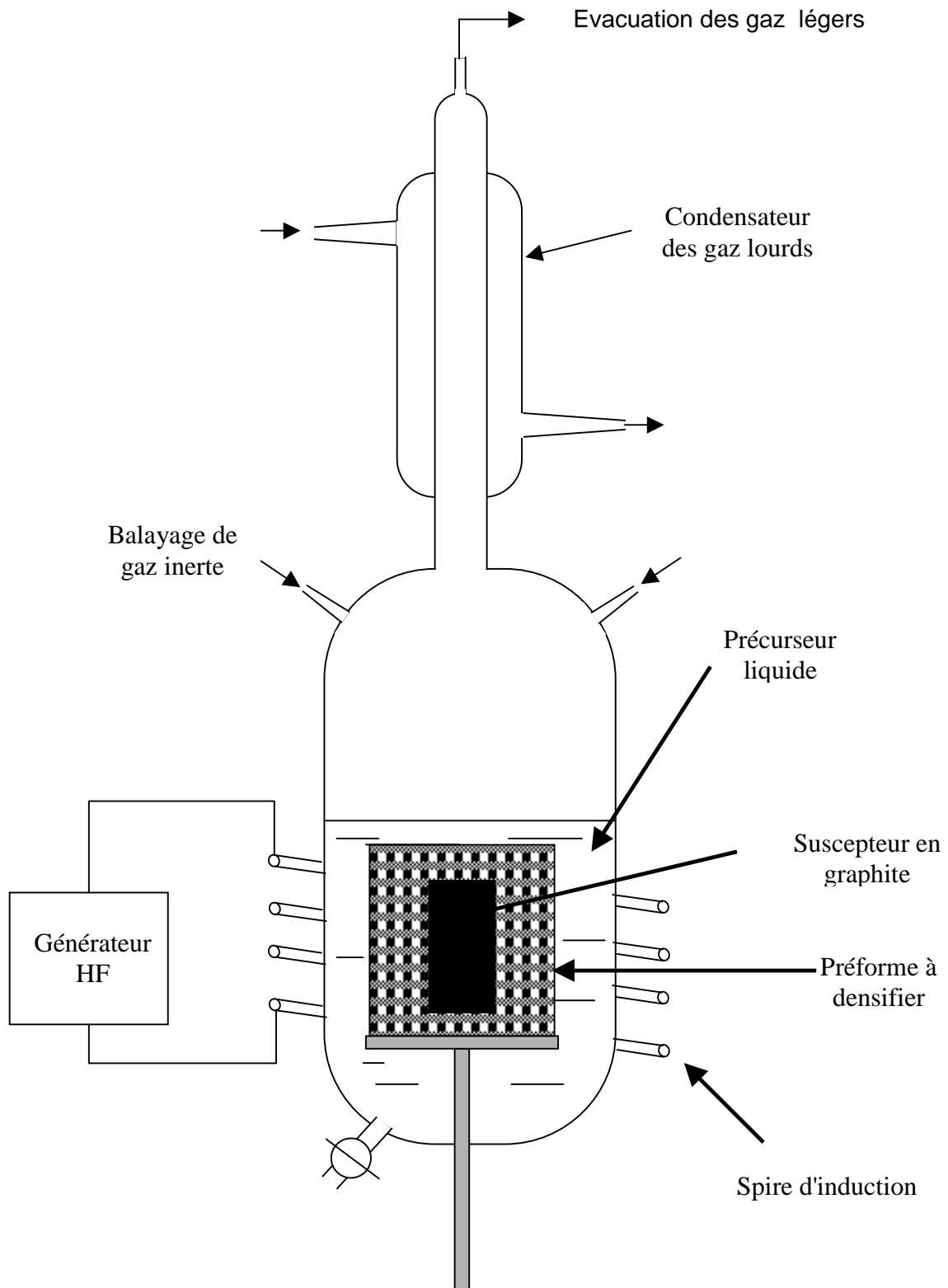


Figure. I.51: Schéma de principe de la caléfaction.

Bien que la technique (iii) permette de diminuer les coûts et les temps de densification par rapport au procédé (ii) elle n'est à l'heure actuelle utilisée qu'en laboratoire [Bruneton et al 1997].

C'est la technique CVI/CVD qui est encore utilisée industriellement pour les matériaux carbone/carbone haute performance, malgré la relative lenteur à laquelle s'effectue une densification complète (plusieurs centaines d'heures). Ceci est dû à la très grande liberté dont on dispose quant au nombre et à la forme des pièces pouvant être densifiées, et au faible coût du précurseur. De plus la structure du dépôt est mieux maîtrisée et les propriétés obtenues pour ces matériaux C/C sont souvent meilleures. Les matrices étudiées ont été élaborées selon le procédé CVI/CVD dans la présente étude.

4.2. Elaboration par CVI/CVD

4.2.1. Généralités

La CVD : Ce procédé est très employé, notamment dans la micro-électronique (dépôt de silicium ou d'oxydes métalliques), pour la protection contre la corrosion ou pour améliorer la résistance des outils abrasifs. Dans le cas du carbone le procédé est simple, il consiste à placer le substrat dans un four à haute température dans lequel est introduit un flux gazeux d'hydrocarbure (méthane, propane...) sous une pression partielle faible. L'ensemble des processus conduisant au dépôt de pyrocarbone peut être décrit en cinq étapes principales (figure I.52).

- (1) les espèces gazeuses introduites migrent par convection vers la zone réactionnelle
- (2) dans la phase vapeur, des réactions homogènes conduisent à la décomposition du précurseur et à la formation d'espèces réactionnelles intermédiaires.
- (3) les réactifs traversent par diffusion la couche limite environnant le substrat pour atteindre la surface du substrat.
- (4) des réactions hétérogènes se produisent au contact du substrat qui conduisent au dépôt de carbone pyrolytique (**pyrocarbone**). Il y a adsorption des réactifs (chimisorption, physisorption), réactions de surface et désorption des produits gazeux de réaction.
- (5) Les produits et les réactifs non consommés sont évacués par diffusion, puis convection (6) hors de la zone de réaction puis vers la sortie du réacteur.

Toutes ces étapes sont interdépendantes. Si la vitesse des réactions chimiques (2 et 4) est lente par rapport aux vitesses de transfert de matière (1,3 et 5) le régime cinétique est dit "de

contrôle chimique", le dépôt obtenu est alors de structure homogène mais la cinétique de dépôt est faible. Dans le cas contraire le régime cinétique est dit "de transfert de masse", le dépôt n'est plus de texture homogène mais se fait avec une cinétique plus rapide.

Plusieurs modèles ont été proposés afin de comprendre le dépôt de carbone en phase vapeur [Kaae, 1975], [Tesner, 1958], [Huttinger, 1998], [Féron, 1998].

La CVI : La CVI met en jeu les mêmes mécanismes que la CVD auxquels s'ajoutent les phénomènes spécifiques liés au transport dans le milieu poreux. En raison de la faible taille des pores, le flux convectif est négligeable dans la préforme (à moins qu'il ne soit forcé). Ainsi le transport de matière dans le réseau de pores se fait essentiellement par diffusion ce qui ne permet pas un renouvellement rapide de la phase gazeuse à l'intérieur de la porosité. Ceci a pour effet de diminuer la vitesse de dépôt de l'extérieur vers l'intérieur de la préforme. Les porosités externes sont bouchées en premier et la densification à cœur n'est pas complète. Il s'agit alors de choisir les conditions d'infiltration qui permettent une bonne densification sans pour autant trop réduire les vitesses de dépôt pour que la durée de fabrication soit acceptable. C'est pourquoi divers procédés CVI ont été mis au point.

4.2.2. La CVI isotherme et isobare (I-VCI)

C'est la technique de CVI la plus employée à l'échelle industrielle en raison de sa simplicité et sa flexibilité. La figure I.53 illustre schématiquement son principe. Les pièces à densifier sont placées dans des réacteurs à parois froides qui peuvent contenir tous types de pièces de plus ou moins grande taille (jusqu'à plusieurs mètres cubes). Pour réduire le gradient de densification au sein de la préforme, le transport diffusionnel des espèces gazeuses par rapport aux réactions menant au dépôt est favorisé. C'est pourquoi, (i) les températures utilisées sont relativement basses ($\approx 1000^\circ\text{C}$), ce qui a pour effet de diminuer la cinétique des réactions, et (ii) la pression dans le réacteur est faible, ce qui augmente la diffusivité des espèces gazeuses. Malgré ces conditions entraînant des cinétiques de dépôt très faibles, le dépôt est généralement interrompu afin de réaliser un usinage de la surface des pièces (écroutage) qui permet de rendre accessible la porosité interne et donc de poursuivre la densification plus aisément.

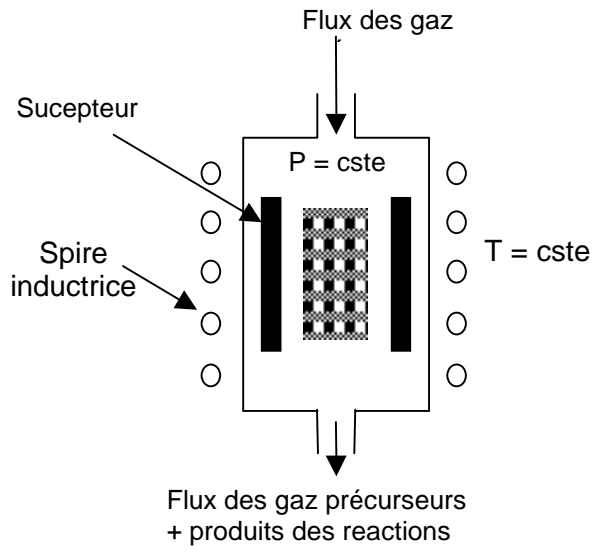


Figure. I.53: Schéma de principe de la I-CVI.

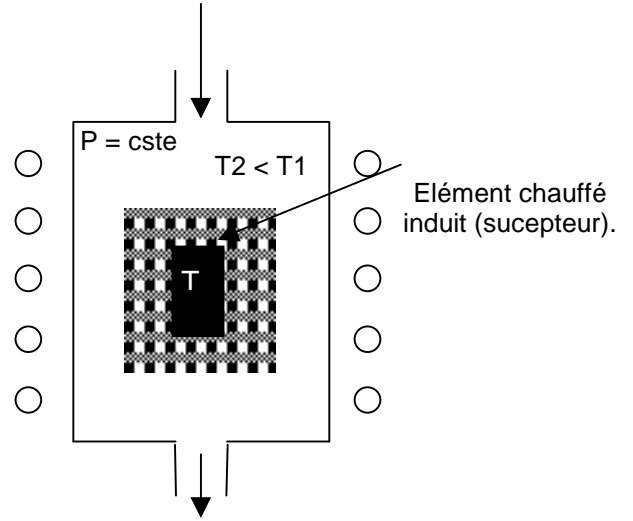


Figure. I.54: Schéma de principe de la TG-CVI.

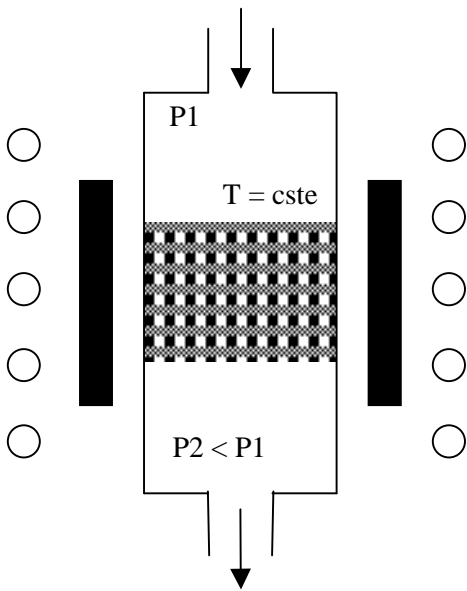


Figure. I.55: Schéma de principe de la F-CVI.

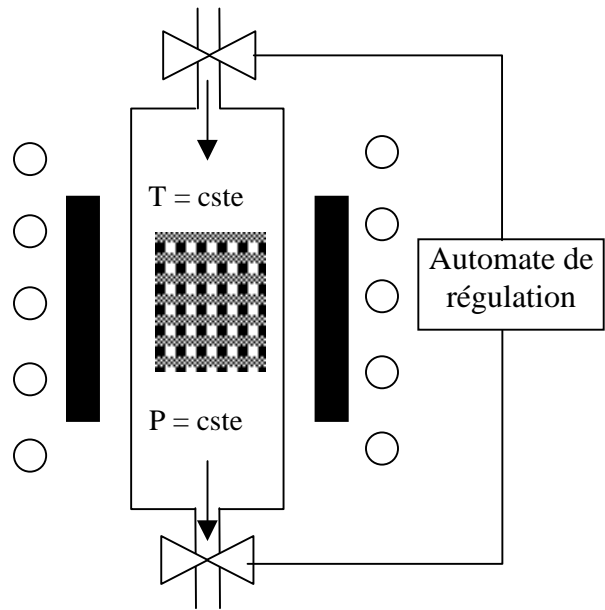


Figure. I.56: Schéma de principe de la P-CVI.

4.2.3. La CVI à gradient de température (TG-CVI)

Cette méthode consiste à créer un gradient thermique au sein de la préforme (figure I.54). Pour cela, un suscepteur de graphite est placé à l'intérieur de la préforme, le tout se trouvant dans une enceinte. La surface interne de la préforme est ainsi portée à une température supérieure à celle de la surface externe (préforme faiblement conductrice et refroidie en surface par les parois froides de l'enceinte et les gaz précurseurs). La densification se fait donc de l'intérieur de la préforme vers sa surface avec une vitesse élevée puisqu'au fur et à mesure du dépôt la préforme devient de plus en plus conductrice de la chaleur. L'inconvénient de cette technique est que seules les pièces possédant un axe ou un centre de symétrie peuvent être densifiées. De plus un outillage spécifique est requis pour réaliser chaque type de pièce. Ce procédé est utilisé dans le monde industriel pour infiltrer notamment des préformes en formes de cylindres creux (type disque de frein) [Golecki, 1997]. Une variante de ce procédé consiste à chauffer le substrat à densifier par effet joule (exemple tissu 2D).

4.2.4. La CVI à gradient de pression ou à flux forcé, F-CVI

Ce procédé consiste à forcer le passage du gaz réactif au travers des substrats poreux (figure I.55). Le problème de la diffusion du gaz dans la porosité est ainsi éliminé et les vitesses de densification peuvent être considérablement augmentées. Ce procédé présente cependant des désavantages : (i) la géométrie des pièces à densifier est limitée à des formes simples, (ii) la texture du carbone est très difficile à contrôler de par les fortes variations des conditions locales de dépôt. Ce procédé peut cependant s'adapter par exemple à la densification de disques de frein [Besmann et al, 1989]. Il peut de plus être combiné au procédé à gradient de température [Golecki et al, 1997b].

4.2.5. La CVI pulsée en pression (P-CVI)

Dans cette méthode [Dupel et al 1994], le passage de gaz n'est plus effectué de manière continue comme en I-CVI (figure I.56). La P-CVI consiste en une succession de remplissages et d'évacuations du gaz du réacteur maintenu à température isotherme. Il y a ainsi création d'un gradient de pression entre l'extérieur et l'intérieur des préformes. Ce gradient facilite la diffusion des gaz réactifs dans les porosités mais aussi l'évacuation des produits de réactions

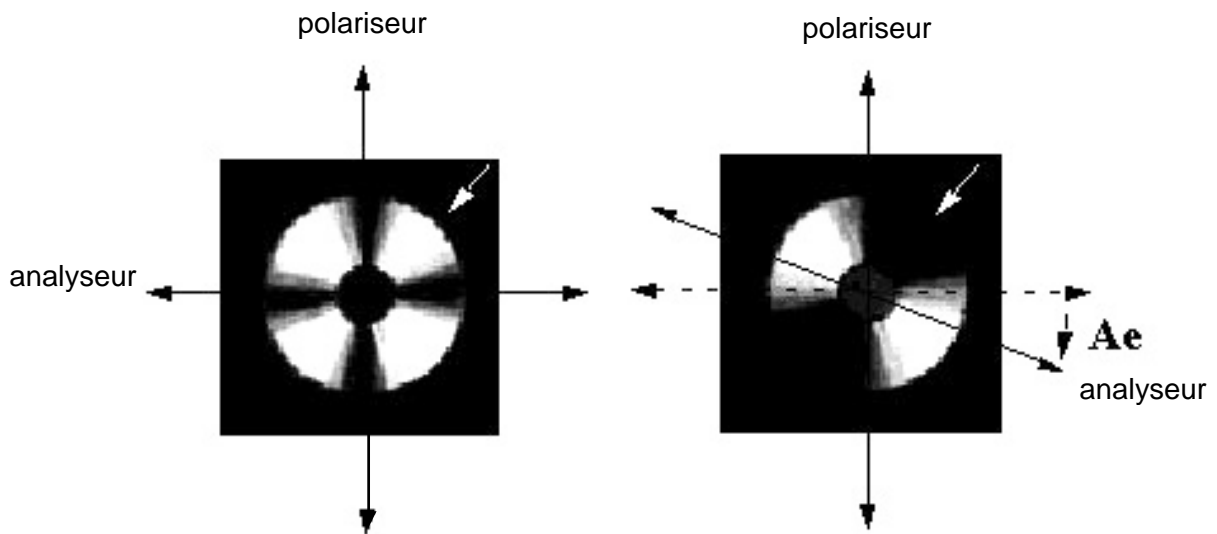


Figure I.57 : Mesure de l'angle d'extinction de pyrocarbones laminaires par microscopie optique en lumière polarisée [Bourrat et al, 2000].

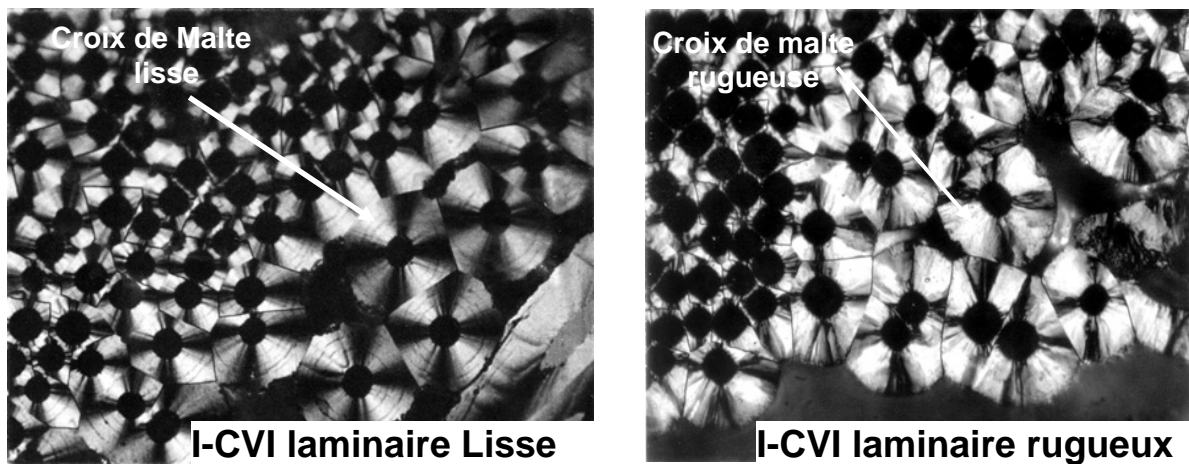


Figure. I.58: Images en microscopie optique en polariseur et analyseur croisés [Fillion, 2000].

(qui peuvent être des inhibiteurs de formation du dépôt). Cette méthode n'est applicable à l'heure actuelle qu'en laboratoire où la taille des fours est relativement faible.

4.3. Etude Structurale

Les procédés décrits précédemment conduisent tous à la formation de pyrocarbones turbostratiques (voir 1.3) qui composent les composites C/C. Ils sont aussi couramment appelés pyrocarbones laminaires. Suivant les conditions de dépôt (température, pression partielle, gaz précurseur ...) des pyrocarbones graphitisables ou non graphitisables (voir 1.3.2) sont obtenus. L'anisotropie du dépôt peut être mesurée par diffraction des rayons X (DRX) comme pour les fibres dans le cas de substrat unidimensionnel (substrat plan ou fil). Dans le cas d'une préforme multidirectionnelle cette technique n'est plus applicable. Il est alors possible de quantifier l'anisotropie du dépôt autour des fibres en observant par microscopie optique en lumière polarisée la section transversale polie d'une fibre et sa matrice [Diefendorf et al, 1971]. Cette technique a été par la suite étudiée de manière quantitative [Doux, 1989] [Bourrat et al, 2000]. Si le dépôt est anisotrope et si l'analyseur et le polariseur du microscope sont croisés (perpendiculairement), quatre extinctions se produisent, formant une croix de Malte (figure I.57). S'il est isotrope, le dépôt apparaît sombre. En faisant tourner l'analyseur, les zones d'extinction vont se déplacer, jusqu'à n'en former que deux à 45° des précédentes. La mesure de l'angle (Ae), dit angle d'extinction, de l'analyseur à ce stade indique l'anisotropie. C'est ainsi qu'une classification a été établie [Trouvat, 1996], [Feron, 1998].

(i) $18^\circ < Ae < 24^\circ$ pyrocarbone Laminaire Rugueux (LR), texture anisotrope, les plans sont parallèles à la surface de dépôt (figure I.58).

(ii) $12^\circ < Ae < 18^\circ$ pyrocarbone Laminaire Lisse (LL), texture moins anisotrope, les plans sont globalement parallèles à la surface de dépôt mais des défauts provoquent des perturbations dans l'alignement (figure I.58).

(iii) $4^\circ < Ae < 12^\circ$ pyrocarbone Laminaire Sombre (LS), texture encore plus perturbée

(iv) $0^\circ < Ae < 4^\circ$ pyrocarbone Isotrope (ISO), texture isotrope, les plans sont distribués aléatoirement.

Les valeurs d'angles mesurées expérimentalement sont souvent supérieures à la valeur limite théorique ($\sim 16,3^\circ$) définie précédemment [Doux, 1989] [Bourrat et al, 2000] mais sont conservées dans le but de conserver la classification empirique existante.

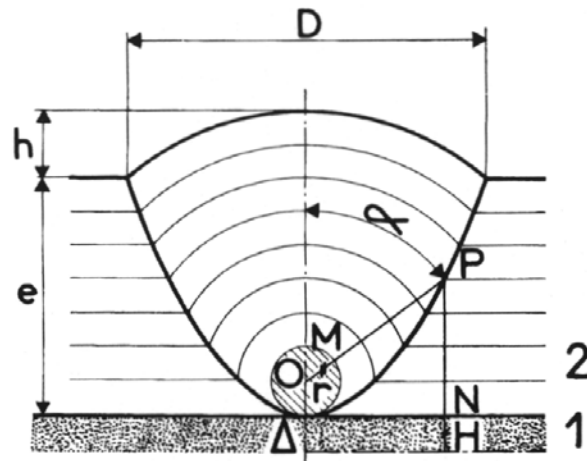


Figure. I.59: Schéma de la croissance en cône à partir d'un défaut [Coffin, 1964].

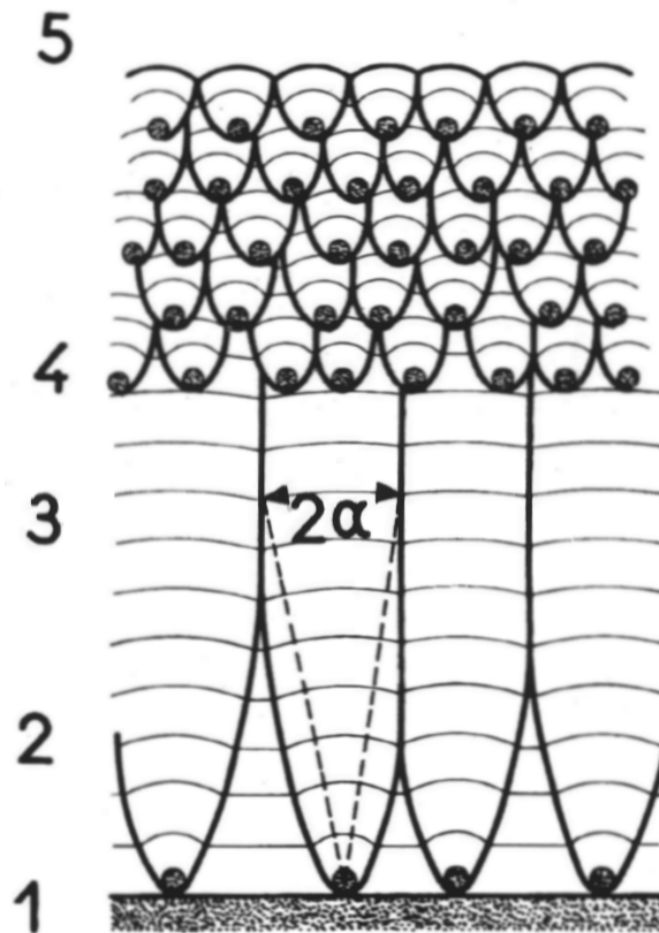


Figure. I.60: Evolution possible de la croissance à partir de nombreux défauts [Pacault et al, 1965].

Le pyrocarbone laminaire rugueux est un pyrocarbone graphitisable alors que le pyrocarbone laminaire lisse ne l'est pas. Les noms lisse et rugueux proviennent en fait de l'aspect en microscopie de la croix de Malte lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés. Cette classification peut-être remise en cause puisque une étude récente [Fillion, 2000] a fait état d'un pyrocarbone graphitisable avec un angle d'extinction supérieur à 20° mais ayant pourtant des branches de la croix de Malte d'aspect "lisse".

La microscopie électronique en transmission (MET) permet de mettre en évidence les différences structurales entre les pyrocarbones LL et LR. Ils ont tous les deux une structure turbostratique décrite par la figure I.8 (§1.3.1) mais se différenciant par la dimension de leurs domaines cohérents. Ainsi les clichés de diffraction électronique diffèrent pour ces deux pyrocarbones. Les arcs de diffraction sont plus petits pour le laminaire rugueux que pour le laminaire lisse ce qui correspond à une anisotropie plus forte et à un ordre dans l'empilement plus important dans le cas du laminaire rugueux. La microscopie électronique (haute résolution) permet aussi de déterminer l'arrangement des plans graphènes, leur longueur et leur largeur. Ces deux dernières données sont aussi accessibles par la DRX.

Parmi ces pyrocarbones seule la variété LR est graphitisable (voir 1.3.2), aptitude qui peut être très recherchée pour certaines applications nécessitant une forte conductibilité thermique, conductivité électrique ou une très bonne tenue mécanique qui en font un des pyrocarbones le plus souvent fabriqué industriellement.

Textures de croissance : La majorité des textures de pyrocarbone connues peut s'interpréter en faisant l'hypothèse que si la surface de croissance à un libre accès au gaz précurseur, la vitesse de croissance sera la même dans toutes les directions. Ainsi le dépôt croîtra donc par couches parallèles à la surface du support. Si la surface est parfaitement lisse aucune texture de croissance ne sera apparente. Dans le cas contraire (accidents de surface) le dépôt développe une texture dite de cônes de croissance schématisée figure I.59. Ainsi un examen en lumière polarisée sur une coupe plane polie fait apparaître à l'échelle du microscope optique une ligne de discontinuité parabolique ainsi que la courbure des couches autour du germe. Si ces cônes sont très nombreux ils finissent par se rencontrer comme schématisé figure I.60. De plus il se peut que de nouveaux germes soient apportées par le gaz précurseur ou se forment spontanément sur le front de croissance (zone 4 et 5 figure I.60). Dans ce cas les cônes initiaux sont interrompus et remplacés par de nouveaux. La texture est dite alors "régénérative". Si la croissance a lieu simultanément autour de germes ou de sites actifs présents au départ sur le

support, les fronts de croissance issus des divers centres viennent rapidement au contact, ce qui limite leur extension latérale. Les "cônes" de croissance prennent alors une allure cylindrique ou prismatique. Suivant la taille, l'abondance et la nature des défauts (ou germes) des textures très variées peuvent être produites. Ces cônes de croissance ont aussi été caractérisés par TEM [Fillion, 2000].

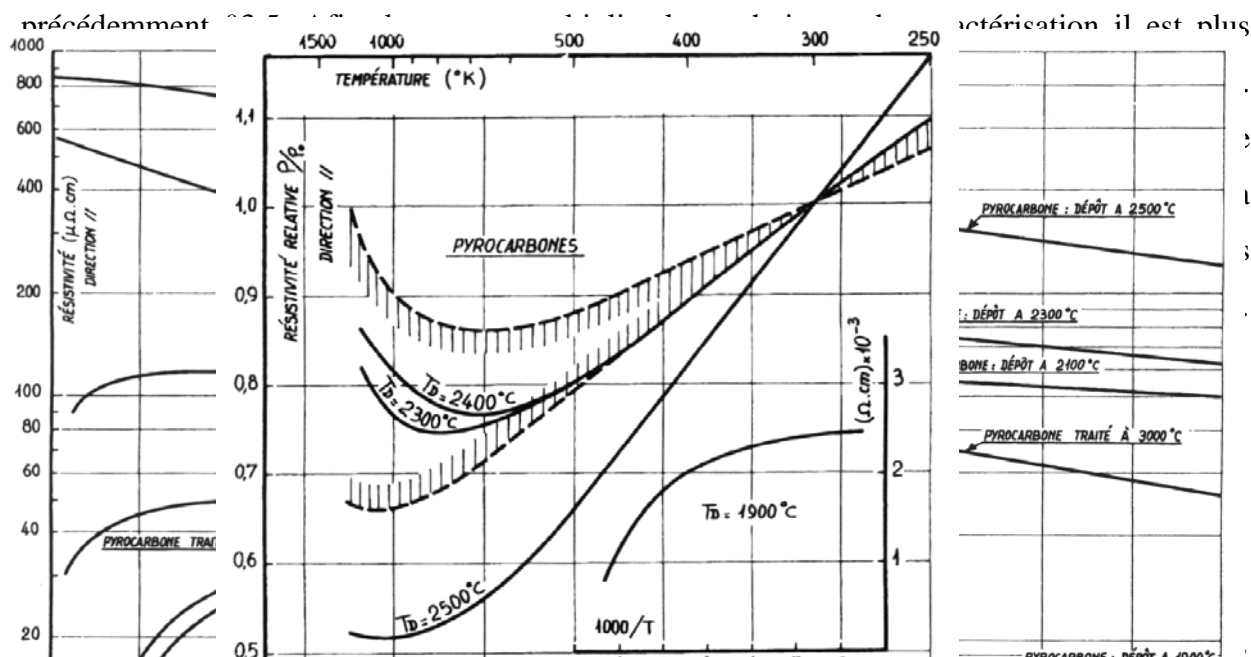
Ainsi de par la très large variété de structures existantes, le pyrocarbone peut présenter des propriétés très variables (comme les fibres de carbone).

4.4. Propriétés

4.4.1. Généralités

Les propriétés physiques des pyrocarbones élaborés à basse température sont, tout comme pour les fibres de carbone, difficilement accessibles. En effet la cinétique de dépôt étant faible, la quantité de matière disponible pour analyse est très réduite (quelques dizaines de microns d'épaisseur au maximum). Ceci est aggravé par la présence du substrat qui est souvent de même nature (carbone) et donc impossible à éliminer. Il est donc nécessaire, la plupart du temps, d'employer des méthodes de caractérisation indirectes qui sont plus ou moins précises. Cependant il existe énormément de données sur des pyrocarbones élaborés à hautes températures (>2000°C) appelés pyrographites puisqu'alors les quantités de matières disponibles sont très importantes du fait de leur vitesse de dépôt très élevée. Dans tous les cas les propriétés physiques des pyrocarbones suivant leur état d'organisation peuvent être plus ou moins proches de celles du monocristal de graphite.

Les techniques de caractérisation disponibles pour les fibres ont été décrites



4.4.2. Propriétés électriques

La figure I.61 présente l'évolution de la résistivité longitudinale et transversale pour différents pyrocarbones [Klein, 1962]. Le comportement dans le sens longitudinal est assez proche de celui observé pour des fibres VGCF. Plus le pyrocarbone est traité à haute température plus la résistivité se rapproche de celle du monocristal. Un comportement semi-métallique prononcé (ρ_l augmente avec la température) est alors observé. Dans la direction perpendiculaire, la résistivité diminue avec la température. Quelques données à haute température sont disponibles (figure I.62). Le comportement pour les carbones élaborés à haute température est très particulier puisque jusqu'aux températures moyennes (quelques centaines de degrés) la résistivité longitudinale chute, au delà une remontée apparaît. Ce comportement n'existe pas pour des pyrocarbones déposés à plus basse température, leur résistivité décroît de manière monotone avec la température (voir figure pour $T_D=1900^\circ\text{C}$) ce qui s'explique par leur structure peu graphitisée.

4.4.3. Propriétés thermiques

Conductibilité thermique : La conductibilité thermique des pyrocarbones atteint une valeur maximale lorsque la température est de l'ordre de 100 à 300 K (figure I.63). Au delà de 300 K la conductibilité thermique diminue (figure I.64), conformément à celle du graphite [Pacault et al, 1965]. Bien entendu, un traitement thermique permet d'améliorer la conductibilité thermique des pyrocarbones et ceci d'autant plus que le pyrocarbone est organisé au départ.

Dilatation thermique : L'évolution des coefficients de dilatation thermique en fonction de la température pour des pyrocarbones est présentée à la figure I.65. Il paraît évident que plus le pyrocarbone est anisotrope plus la dilatation longitudinale est faible et plus la dilatation transversale est forte conformément aux caractéristiques du monocristal de graphite.

4.4.4. Propriétés mécaniques

Les difficultés expérimentales sont comparables avec celles rencontrées pour les fibres de carbone (faible volume de matière disponible). Schématiquement l'étude d'un dépôt de pyrocarbone est équivalente à l'étude d'un film mince pour lesquels il existe beaucoup de

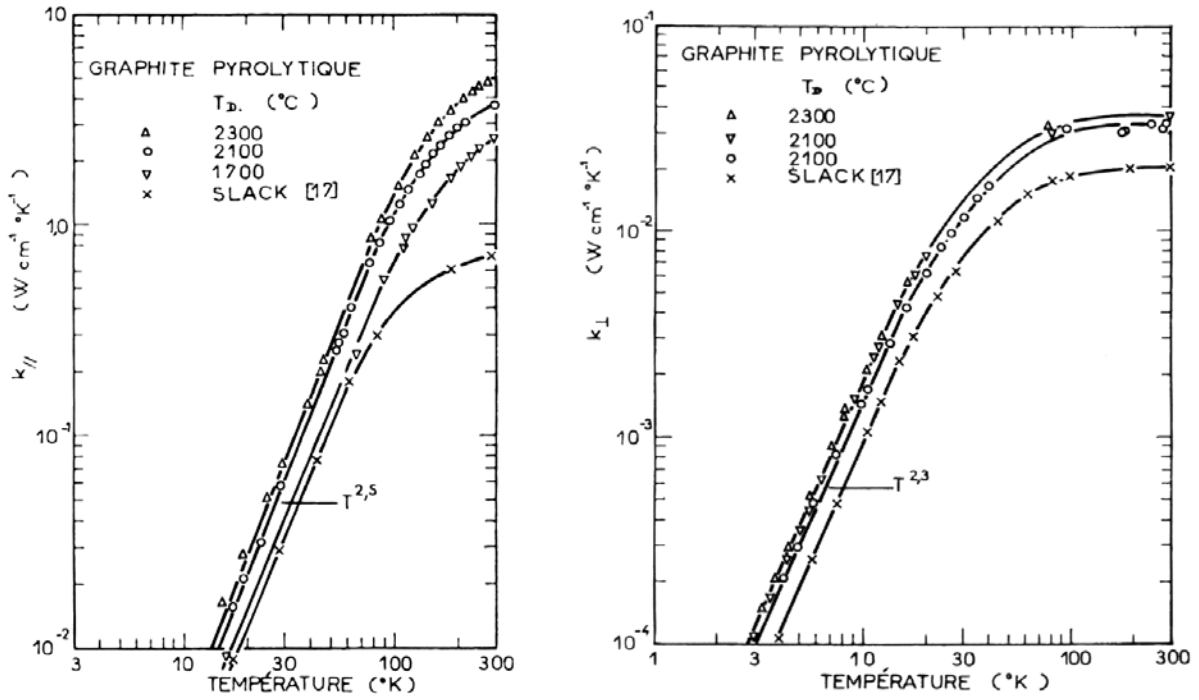


Figure. I.63: Evolution de la conductivité thermique à basse température pour différents pyrocarbones [Pacault et al, 1965].

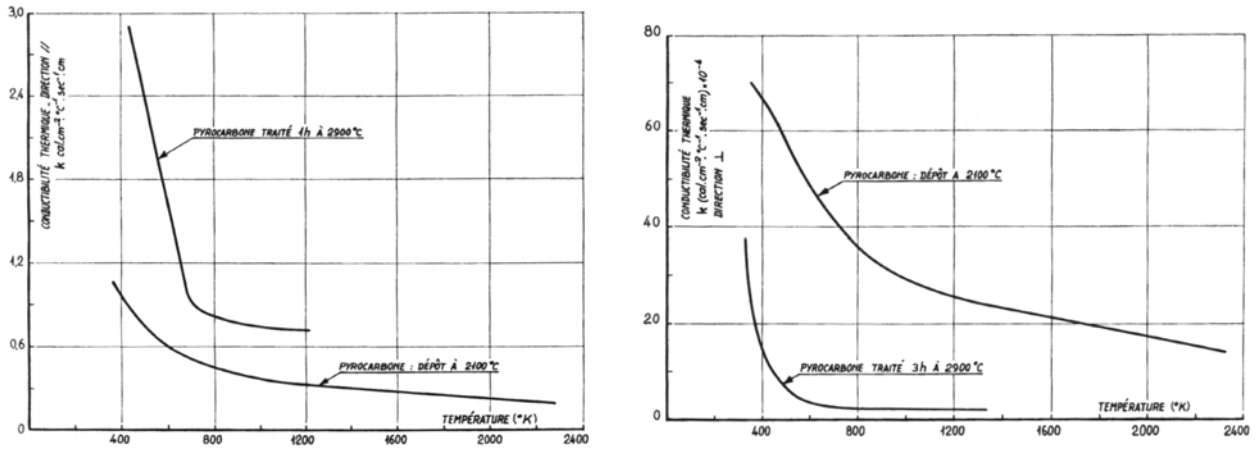


Figure. I.64: Evolution de la conductivité thermique d'un pyrocarbone à haute température [Pappis et al, 1961].

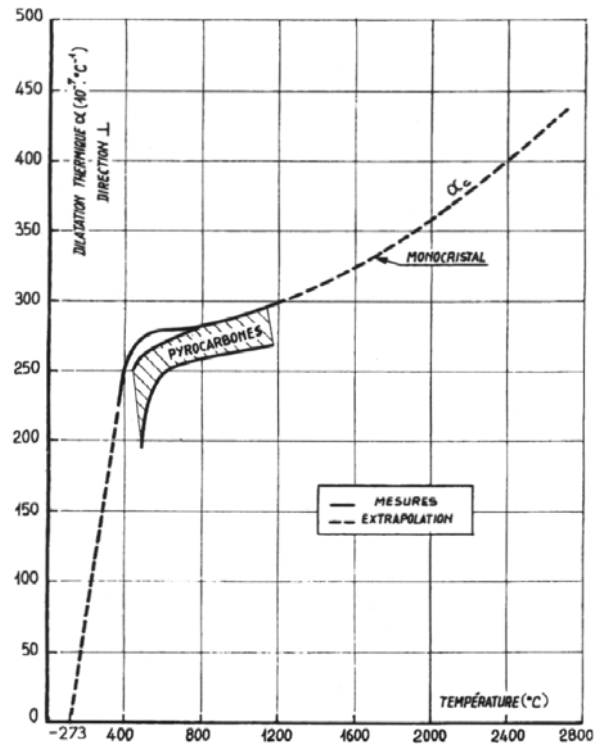
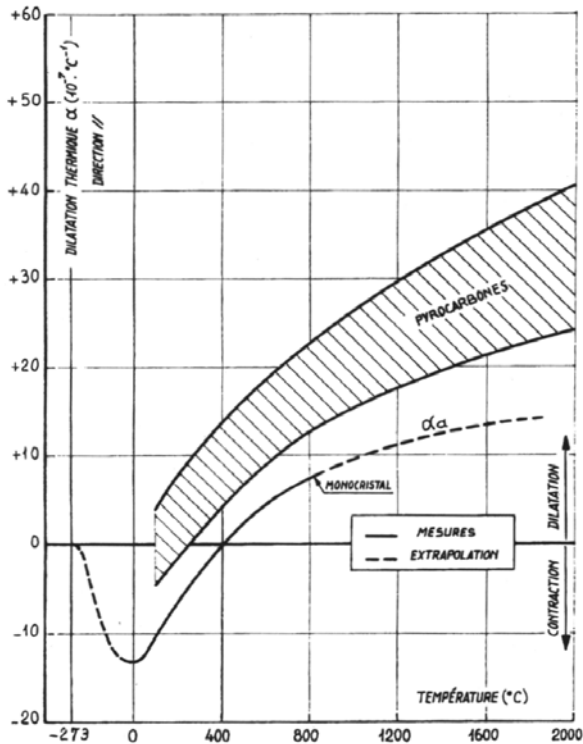
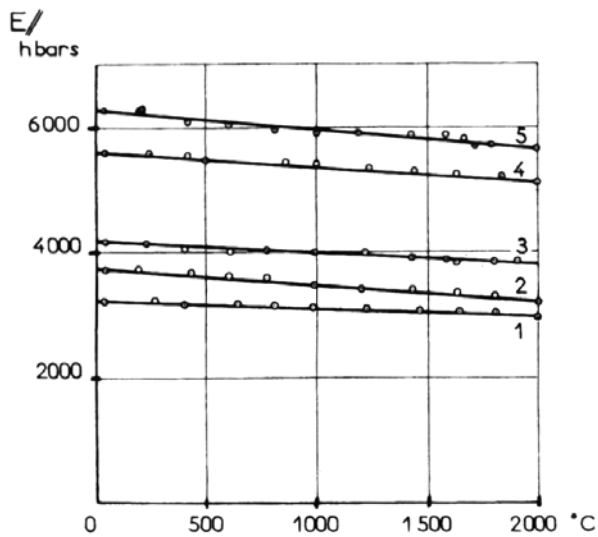
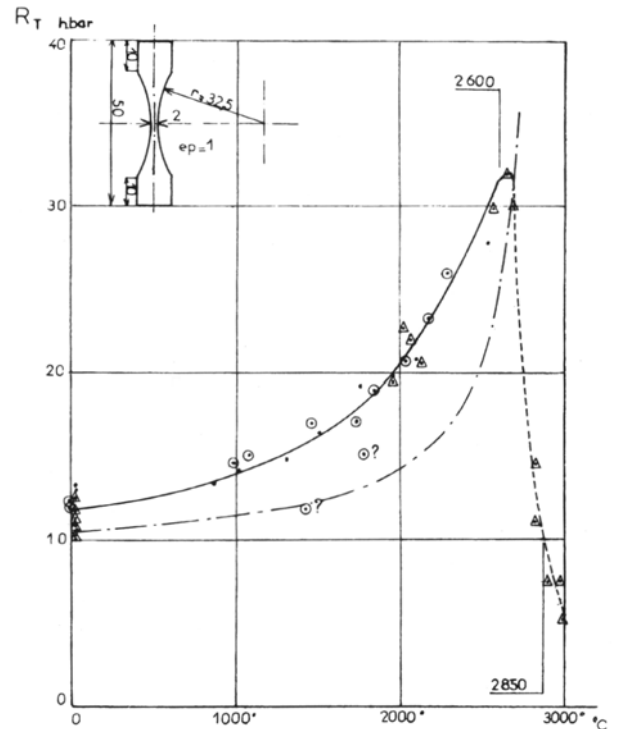


Figure. I.65: Evolution de la dilatation thermique à haute température pour différents pyrocarbones [Lozier et al, 1961].



1,2,3 pyrocarbones bruts de dépôts
3,4,5 pyrocarbones recuits



- Lot échantillons G.F.E.C. - P₁
- △ Autre lot analogue type G.F.E.C. - P₁
- Autre provenance
- Echantillon type G.F.E.C
- Resultats [Kotlensky et al, 1963]

Figure. I.66: Evolution des propriétés mécaniques avec la température pour différents pyrocarbones élaborés à haute température [Pacault et al, 1965].

techniques (indentation, microscopie acoustique, flexion...). Cependant la majorité des techniques appropriées pour les films plans ne sont pas applicables à hautes température ce qui explique d'autant plus le choix d'un substrat cylindrique (§4.4.1) qui permet d'utiliser les mêmes techniques que pour les fibres de carbone (§3.5.3).

Tout comme pour les propriétés électriques et thermiques, les rares données de la littérature concernent le plus souvent les pyrographites. Comme le montre la figure I.66 le module d'Young diminue légèrement quand la température d'essai augmente. Par contre, la contrainte à rupture augmente avec la température jusqu'à 2600°C. D'après les auteurs **[Pacault et al, 1965]**, jusqu'à 2200°C le relâchement des contraintes, associées aux microfissures et aux défauts de texture améliore la ductilité du matériau. Pour une température supérieure à 2200°C le matériau se graphitise ce qui conduit à une amélioration de la résistance mécanique.

D'une manière générale les rares mesures effectuées sur des pyrocarbones élaborés à basse température (~ 1000°C) fournissent des modules d'élasticité compris entre 30 et 70GPa **[Butler et al, 1973]**, **[Sakai et al, 1986]**, **[Trouvat et al, 1996]**.

Ainsi les propriétés disponibles dans la littérature pour les pyrocarbones élaborés à basse température sont encore plus rares que pour les fibres de carbone.

5. Les Composites C/C modèles

5.1. Généralités

La recherche de nouveaux matériaux composites nécessite une étude préalable sur des éléments simples à fabriquer. C'est pourquoi la recherche sur composite C/C réel (multidirectionnel nD) est précédée ou conjuguée à la recherche sur composite unidirectionnel modèle. De plus l'élaboration de ces composites ne nécessite pas des fours de volume industriel et peut donc s'effectuer aisément en laboratoire. Enfin l'étude des propriétés de la matrice sous forme de couches minces ne peut être effectuée à haute température à cause des difficultés expérimentales, c'est pourquoi ces composites unidirectionnels modèles sont très utiles.

5.2. Les micro/minicomposites

Le microcomposite représente la cellule élémentaire d'un composite. Il est constitué d'une fibre sur laquelle est déposée une matrice. Une ou plusieurs interphases peuvent être interposées entre la fibre et la matrice (Figure I.67). Ce type de composite peut permettre,

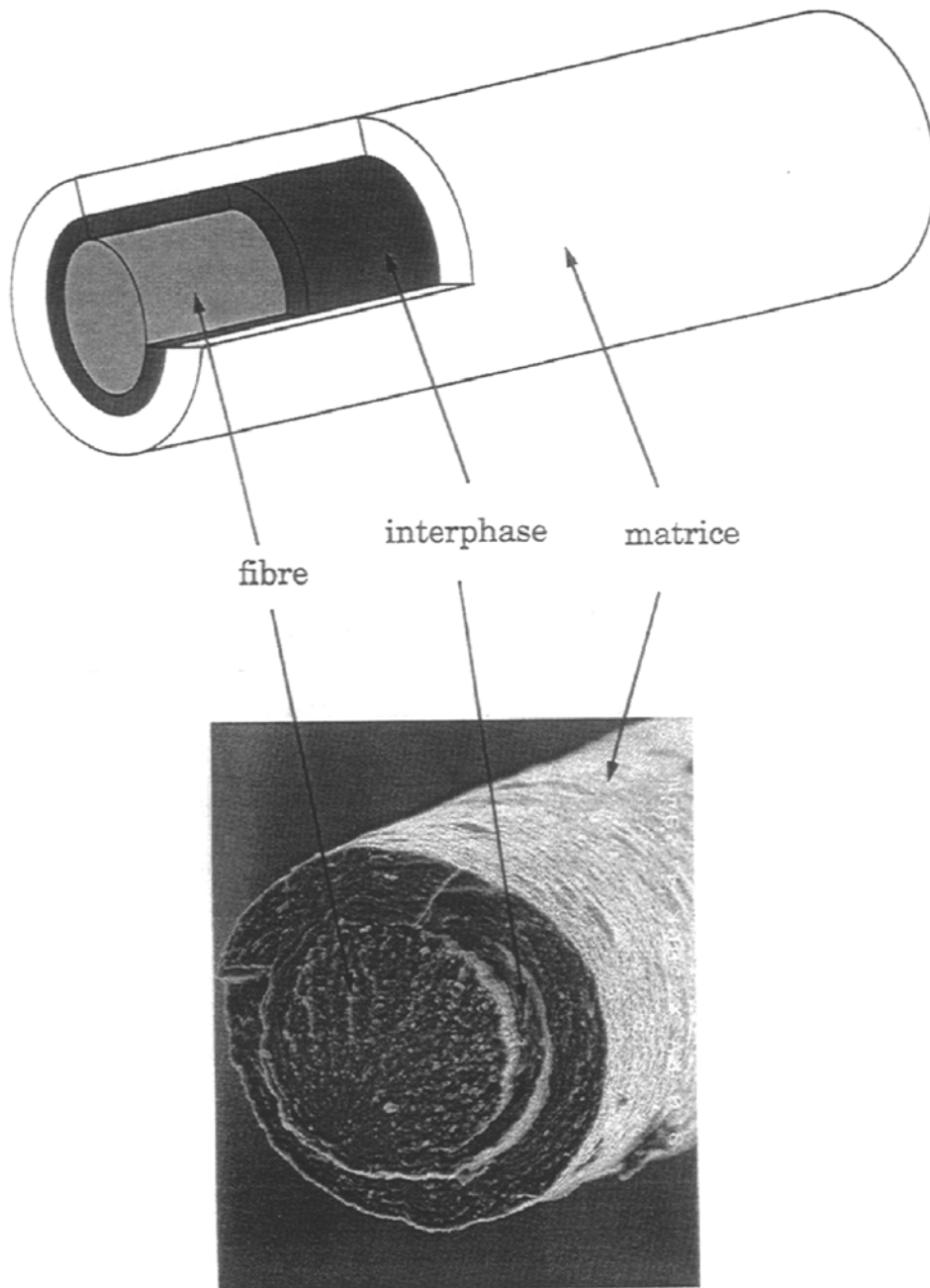


Figure. I.67: Schéma et photo en microscopie électronique à balayage d'un microcomposite C/C avec une interphase de carbone [Trouvat et al, 1996].

connaissant les propriétés de la fibre, de déterminer les propriétés (module d'élasticité, coefficients de dilatation...) de la matrice à l'aide de la loi des mélanges. Sa mise en œuvre et son élaboration étant très rapides il est employé pour l'étude de nouvelles matrices ou interphases. Il se prête de plus à une modélisation du comportement mécanique relativement simple [Guillaumat et al, 1996] [Lebrun, 1996].

Le minicomposite est le composite unidirectionnel le plus utilisé en laboratoire. Il est constitué d'un fil de fibres continues revêtues d'une matrice. Comme pour le microcomposite, une ou plusieurs interphases peuvent être interposées entre fibre et matrice. Ce composite permet une meilleure approche du comportement global d'un composite multidirectionnel. De plus, des modélisations de son comportement existent dans la littérature [Lissart et al, 1997b] [Lebrun, 1996].

Les micro et minicomposites constituent donc une approche pour créer et développer de nouveaux composites multidirectionnels.

6. Conclusion

Les fibres et les matrices de carbone sont des carbones turbostratiques. Leurs techniques d'élaboration étant différentes, leurs structures (taille des domaines cohérents) et textures (orientation des domaines cohérents) diffèrent fortement selon les conditions d'élaboration. A chacune d'elles correspondent des propriétés physiques et mécaniques propres. Ainsi l'analyse de la structure et de la texture est le seul moyen d'identifier et de différencier les fibres et matrices de carbone. Il est donc indispensable, dans un premier temps, d'effectuer une caractérisation structurale complète des fibres et des matrices choisies pour cette étude, ce qui est l'objet du chapitre II. Les méthodes de caractérisation à haute température étant limitées, il conviendra par la suite de décrire celles utilisées ainsi que les procédures suivies pour l'étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres et matrices de carbone. Les matrices de carbone seront caractérisées par voie indirecte à partir de microcomposites ce qui permet d'utiliser les mêmes méthodes de caractérisation que pour les fibres. Le chapitre III sera ainsi consacré à la description des moyens de caractérisations. Enfin les chapitres IV et V seront consacrés aux résultats expérimentaux et aux relations propriétés/structure respectivement pour les propriétés physiques (électriques et thermiques) et pour les propriétés mécaniques.

Chapitre II

Matériaux (élaboration/structure)

1. Introduction

La synthèse bibliographique a démontré l'importance de la structure et de la texture des fibres et des matrices de carbone. En effet, elles seules permettent à la fois d'identifier les matériaux mais aussi de comprendre leurs propriétés physiques et mécaniques. Il est donc primordial de présenter les fibres et matrices étudiées à travers leur caractérisation structurale, ce qui fait l'objet du présent chapitre.

Ainsi, dans un premier temps, les méthodes d'analyse des matériaux seront décrites. Par la suite, les différentes fibres analysées seront présentées à l'aide de leurs précurseurs, des données fournisseurs, et par les analyses structurales avant et après traitements thermiques à 1600°C et 2200°C. Ces traitements thermiques permettront d'observer l'évolution des paramètres de structure (L_a , L_c et d_{002}) et de texture (Z ou $I(\phi)$). Quatre fibres seront étudiées, une fibre ex-cellulose, une fibre ex-PAN, et deux fibres ex-brai, l'une isotrope et l'autre anisotrope. Enfin dans une dernière partie, les conditions d'élaboration des matrices seront données ainsi que le résultat des caractérisations structurales et texturales avant et après traitements thermiques comme pour les fibres de carbone. Ces matrices sont au nombre de trois, deux d'entre elles ont été élaborées au laboratoire et la troisième à Snecma Moteurs Le Haillan.

2. Méthodes d'analyse des matériaux (fibres et/ou matrices)

2.1. Microscopie optique en lumière polarisée (matrices)

Cette technique est employée pour déterminer l'anisotropie des pyrocarbones étudiés en mesurant l'angle d'extinction A_e formé par l'analyseur et le polariseur au moment de l'extinction de la croix de Malte (§I.4.3.). L'angle ainsi mesuré est l'une des principales caractéristiques permettant de différencier les pyrocarbones. Cette technique permet, en outre, d'observer la texture de croissance des dépôts (§I.4.3.).

2.2. Microscopie électronique à Balayage (MEB) (fibres et matrices)

Cette technique permet d'observer la surface latérale des fibres ainsi que leurs faciès de rupture après traction à température ambiante. En outre, un logiciel d'analyse d'image des micrographies permet la détermination de la section exacte d'une fibre et donc, une comparaison avec la mesure par diffraction laser. Pour les fibres et matrices cette technique

permet aussi d'observer la texture et la structure à l'échelle de plusieurs centaines de nanomètres.

2.3. Diffraction des rayons X (fibres et matrices)

L'organisation structurale et la texture des fibres et des pyrocarbones ont été déterminées par diffraction des rayons X sur un diffractomètre de géométrie $\theta/2\theta$.

Analyse de la structure: Les fibres de carbone ont été broyées (15 min. dans un broyeur à billes en alliage Fe-Cr) afin de s'affranchir des effets de texture sans modifier la structure du carbone [Fillion, 2000]. En effet certaines positions des domaines qui diffractent les rayons X sont privilégiées et dépendent de l'orientation des fibres par rapport au faisceau incident. De plus l'ajout d'un étalon interne est plus aisé dans une poudre.

Les pyrocarbones n'étant pas disponibles en suffisamment grande quantité pour effectuer un broyage, l'analyse s'effectue sur un fil densifié de fibres XN05 de réponse négligeable en diffraction des rayons X. L'introduction d'un étalon interne (Si) est effectuée par dépôt en surface d'une solution dont le solvant est évaporé.

Les paramètres position et largeur à mi-hauteur des raies de diffraction sont obtenus après ajustement des pics par des fonctions mathématiques Split-Pearson VII, fonctions les mieux adaptées.

Les distances interréticulaires sont calculées à partir de l'angle de diffraction par la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (1)$$

λ : longueur d'onde de la radiation $K_{\alpha 1} = 154,056 \text{ pm}$ n : nombre d'ordres
 d : distance interréticulaire de la famille de plans qui diffractent θ : angle de diffraction

Pour obtenir des mesures plus précises la position des raies de diffraction est recalée à l'aide d'un étalon interne de silicium qui est mélangé au matériau étudié [Fillion, 2000].

Les longueurs de cohérence sont calculées à l'aide de la loi de Scherrer :

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\Gamma \cdot \cos(2\theta)} \quad (2)$$

k : constante égale à 1,84 ou 0,89 suivant la raie analysée (respectivement hk ou $00l$)
 Γ : largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction due à l'effet de taille
 λ : longueur d'onde de la radiation $K_{\alpha 1}(\text{Cu}) = 154,056 \text{ pm}$
 θ : angle de diffraction

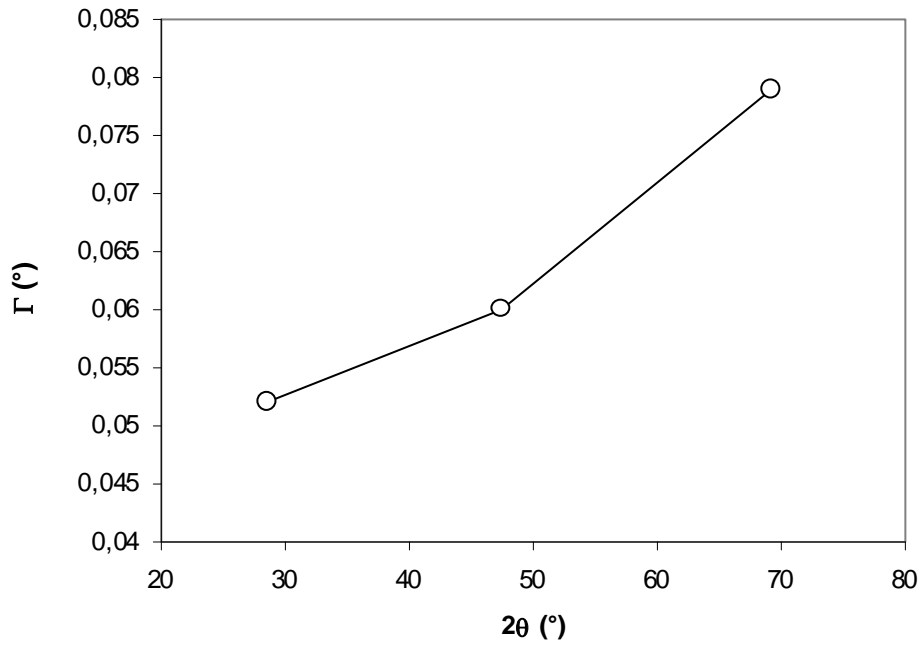


Figure. II.1: Fonction d'appareil déterminée à partir d'une poudre de silicium [Fillion, 2000]

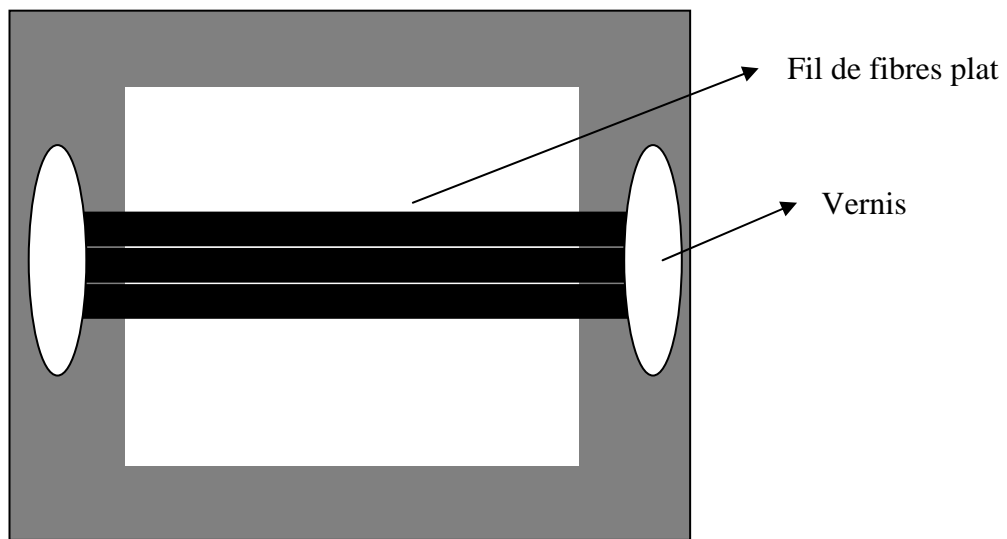


Figure. II.2: Montage pour la détermination de la texture en Rayons X

Pour calculer Γ , il est nécessaire de connaître la fonction d'appareil, c'est à dire la largeur des raies de diffraction due uniquement aux effets intrinsèques de l'appareillage (largeur du faisceau des rayons X, géométrie). C'est le silicium qui est utilisé pour déterminer la fonction d'appareil Γ_{Si} , obtenue à partir des largeurs à mi-hauteur de ses raies de diffraction (figure II.1). Γ est alors calculée à partir de la largeur à mi-hauteur mesurée Γ_{meas} :

$$\Gamma = \sqrt{(\Gamma_{meas}^2 - \Gamma_{Si}^2)} \quad (3)$$

Analyse de la texture : Cette analyse est réalisée suivant le principe décrit dans le paragraphe §I.3.3.1. L'étude texturale des fibres de carbone s'effectue à l'aide de fils tendus sur un cadre et collés à l'aide d'un vernis à ongle suffisamment visqueux pour ne pas diffuser sur le fil (figure II.2). L'analyse texturale des pyrocarbones s'effectue de la même manière après avoir effectué le dépôt sur un fil de fibres XN05 dont la réponse est négligeable aux rayons X. Cette dernière ne permet pas d'avoir des résultats quantitatifs précis (le dépôt entre ou sur les fibres ne réagit pas de la même manière aux rayons X), mais permet une comparaison aisée entre les différents pyrocarbones. L'orientation préférentielle du dépôt par rapport à l'axe de la fibre est alors représentée par la distribution $I(\phi)$ de l'intensité de diffraction de la raie 002 en fonction de l'angle ϕ (figure I.22). La largeur à mi-hauteur de cette distribution est appelée paramètre d'orientation $Z(^{\circ})$ et permet de décrire la texture suivant l'axe de la fibre ou de la surface du dépôt pour les pyrocarbones.

2.4. Microspectroscopie RAMAN (fibres et matrices)

Cette méthode d'analyse spectroscopique permet d'enregistrer des spectres caractéristiques de zones d'environ $1\mu\text{m}^2$ grâce à une focalisation du laser à l'aide d'un objectif de microscope. Elle permet donc une analyse locale de tout type de carbone. Les acquisitions sont effectuées entre 800 et 2000 cm^{-1} . Dans le monocristal de graphite seul le mode de vibration E_{2g} ($\sim 1580\text{cm}^{-1}$) est actif en spectroscopie Raman et correspond à la vibration des atomes de carbone dans le plan basal. Pour les carbones turbostratiques les règles de sélection sont rompues et un autre mode vibrationnel alloué au désordre de structure est actif (A_{1g} $\sim 1360\text{cm}^{-1}$). Il existe aussi, un mode plus faible à la fréquence 1620-1624 cm^{-1} qui est un épaulement du pic à 1580 cm^{-1} et, qui comme le pic à 1360 cm^{-1} , est attribué à une forme désordonnée du carbone. Les échantillons ont été analysés avec le faisceau orienté perpendiculairement à la surface de dépôt sans préparation préalable. Pour la longueur d'onde

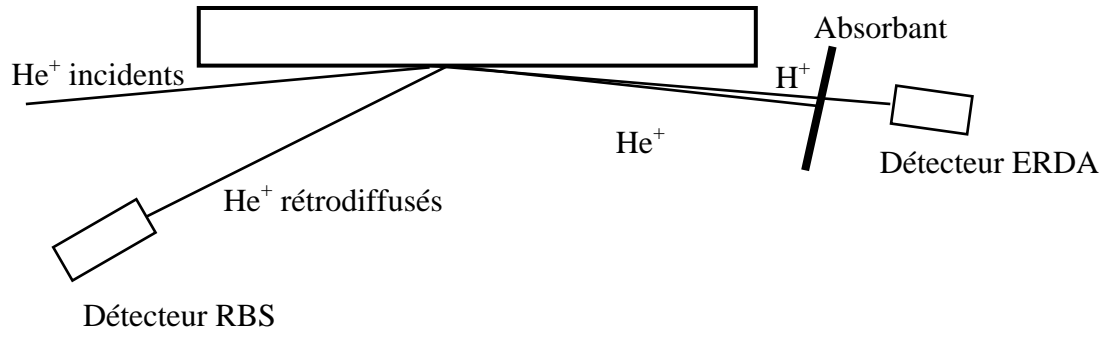


Figure. II.3: Schéma de principe de la technique ERDA.

du laser utilisé (514,5nm) la profondeur de pénétration est de 100nm. Les caractéristiques spectrales (fréquence ν , largeur à mi-hauteur et intensité I) ont été calculées en supposant les pics de forme Lorentzienne. Ces données ne peuvent bien sûr être obtenues précisément que pour des carbones relativement bien graphitisés car dans le cas contraire, la largeur des bandes masque totalement ou partiellement les bandes supplémentaires provoquées par les imperfections structurales et empêche une bonne simulation. D'une manière générale l'organisation structurale des carbones se traduit par une diminution de ν_{E2g} jusqu'à la valeur limite obtenue pour le graphite ($1581,1\text{cm}^{-1}$ pour le HOPG, forme cristalline la plus proche du monocristal de graphite) et une diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande E_{2g} (FWHM_{E2g}) et du rapport d'intensités I_{A1g}/I_{E2g} .

2.5. Analyse du taux d'hydrogène par ERDA (matrices)

Il s'agit d'une technique d'analyse nucléaire (ERDA : Elastic Recoil Detection Analysis) nécessitant un accélérateur de particules. Ces essais ont été réalisés au C.E.N.B.G. (Centre d'Etude Nucléaire de Bordeaux Gradignan).

Principe (figure II.3) : Lors de l'interaction entre une particule de haute énergie (He^+ ici) et le noyau d'un atome au repos, les trajectoires des particules après le choc sont définies par les lois de la collision élastique. Lors de l'analyse ERDA, l'intérêt se porte sur l'atome cible (l'hydrogène de masse plus faible que les ions incidents), qui est diffusé vers l'avant est analysé. Si de plus la surface de la cible est orientée de telle façon que le faisceau initial la frappe selon une incidence rasante (faisceau de forme elliptique 3×6 mm), une partie des atomes d'hydrogène auront suffisamment d'énergie pour en ressortir, et être détectés. Un absorbant est placé devant le détecteur pour arrêter les ions hélium diffusés vers l'avant et ne laisser passer que les atomes d'hydrogène éjectés de l'échantillon. Un spectre en énergie pour les atomes d'hydrogène est alors obtenu et va directement traduire la concentration atomique de l'élément en fonction de la profondeur du matériau analysée. Le pourcentage atomique d'hydrogène contenu dans le dépôt peut être ainsi déterminé. La profondeur maximale analysée est d'environ 400 nm.

Pour réaliser cette étude, les dépôts de pyrocarbone ont été effectués sur des plaquettes de graphite polies de dimensions $14 \times 7 \times 2$ mm³ (L×l×H).

3. Fibres de carbone étudiées

3.1. Description

3.1.1. Fibre ex-cellulose

Cette fibre a été fournie par Snecma Moteurs. Elle se présente sous forme de tissu référencé "TC2". Lors de l'élaboration, la pyrolyse a été effectuée à 1200°C pendant quelques minutes. Ce tissu est composé de fils cylindriques de 2000 fibres légèrement torsadés (quelques dizaines de tours par mètres). Des fils sont extraits du tissu dans le sens chaîne, et ont un titre de 103 tex (mesuré). Par la suite, les fils sont désensimés, des monofilaments peuvent ainsi être extraits sans peine. Cette fibre est référencée FC2 dans cette étude.

3.1.2. Fibre ex-PAN

La fibre choisie est une fibre commerciale ZOLTEK. Son identification est PX33TW0048-N11. La fibre a subi une pyrolyse autour de 1350°C pendant quelques minutes. Elle se présente sous la forme d'un fil continu plat de 48000 fibres ensimées sans torsion dont le titre est de 3500 tex (donnée fournisseur). La fibre a, lors de son élaboration, subi un traitement de surface. L'ensimage est facilement éliminé par une immersion dans l'eau chaude et des monofilaments peuvent ainsi être facilement extraits. Cette fibre est désignée sous le terme PANEX 33.

3.1.3. Fibres ex-brai

Fibre ex-brai anisotrope : La fibre choisie est la fibre Thornel P100 de Union Carbide (aujourd'hui AMOCO Performance Products) qui a été très largement étudiée par ailleurs [Huang et al, 1994 et 1995], [Villeneuve, 1991], [Endo, 1988]. Cette fibre a subi un traitement thermique à haute température (graphitisation). Elle se présente sous forme d'un fil continu plat de 2000 fibres ensimées sans torsion dont le titre est de 315 tex (mesuré). L'ensimage est éliminé par traitement à 600°C sous air pendant quelques minutes. Cette fibre est désignée sous le terme P100.

Fibre ex-Brai isotrope : Cette fibre est produite par Nippon Graphite Fiber, son titre est de 410 tex (donnée fournisseur). Lors de l'élaboration, la carbonisation a été effectuée aux alentours de 1800°C pendant quelques minutes. Elle se présente sous la forme d'un fil continu

plat

de

3000

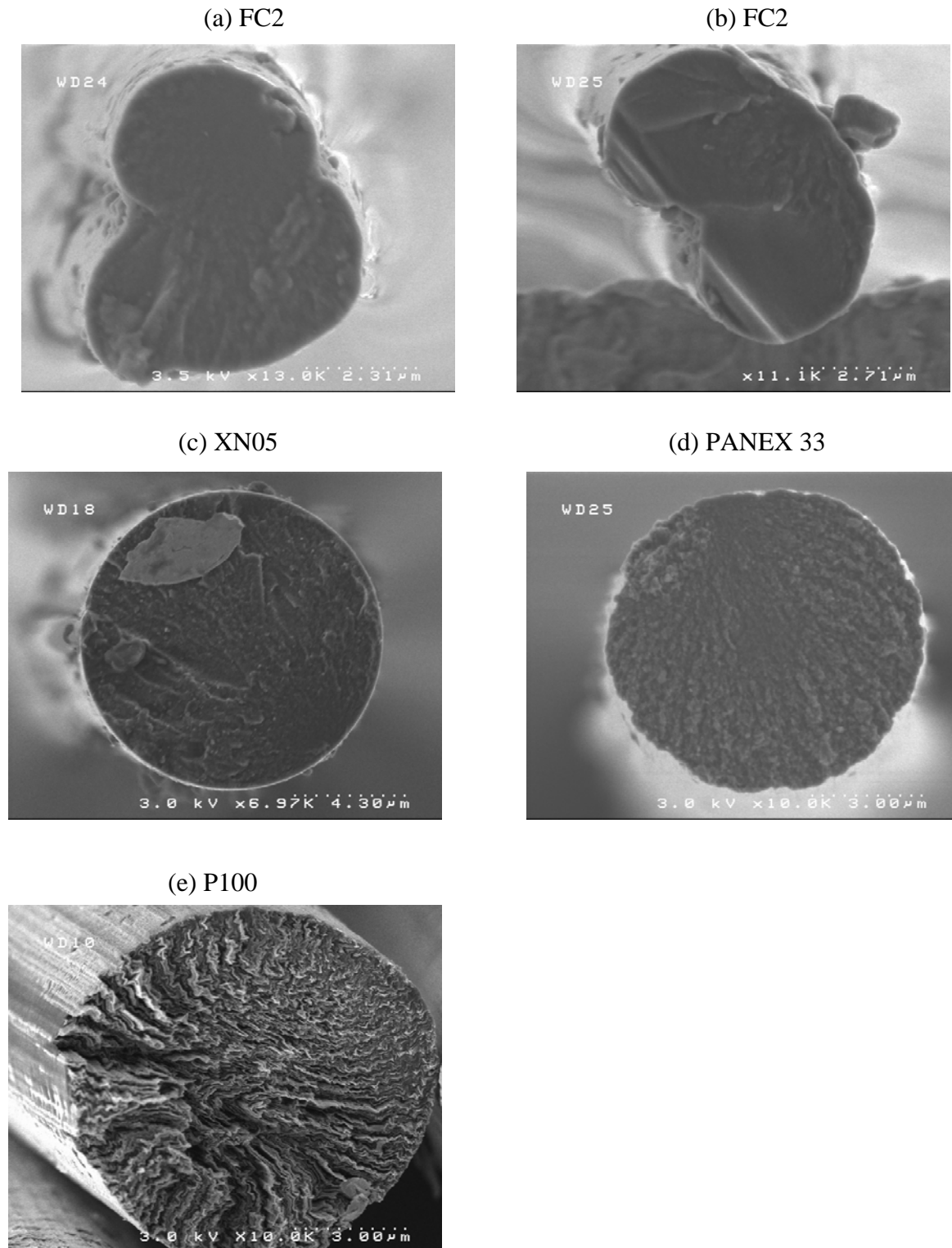


Figure. II.4: Section transverse des différentes fibres étudiées. (a) fibre ARTA 13 faciès en forme de trèfle, (b) fibre ARTA 13 faciès en forme de haricot, (c) fibre XN05, (d) fibre PANEX 33, (e) Fibre P100

fibres ensimées sans torsion. L'ensimage est éliminé par traitement à 400°C pendant quelques minutes. Cette fibre est désignée dans cette étude par l'appellation XN05.

3.1.4. Bilan des caractéristiques fournies par les fabricants

Les propriétés données par les fournisseurs sont regroupées au tableau II.1.

Propriétés	FC2	PANEX 33	P100	XN05
Module d'Young longitudinal (GPa)	~ 30	~ 235	~ 690	54
Contrainte à rupture en MPa (Lo=25mm)	~ 1200 *	3100	2100	1180
Densité	1,5 - 1,9	1,79 - 1,85	2,15	1,65
Diamètre moyen (µm)	~ 6,5	~ 7	~ 11	~ 10
Titre (tex)	103	3500	315	410
Ensimage	oui	oui	oui	oui
Traitement de surface	non	oui	?	?

* Lo = 10 mm

Tableau II.1 : Données fournisseurs des caractéristiques des fibres de carbone

3.2. Caractérisation des fibres brutes

3.2.1. Observation microscopique de coupes transversales.

Des coupes transversales de toutes les fibres ont été observées au microscope électronique à balayage et sont regroupées à la figure II.4. Toutes les fibres présentent une texture transverse isotrope à l'exception de la fibre P100 qui possède une texture transverse de type "Flat-Layer" (§I.3.3.3 figure I.26). Seule la fibre P100 présente un état d'organisation très avancé.

3.2.2. Analyse par diffraction des rayons X.

Les informations contenues dans les spectres de diffraction des fibres FC2, XN05 et PANEX 33 (exemple présenté à la figure II.5) ne sont exploitables que pour la raie 002 car le carbone est peu organisé. La longueur des domaines cohérents (L_a) ne peut donc pas être déterminée au contraire de leur épaisseur L_c et de la distance interréticulaire d_{002} . Par contre, pour la fibre P100, l'information apportée par les bandes hk est exploitable puisque cette fibre possède un état d'organisation avancé (fibre graphitisable). L_a peut donc être déterminée pour cette fibre. Afin de calculer la porosité (définie §I.2.3.1.) pour chacune des fibres, la densité a

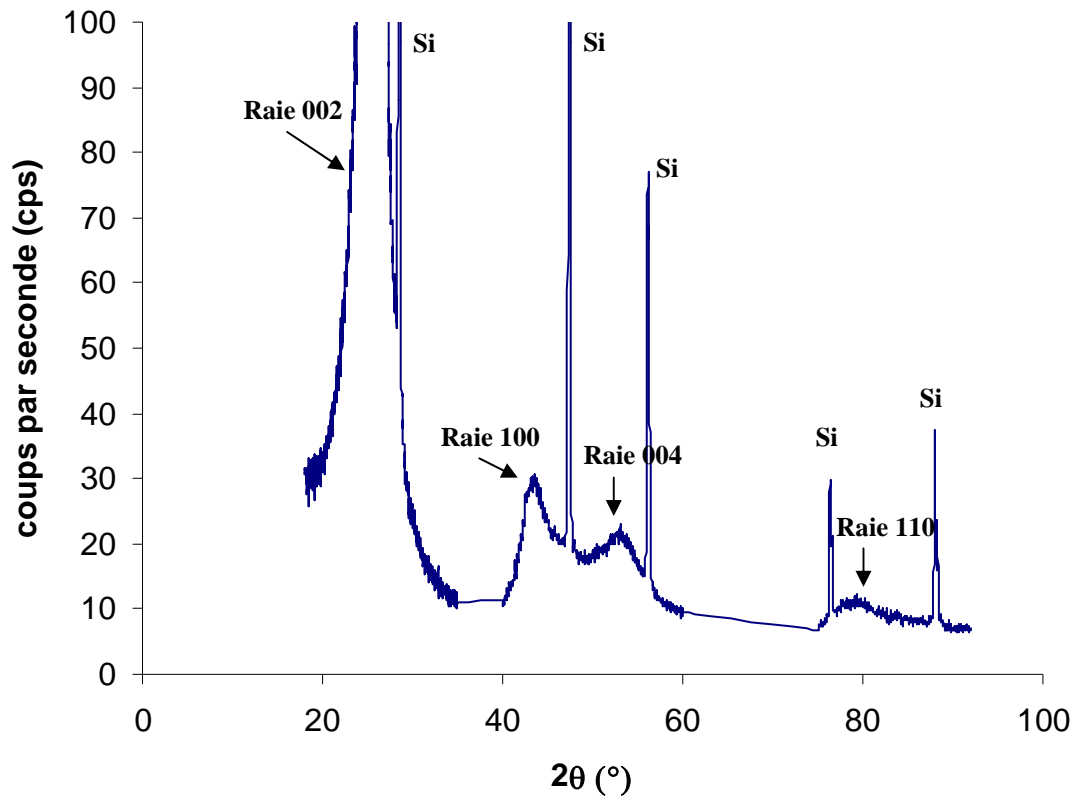


Figure. II.5: Diffractogramme RX pour la fibre PANEX 33 traitée à 2200°C (étalon interne: Si = Silicium)

été déterminée par **pycnométrie à hélium**. Enfin les spectres de diffraction azimutale ont permis de déterminer la largeur à mi hauteur (Z) de la distribution $I(\phi)$ (§I.3.3.1.) pour toutes les fibres exceptée la fibre FC2. En effet cette fibre se présente sous forme de fils torsadés cylindriques et ne se prête donc pas à la technique qui nécessite des fils plats sans torsion. De plus la réponse de cette fibre aux Rayons X est extrêmement faible et difficile à extraire du bruit de fond.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.2.

	d_{002} (pm)	L_c (nm)	L_a (nm)	Z (°)	Densité (g/cm ³)	V_p (%) *
FC2	371,0	1	-	-	1,99	2,8
PANEX 33	349,0	1,9	-	24,3	1,76	19,1
XN05	349,0	1,8	-	30	1,61	26
P100	338,8	10,6	26	6,4	2,15	4,1

* porosité non accessible par pycnométrie à hélium.

Tableaux II.2 : Paramètres de structure mesurés par DRX et pycnométrie à l'hélium.

La fibre P100 est la seule fibre dont l'organisation structurale est élevée (empilement de 31 plans de graphène selon l'axe c). La fibre XN05 étant donné sa température d'élaboration, peut être considérée comme une fibre quasi-isotrope de par le mauvais alignement des domaines cohérents par rapport à l'axe de la fibre de ses domaines cohérents. La fibre PANEX 33 est une fibre à l'organisation moyenne qui possède une organisation préférentielle de ses domaines cohérents suivant l'axe de la fibre. Enfin la fibre FC2 est une fibre assez particulière, en effet la mesure de la masse volumique peut prêter à confusion puisque la valeur obtenue est proche de celle des fibres bien organisées. Ceci est dû à la présence de porosité ouverte accessible par la technique de mesure (atomes d'hélium de très faible taille). Cette hypothèse a été confirmée par une analyse de surface spécifique au BET (surface en m² par gramme de matière) qui fournit des valeurs presque mille fois plus fortes que pour les autres fibres (100 à 300 m²/g contre 0,4 à 0,6 m²/g pour les autres fibres). Cette fibre est nanoporeuse et très mal organisée et peut être considérée comme isotrope.

3.2.3. Etude par microspectroscopie RAMAN

Les spectres obtenus pour les fibres sont regroupés à la figure II.6. Seule la fibre P100 possède un degré d'organisation du réseau cristallin important caractérisé par un rapport

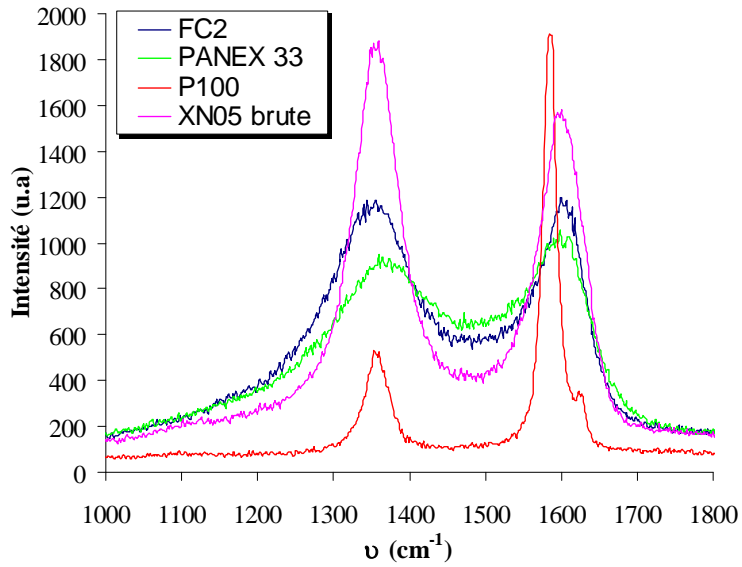


Figure. II.6: Spectres RAMAN des différentes fibres.

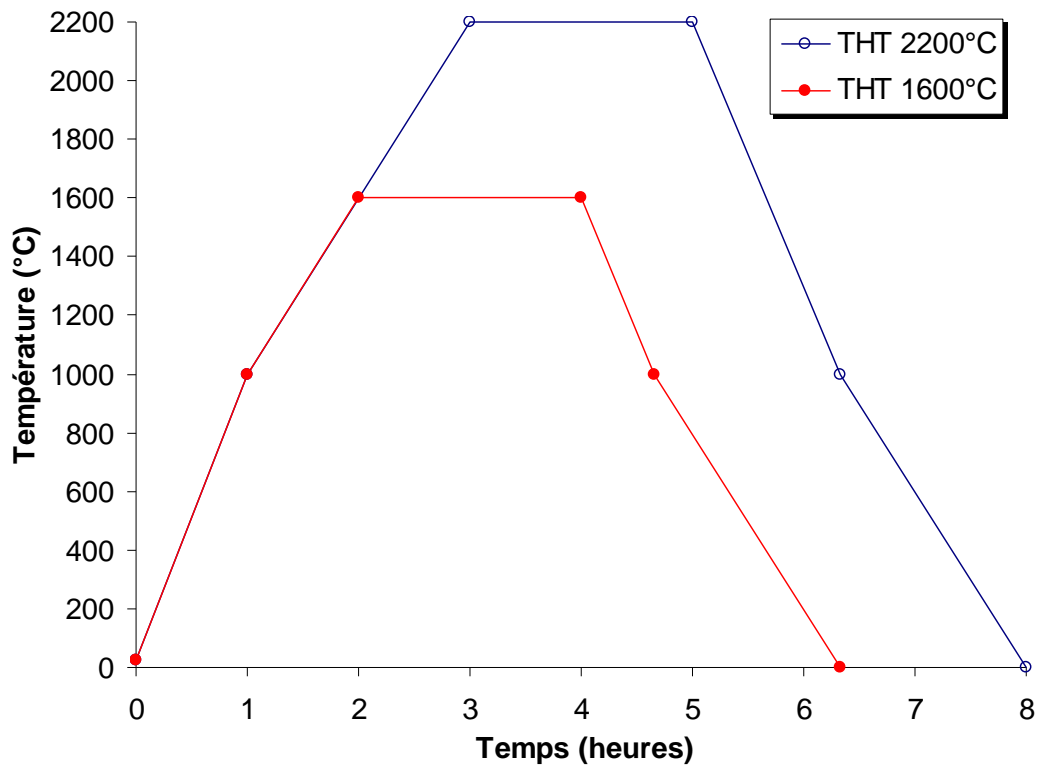


Figure. II.7: Cycles des traitements thermiques à 1600°C et 2200°C.

$R=I_{A1g}/I_{E2g}$ faible ($\ll 1$), ν_{E2g} (1584 cm^{-1}) proche de ν_{E2g} HOPG (1581 cm^{-1}) et FWHM_{E2g} faible. Les fibres FC2 et XN05 ont des pics larges et un rapport R voisin ou supérieur à 1 ce qui est caractéristique d'un carbone turbostratique peu organisé (grande dispersion structurale). Enfin la fibre PANEX 33 présente des pics larges et un rapport $R < 1$ qui caractérise une organisation du réseau cristallin légèrement supérieure. Pour ces trois dernières fibres une déconvolution est rendue très difficile par le nombre de pics masqués ce qui ne permet pas d'obtenir des informations quantitatives sur la structure et la texture.

3.3. Influence des traitements à haute température (THT)

Deux traitements thermiques (THT) à 1600°C et 2200°C ont été effectués sur les fibres afin d'en examiner l'influence sur les propriétés physiques et mécaniques. La procédure suivie pour ces traitements est présentée à la figure II.7. La fibre XNO5 n'a été traitée qu'à 2200°C puisque sa température d'élaboration est supérieure à 1600°C , quant à la fibre P100, elle n'a subi aucun traitement pour la même raison (température d'élaboration supérieure à 2200°C).

Observation au microscope électronique à balayage : Les traitements thermiques ne modifient pas l'aspect des sections transverses des fibres XN05, FC2 et PANEX 33. Ces fibres ne sont donc pas graphitisables. D'autre part la fibre PANEX 33, après le traitement thermique à 2200°C , ne possède pas, à l'échelle observée (quelques centaines de nm), une structure mieux définie en surface qu'au cœur contrairement à certaines fibres ex-PAN traitées à haute température [Guigon et al, 1984] [Johnson, 1987]. La fibre reste donc globalement isotrope dans le sens transverse.

Analyse de la structure : Les résultats de la mesure des densités et de l'analyse en diffraction des rayons X sont regroupés au tableau II.3.

Les fibres FC2 et XNO5 ne montrent aucune amélioration de leur structure après THT. Ceci les classe parmi les fibres non graphitisables. La fibre FC2 voit sa densité baisser après un THT ce qui s'explique par la fermeture d'une partie de sa porosité ouverte qui a été confirmée par la baisse de sa surface spécifique après THT. Après THT à 2200°C la porosité estimée (sans doute sous estimée) est très importante ce qui confirme le caractère très poreux de cette fibre. La fibre PANEX 33 peut être classée, comme les autres fibres ex-PAN, comme non graphitisable, mais les traitements thermiques provoquent une légère amélioration de sa

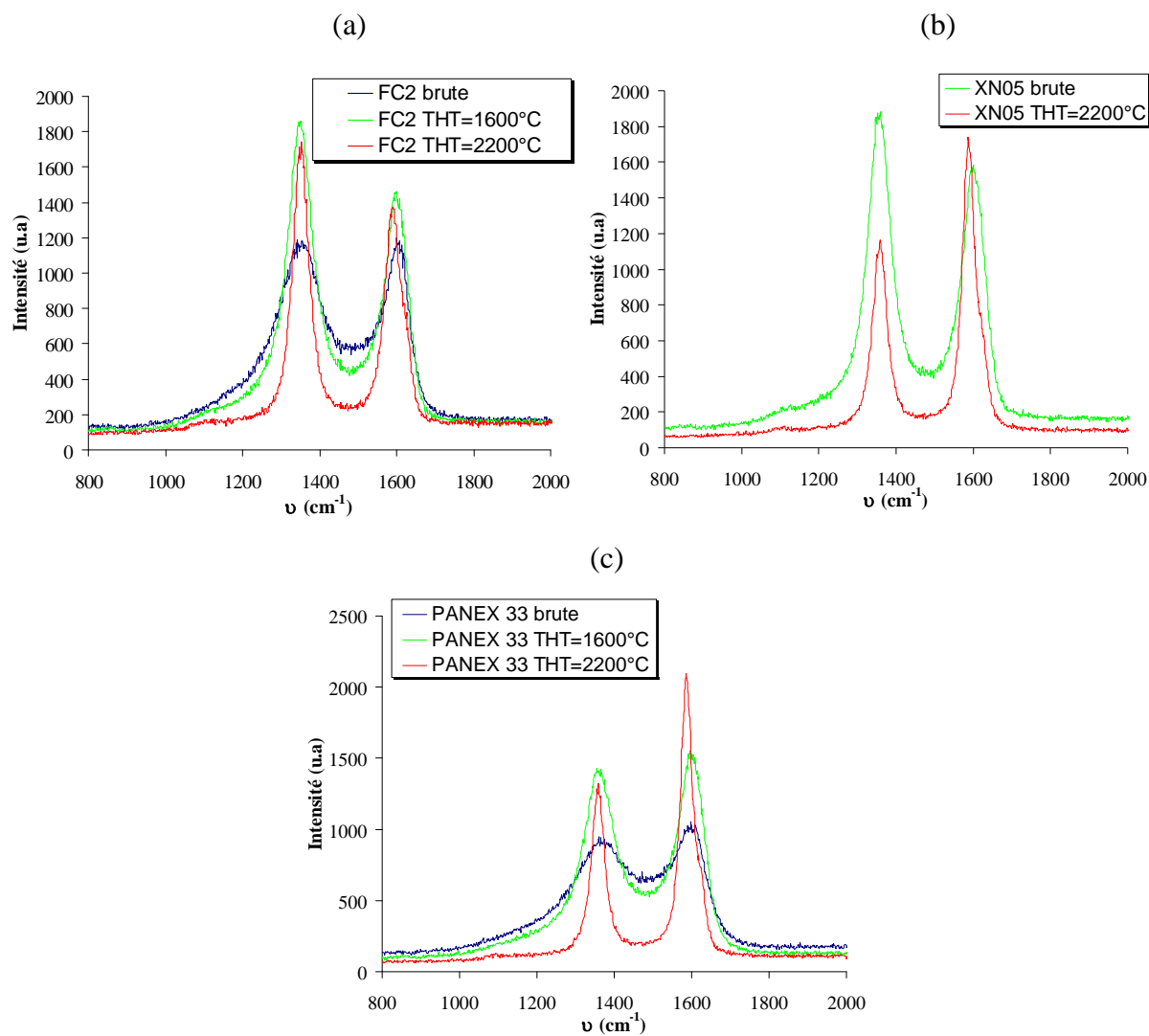


Figure. II.8: Influence des THT sur les spectres RAMAN des fibres (a) FC2, (b) XN05, (c) PANEX 33.

structure (L_c augmente) et de sa texture (Z diminue). D'autre part la porosité diminue nettement après un THT à 2200°C. Il n'y a cependant pas apparition d'ordre tridimensionnel comme c'est le cas pour la fibre P100.

		d_{002} (pm)	L_c (nm)	Z (°)	Densité	V_p (%) *
FC2	Brute	371	1	N.D	1,99	2,8
	THT 1600°C	368	1,1	N.D	1,59	23
	THT 2200°C	356	1,4	N.D	1,37	35,8
PANEX 33	Brute	349	1,9	24,5	1,75	18,9
	THT 1600°C	345	2,4	23	1,77	18,7
	THT 2200°C	343	4,2	19	1,96	11,5
XN05	Brute	349	1,8	30	1,61	26,0
	THT 2200°C	345	3,5	30	1,63	25,7

N.D : Non déterminée

* porosité non accessible par pycnométrie à hélium.

Tableau II.3 : Evolution des paramètres de structure après THT

Les spectres RAMAN (figure II.8) confirment en grande partie ces observations. L'influence des THT sur la fibre FC2 se répercute uniquement sur la largeur des pics et sur la fréquence $\nu_{E_{2g}}$ qui diminue (caractéristique d'une moins grande dispersion structurale) cependant le rapport R évolue très peu et reste supérieur à 1 ce qui est caractéristique d'un carbone très mal organisé. Les fibres XN05 et PANEX 33 présentent le même comportement à savoir un affinage des pics et une diminution du rapport R , ce qui démontre une augmentation de l'organisation structurale dans le sens des plans (à savoir une augmentation de L_a). Ceci peut paraître surprenant, mais, malgré tout, les écarts observés en rayons X au point de vue de la structure (d_{002} et L_c) restent faibles entre ces deux fibres après un traitement thermique à 2200°C. La différence se situe au niveau de la texture, avec un alignement plus prononcé (Z faible) pour la fibre PANEX 33. L'apport de cette technique est ainsi limité dans le cadre de l'étude des fibres de carbone et permet seulement une description qualitative.

3.4. Conclusion

L'analyse détaillée de la structure et texture des fibres a fourni des résultats qui montrent que les fibres PANEX 33, FC2 et XN05 ne sont pas graphitisables contrairement à la fibre P100. La fibre FC2 est une fibre présentant un caractère nanoporeux associé à une forme de

carbone très mal organisé que l'on peut qualifier d'isotrope. La fibre XN05 se rapproche de cette fibre sans avoir le caractère nanoporeux et présente une meilleure organisation structurale qui reste cependant faible et fait d'elle une fibre quasi-isotrope. La fibre PANEX 33 est une fibre pour laquelle un traitement thermique à haute température améliore son organisation (structure et texture). Enfin la fibre P100 est une fibre très organisée (domaines cohérents de grande taille) qui présente un ordre tridimensionnel et un alignement prononcé des couches de graphène suivant l'axe de la fibre ($Z = 6,4^\circ$). On dispose donc d'un lot de fibres issues de précurseurs divers et couvrant une large gamme de structures et textures possibles.

4. Nature des Pyrocarbones

4.1. Introduction

Trois types de matrices ont été élaborées dont deux au laboratoire. Parmi ces deux dernières l'une a été élaborée par I-CVD, l'autre par P-CVD. La troisième matrice a été élaborée Snecma Moteurs par I-CVI. L'étude des matrices a été effectuée principalement par méthode indirecte. Pour ce faire, des microcomposites C/C ont été élaborés pour les 3 matrices afin d'obtenir une fraction volumique de matrice supérieure à 90% dans le but de diminuer l'influence de la fibre. Dans le même but, la fibre choisie est la fibre XN05 pour sa faible organisation structurale et sa section parfaitement circulaire. Pour l'analyse de la structure (RX, RAMAN, MEB) des minicomposites à base de fil de XN05 ont été élaborés avec des dépôts de forte épaisseur ($>10 \mu\text{m}$) toujours pour diminuer l'influence du substrat. Enfin pour les analyses ERDA des plaquettes de graphite polies ont été employées comme supports (§II.2.5.).

4.2. Elaboration

4.2.1. Pyrocarbones élaborés au LCTS

Pyrocarbone I-CVD : Les dépôts ont été réalisés dans le four décrit par Lemaire [Lemaire, 2001]. Les conditions d'infiltration sont les suivantes :

- Température : 950°C
- Précurseur : Propane
- Pression : 2kPa
- Débit : 1,5 l/min

Le temps de séjour ou de résidence (t_R) est un paramètre couramment utilisé pour expliquer les processus mis en jeu. On le définit par :

$$t_R = \frac{V}{d} \cdot \frac{T_{amb}}{T_{amb} + T} \cdot \frac{P}{P_{atm}} \quad (4)$$

V = volume utile du four (zone chaude)
 d = débit des gaz
 P = pression dans le four

P_{atm} = pression atmosphérique
 T_{amb} = température ambiante

Ici aux conditions d'infiltration correspond un temps de séjour $t_s = 0,83s$. Ce four étant d'une taille relativement grande, il a permis de réaliser des échantillons de grande longueur (~ 9cm) avec un dépôt homogène. La vitesse de dépôt est extrêmement faible (0,1µm/h) ce qui nécessite des durées d'élaboration supérieures à 100 heures.

Pyrocarbone P-CVD : Les dépôts ont été réalisés dans le four décrit par Fillion [Fillion, 200]. Les conditions d'infiltration sont les suivantes :

- Température : 950°C
- Précurseur : Propane
- Pression : 3kPa
- durée d'ouverture de la vanne d'admission : $t_a = 0,1$ s
- temps de séjour du gaz : $t_s = 5$ s
- durée d'ouverture de la vanne de sortie du réacteur : $t_v = 0,6$ s
- temps nécessaire entre la fermeture complète de la vanne de sortie et une nouvelle admission de gaz : $t_{pa} = 0,3$ s

Ce four étant de petite taille les échantillons ne possèdent un dépôt homogène que sur ~ 25 mm. La vitesse de dépôt est largement supérieure à celle de la technique I-CVD puisqu'elle est de l'ordre de 1,5 µm/h.

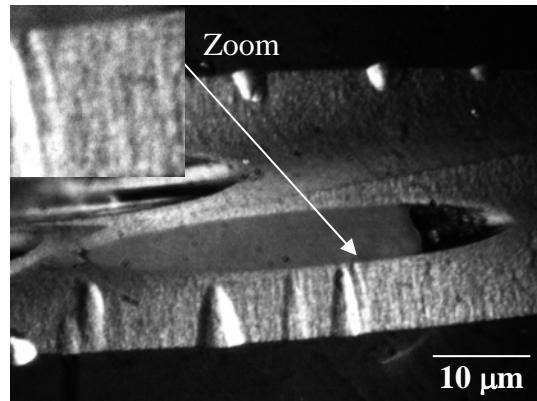
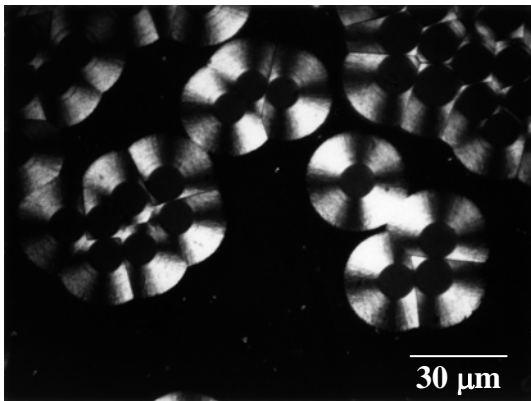
4.2.2. Pyrocarbone I-CVI SNECMA

Les deux matrices précédentes ont été élaborées selon la technique CVD, or dans un composite la matrice est déposée dans des conditions d'infiltration (CVI). Afin de reproduire ce type de matrice, les micro et minicomposites ont été disposés à l'intérieur d'une préforme creuse qui a été fermée avant la mise en place dans un four industriel selon le procédé I-CVI. Le problème rencontré était la reproductibilité des conditions d'élaboration. En effet, une seule élaboration (la première, qui était un essai) a permis d'obtenir une matrice représentative de celles obtenues dans les composites industriels. C'est pourquoi il n'a pas été possible d'obtenir des dépôts sur des plaquettes de graphite polies. La fibre utilisée pour le dépôt réussi est la fibre FC2. Les dépôts obtenus conduisent alors à des microcomposites de fraction volumique de matrice > 95% (dépôt ~ 13µm).

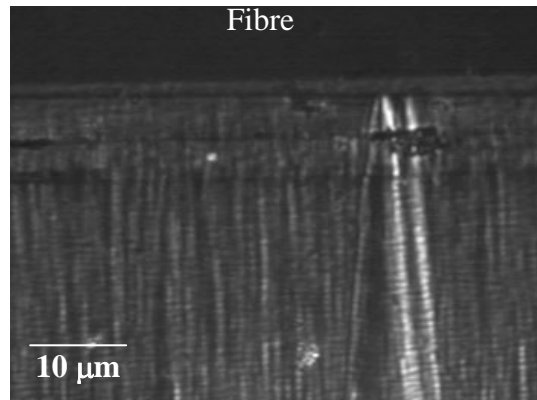
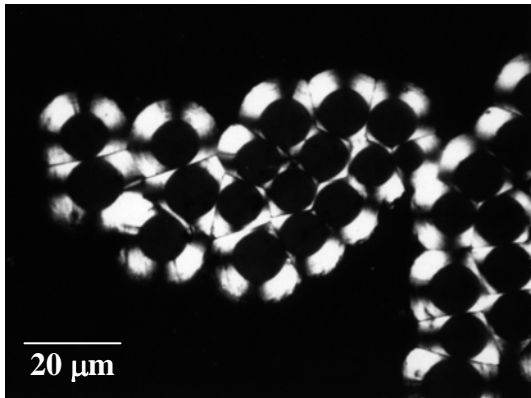
Coupes transverses

Coupes longitudinales

(a) PyC CVD



(b) PyC P-CVD



(c) PyC I-CVI

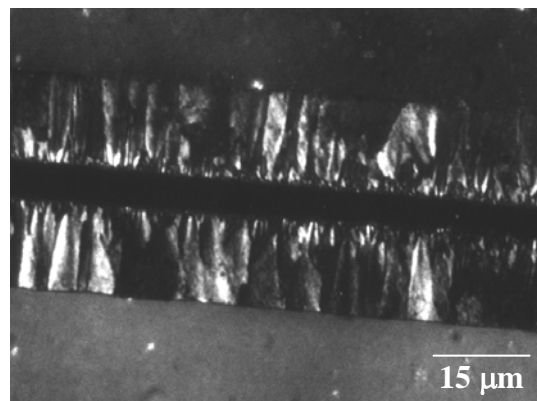
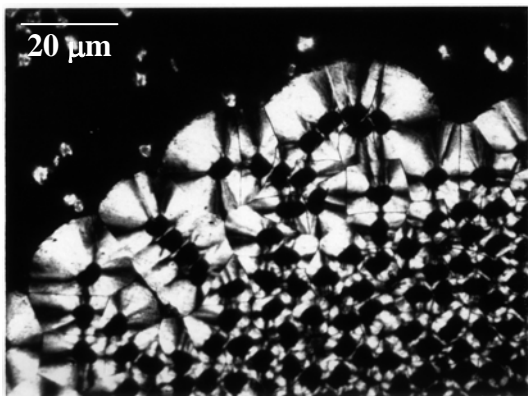


Figure. II.9: Sections polies longitudinales et transverses pour des micro/minicomposites densifier par des pyrocarbones (a) pyrocarbone élaboré par CVD, (b) pyrocarbone élaboré par P-CVD et (c) pyrocarbone déposé par I-CVI par Snecma Moteurs

4.3. Caractérisation des pyrocarbones bruts d'infiltration

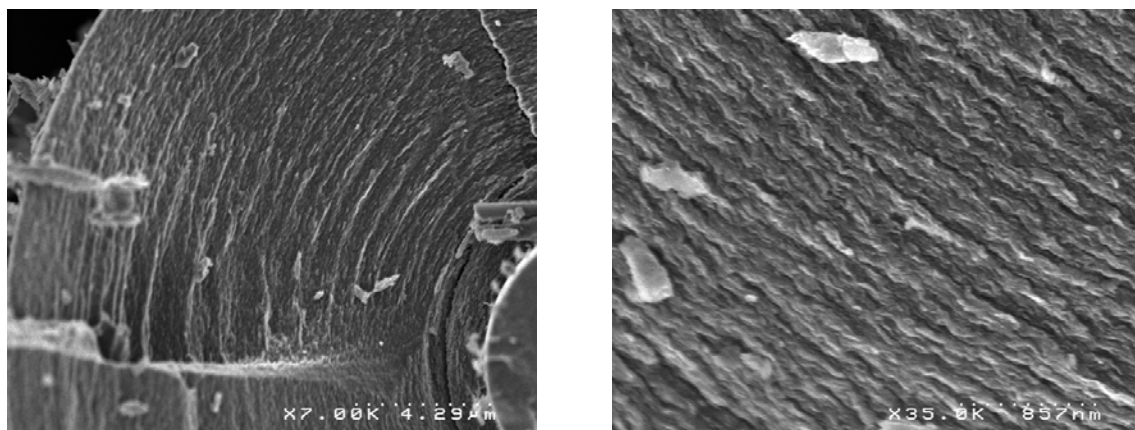
4.3.1 Observation microscopique

Microscopie en lumière polarisée : Des photos de coupes longitudinales et transversales de minicomposites sont regroupées à la figure II.9.

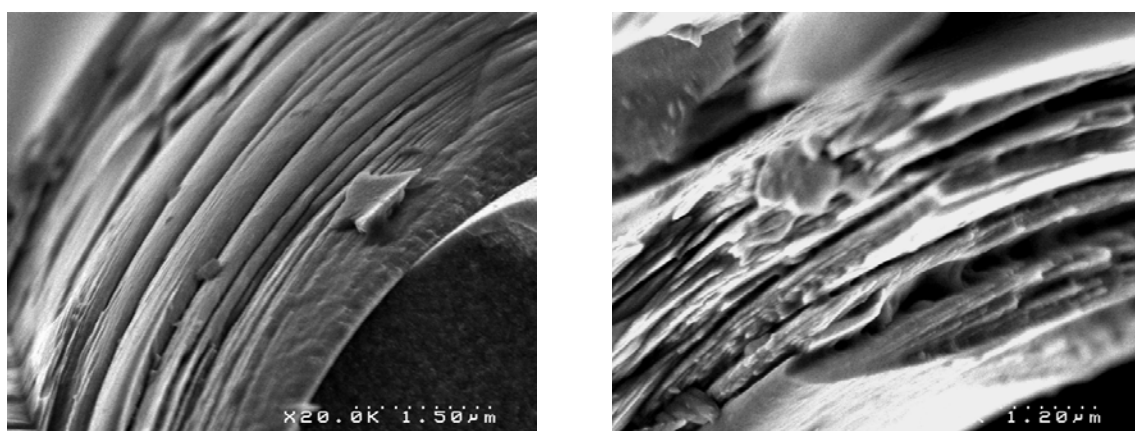
L'observation des coupes transversales permet de classer les trois types de matrice par degré d'anisotropie (Ae). Les pyrocarbones déposés par P-CVD et I-CVI ont des angles d'extinction (Ae) de 23°, leur anisotropie est donc très forte (en pratique l'angle maximum mesuré est de 24°) et est généralement associée à la texture de pyrocarbone dite Laminaire Rugueux (LR). Le pyrocarbone obtenu par I-CVI (figure II.9c) possède bien un angle d'extinction élevé et la texture d'un pyrocarbone laminaire rugueux (§I.4.3.). Par contre le pyrocarbone déposé par P-CVD (figure II.9b) ne présente pas la croix de Malte caractéristique du laminaire rugueux (branches de la croix de Malte irrégulières et mal définies) mais celle obtenue typiquement pour le pyrocarbone laminaire lisse (branches de la croix de Malte bien définie), et ceci malgré sa forte anisotropie. Enfin le pyrocarbone déposé par CVD (figure II.9a) possède un angle d'extinction de 12°, ce qui le classe parmi les dépôts d'anisotropie moyenne. Il présente la texture optique du laminaire lisse (LL) qui est observée habituellement pour cette valeur d'angle d'extinction. L'observation montre en outre que ce dépôt est beaucoup moins contrasté que ne le sont les deux pyrocarbones précédents, ce qui est typique d'une anisotropie moins importante.

L'observation des coupes longitudinales permet d'identifier la texture de croissance. Les pyrocarbones élaborés par P-CVD et CVD présentent une texture de cônes de croissance assez proche. En effet ils ont tous les deux quelques grands cônes à forte ouverture. Pour le PyC P-CVD, ils sont associés à de nombreux petits cônes à très faible ouverture qui, au contraire des grands cônes (qui subsistent sur toute l'épaisseur du dépôt), sont régénérés au cours du dépôt (voir figure II.9b). Pour le PyC CVD les grands cônes traversants sont aussi associés à des cônes régénérés, mais à forte ouverture rappelant la forme de "grains" (zoom figure II.9a) . Pour le pyrocarbone élaboré par I-CVI la première partie de dépôt présente une très grande quantité de dépôts de cônes, dont le nombre diminue assez rapidement pour former le dépôt laminaire rugueux proprement dit et dans lequel il y a peu ou pas, a priori, de création de nouveaux cônes (figure II.9c). Les cônes laminaire rugueux sont mononuclés et traversants (se prolongeant sur la totalité de l'épaisseur de dépôt), observation déjà effectuée en MET par Fillion [Fillion, 2000]. C'est le nombre important de ces cônes et le fait qu'il se rencontrent qui limite leur

(a) LL



(b) LL/LR



(c) LR

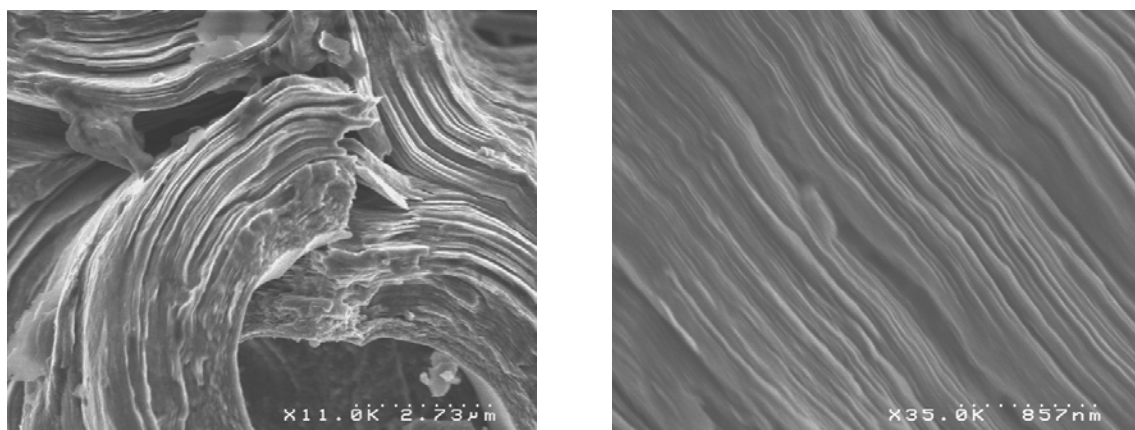


Figure. II.10: Sections de minicomposites observées pour les trois types de pyrocarbones (a) LL, (b) LL/LR, et (c) LR

extension latérale. Ils prennent alors une allure prismatique ou cylindrique ce qui donne l'aspect colonnaire en lumière polarisée d'où le nom "rugueux". Ce phénomène est provoqué par les légères désorientations des cônes, qui, en bordure des branches de la croix de Malte, provoquent des extinctions sélectives. Ceci explique pourquoi l'aspect rugueux n'est pas observé pour le pyrocarbone élaboré par P-CVD (qui ne possède que quelques grands cônes traversant) malgré sa forte anisotropie.

Dans la suite de l'étude le pyrocarbone élaboré par I-CVI sera dénommé Laminaire Rugueux (LR), celui obtenue par CVD Laminaire Lisse (LL). Le pyrocarbone élaboré par P-CVD sera quant à lui nommé "LL/LR" pour caractériser d'une part, l'aspect lisse des croix de Malte (LL), et d'autre part, sa forte anisotropie optique (LR). Ce dernier pyrocarbone pourra être assimilé au pyrocarbone élaboré et décrit par Fillion [Fillion, 2000], même si le précurseur gazeux était différent (toluène).

Microscopie électronique à balayage : Des images de minicomposites sont regroupées à la figure II.10 pour les trois types de pyrocarbone. Les trois types de dépôt présentent un aspect différent. Le pyrocarbone LL (figure II.10a) possède une texture moyennement organisée avec de très nombreuses ondulations. Le pyrocarbone LL/LR possède une structure plus organisée, en forme de domaines continus, et alignés suivant l'axe des fibres. Les domaines observés ne montrent aucune ondulation et semblent constitués d'un assemblage de fines "lamelles" très planes. Enfin le pyrocarbone LR est constitué de deux domaines distincts. Le premier concerne le début du dépôt (~500nm) au voisinage de la fibre pour lequel les domaines sont très ondulés et caractéristiques d'un pyrocarbone peu organisé qui est qualifié de faible anisotropie optique (FAO). Ce domaine correspond à la première partie de texture de cônes observée figure II.9c. Des études antérieures (études internes SNECMA) ont démontré que ce pyrocarbone FAO bien qu'ayant une texture "ondulé" est graphitisable. Par la suite le dépôt s'organise rapidement pour être formé d'un assemblage compact de "lamelles" continues bien alignées suivant l'axe de la fibre mais avec de nombreux "plis" contrairement au pyrocarbone LL/LR. Ainsi l'anisotropie observée en microscopie optique en lumière polarisée pour les pyrocarbones LR et LL/LR est confirmée alors que le pyrocarbone LL possède de nombreuses imperfections provoquant une très forte ondulation de la texture.

4.3.2. Analyse par diffraction des rayons X

Cette analyse a été faite sur des minicomposites avec comme renfort des fils XN05 plats de réponse négligeable en rayons X et des dépôts d'épaisseur supérieure à 10 μ m. L'analyse du pyrocarbone LR, a quant à elle été menée sur des minicomposites à base de fils FC2 possédant également une réponse négligeable en rayons X. Ce dernier pyrocarbone n'a donc pas pu être analysé en texture de par la forme cylindrique et torsadé du fil qui ne permet pas une comparaison avec les deux autres pyrocarbones. Enfin les valeurs de L_a ne sont pas accessibles par cette technique étant donné l'absence de signal exploitable au niveau des bandes hk.

Les densités n'ont pu être mesurées étant donné les très faibles quantités de matière obtenues, les données présentées sont donc extraites d'une étude précédente [Fillion, 2000] sur ces mêmes types de pyrocarbone. Ces données sont présentées à titre indicatif (italiques) dans le tableau II.4 regroupant l'ensemble des mesures.

	d_{002} (pm)	L_c (nm)	Z(°)	Densité	V_p (%)
LL	346,5	3,2	24	<i>1,94</i>	<i>11,5</i>
LL/LR	346,7	2,3	20	<i>2,09</i>	<i>4,6</i>
LR	346,2	5,2	N.D	<i>2,09</i>	<i>4,9</i>

N.D : Non déterminée

Tableaux II.4 : Paramètres de structure mesurés par RX et pycnométrie à l'hélium

Les écarts existant en terme de distances interréticulaires sont très faibles. La différence la plus notable provient de l'épaisseur des domaines cohérents. Le Pyrocarbone LR a les domaines cohérents les plus étendus suivant l'axe c (15 plans de graphène), le PyC LL/LR a les plus petits (7 plans de graphène) et le PyC LL est intermédiaire (9 plans de graphène). Ce résultat paraît surprenant au regard de l'anisotropie des dépôts. En effet le PyC LL/LR est le plus anisotrope (avec le PyC LR) cependant ses domaines cohérents sont de petites tailles. Des études récentes [Lavenac, 2000], [Fillion, 2000] permettent d'appuyer l'hypothèse selon laquelle cet écart entre les PyC LR et LL, LL/LR serait dû à deux processus de dépôt différents. Pour le PyC LR la croissance serait plutôt colonnaire (piles de plans de graphène de tailles variables) alors qu'elle est majoritairement latérale (succession de couches de longueurs variables plus ou moins parallèle) dans les PyC LL et LL/LR. Cette hypothèse s'accorde avec les résultats obtenus ici, les domaines cohérents du PyC LR sont plus étendus suivant l'axe c que pour les deux autres.

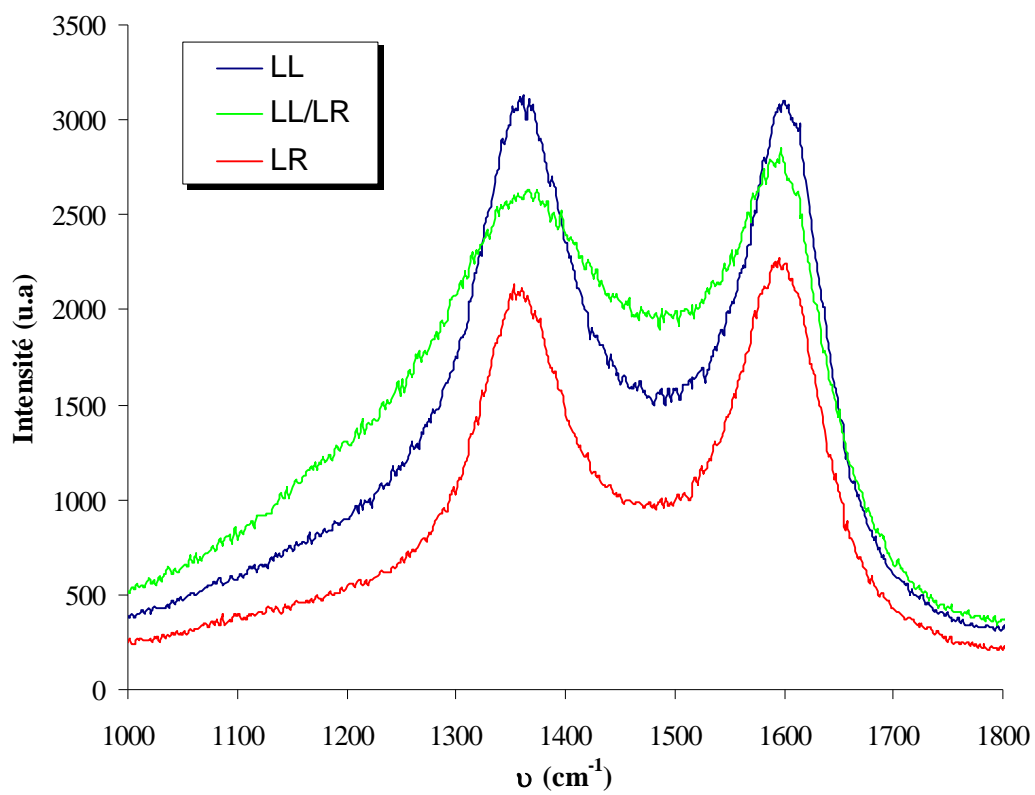


Figure. II.11: Signature RAMAN des PyC LL, LL/LR et LR.

4.3.3. Microspectroscopie RAMAN

Les spectres des trois pyrocarbones sont présentés à la figure II.11. Etant donné la largeur des bandes pour les trois pyrocarbones, la simulation pour l'obtention des intensités et fréquences des modes A_{1g} et E_{2g} est très délicate car elle nécessite d'être réalisée avec 4 bandes dont deux sont masquées [Vidano et al, 1977], [Karlin 1996]. Le PyC LL/LR possède les bandes les plus larges ce qui correspond, a priori, à une plus grande imperfection du réseau hexagonal et semble confirmer les résultats obtenus par rayons X. Les deux PyC LL et LR ont des spectres similaires avec des bandes légèrement plus étroites pour le PyC LR ce qui confirme encore les mesures par rayons X. Le rapport $I_{A_{1g}}/I_{E_{2g}}$ est voisin de 1 pour les trois PyC et est caractéristique d'un carbone turbostratique peu organisé.

4.3.4. Analyse du taux d'hydrogène

Cette analyse a pu être effectuée seulement sur les PyC LL et LL/LR qui contiennent respectivement 2,1% et 6,7% (pourcentage atomique) d'hydrogène au voisinage immédiat de la surface. Pour le PyC LL ce pourcentage est constant au cœur du matériau alors que pour le LL/LR il diminue dans l'épaisseur du dépôt et atteint 4% à 400 nm de profondeur (limite accessible par la technique). Une étude précédente [Fillion, 2000] sur un PyC LR identique à celui étudié, indiquait une valeur égale à 4,4% (déterminé par SIMS sur une profondeur de plusieurs μm).

Le taux d'hydrogène est, en partie, relié aux longueurs des plans de graphène (sous forme de liaison C-H). Ainsi plus ce taux est élevé plus le nombre de bords de couches serait important, donc plus les plans seraient courts (L_a faible). Selon cette hypothèse le PyC LL aurait les plans les plus grands alors que les PyC LL/LR et LR auraient les plus courts. Ceci a été vérifié par MET [Fillion, 2000] pour deux pyrocarbones semblables aux LL et LR étudiés ici, le PyC de type LR possède des plans plus courts que le type LL. De plus, il a été démontré récemment [Lavenac, 2000], que la déshydrogénation hétérogène est beaucoup plus importante dans les processus de formation du pyrocarbone LL que dans le cas du pyrocarbone LR. Ainsi contrairement au PyC LR, la croissance du PyC LL implique la création de liaisons covalentes entre les espèces gazeuses et la surface du dépôt et la déshydrogénation des espèces adsorbées.

Le cas du PyC LL/LR est plus complexe puisque ce pyrocarbone a été peu étudié, il n'a cependant pas été démontré qu'un PyC de type LL/LR possédait les plans les plus courts mais

au contraire des plans de grande taille [Fillion, 2000]. Il est ainsi fort probable que le taux d'hydrogène mesuré pour ce PyC (LL/LR) ne dépende pas uniquement de la taille des couches mais aussi du processus global de dépôt. En effet si celui-ci est supposé être le même pour le LL/LR et LL (§II.4.3.2.), la vitesse de dépôt 15 fois plus élevée pour le LL/LR, pourrait conduire à un emprisonnement de molécules hydrogénées de faibles tailles au sein du réseau. La distance interréticulaire d_{002} serait ainsi plus grande et le pourcentage d'hydrogène important, ce qui est observé expérimentalement. En outre, la diminution continue du taux d'hydrogène entre la surface et le cœur pourrait s'expliquer par l'élimination cinétiquement lente (activée thermiquement) des molécules emprisonnées à cœur pendant la suite de l'élaboration. Les molécules emprisonnées près de la surface n'auraient alors pas le temps de "s'échapper" après la chute de température consécutive à l'arrêt de l'élaboration. Cette explication n'a pu, à l'heure actuelle, être confirmée, mais des essais relativement simples permettraient de la confirmer ou de l'infirmer. Il faudrait, par exemple, élaborer un dépôt de 500nm d'épaisseur qui serait maintenu à haute température dans le four pendant plusieurs heures. Il suffirait enfin de comparer l'évolution du taux d'hydrogène entre le cœur et la surface du dépôt par rapport à celui présenté dans cette étude. Si le taux était constant entre la surface et le cœur, l'hypothèse serait alors partiellement validée et des études plus poussées quant à la véritable disposition de l'hydrogène au sein du dépôt pourraient être effectuées. Enfin la spectroscopie infra-rouge par réflexion devrait permettre d'observer des espèces hydrogénées, mais n'a pu être utilisée pour le moment.

4.4. Influence des traitements à haute température (THT)

Les matériaux étudiés ont été traités suivant les deux cycles de traitement thermique décrits pour les fibres (1600 et 2200°C).

Observation microscopique : Les traitements thermiques ne modifient pas l'angle d'extinction en lumière polarisée. L'observation au MEB de la section de minicomposites donne un aperçu des modifications de structure des pyrocarbones après THT (figures II.12, II.13 et II.14). Les images du PyC LL ne montrent, a priori, aucune évolution de structure avec les traitements thermiques (figure II.12). L'aspect général du PyC LL/LR n'est pas modifié après un traitement thermique à 1600°C. La structure décrite pour le LL/LR brut est retrouvée mais la présence de plans très fins et parfaitement droits est observée (figure II.13b). Après un THT 2200°C la

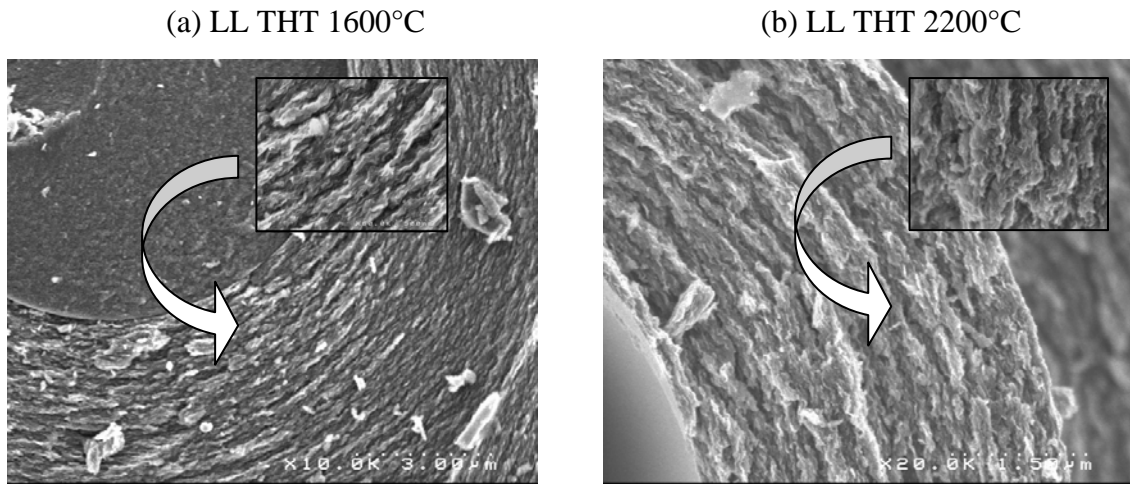


Figure. II.12: Clichés MEB pour le pyrocarbone LL (a) THT 1600°C, (b) THT 2200°C.

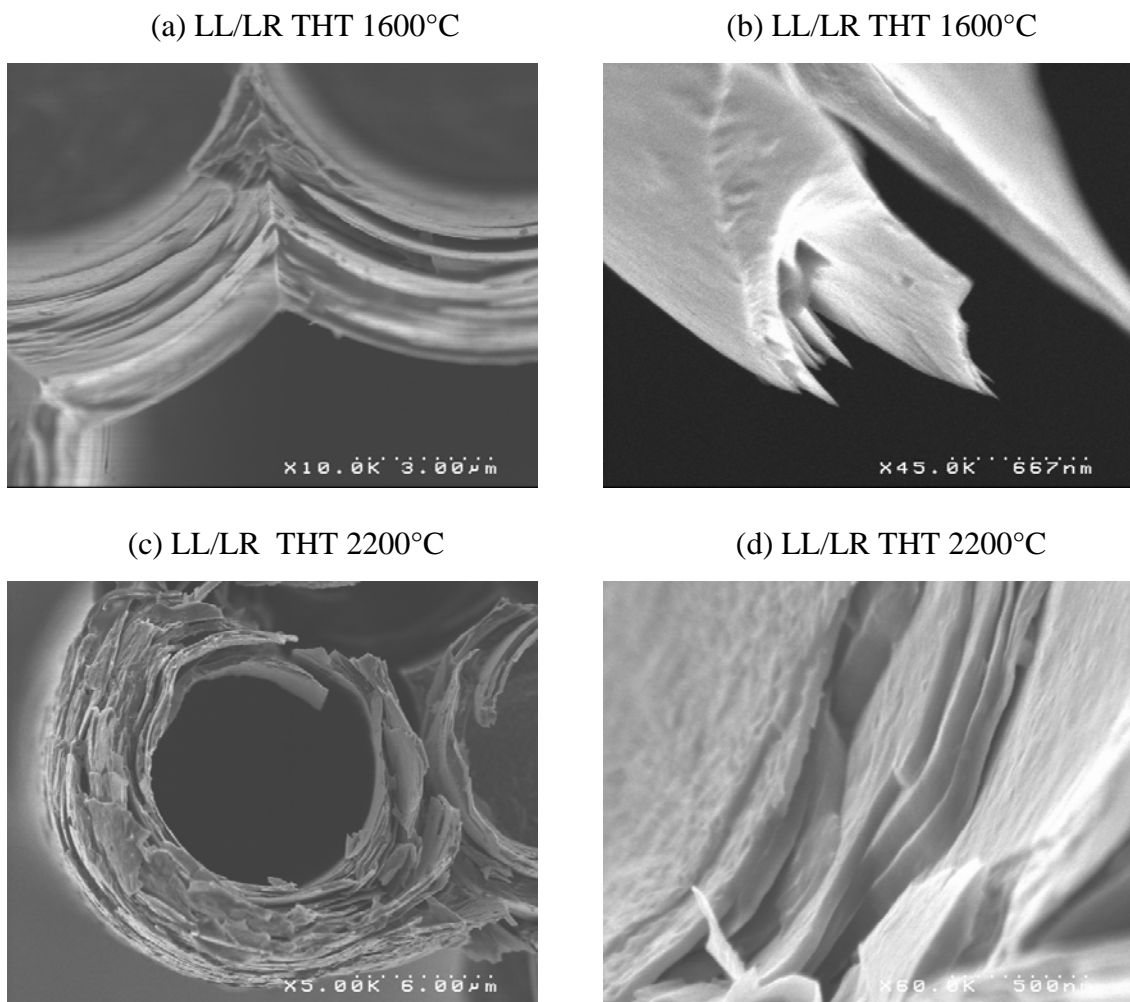
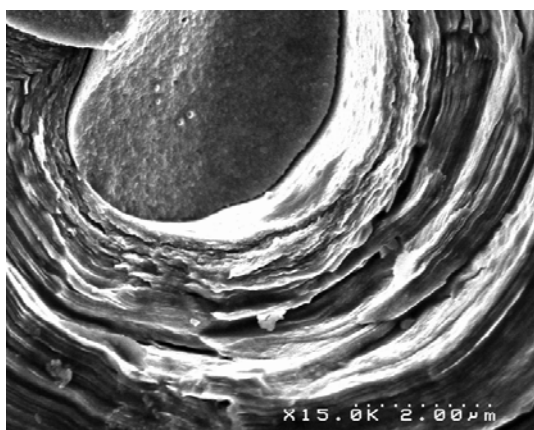
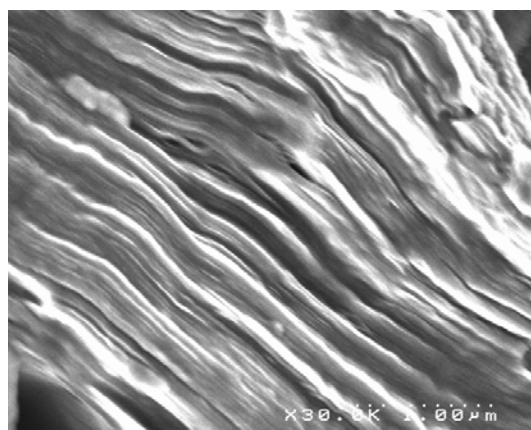


Figure. II.13: Clichés MEB pour le pyrocarbone LL/LR (a) et (b) THT 1600°C, (c) et (d) THT 2200°C.

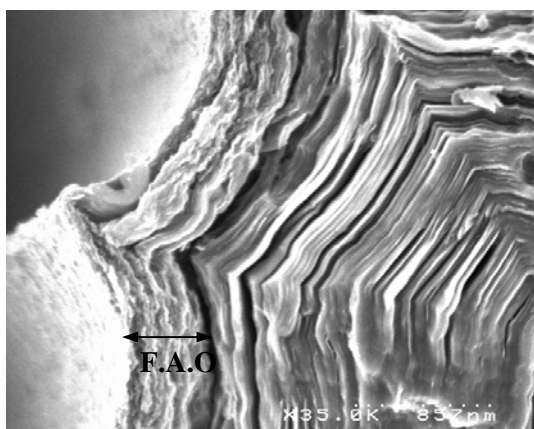
(a) LR THT 1600°C



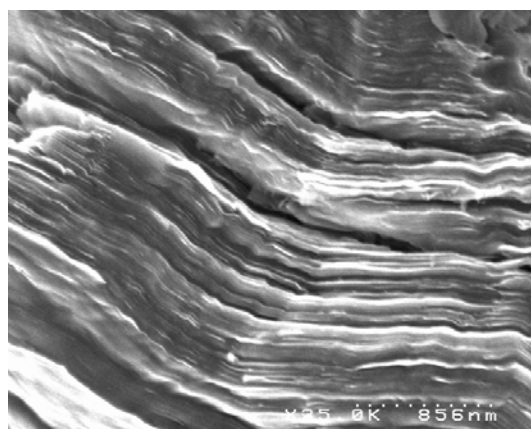
(b) LR THT 1600°C



(c) LR THT 2200°C



(d) LR THT 2200°C



(e) LR THT 2200°C

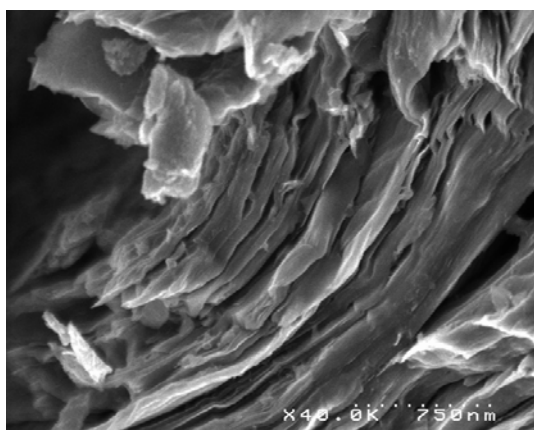
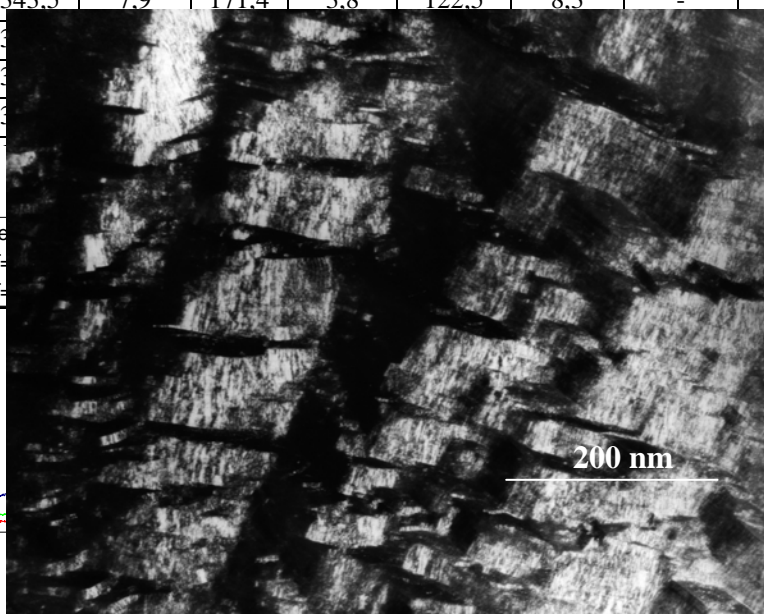
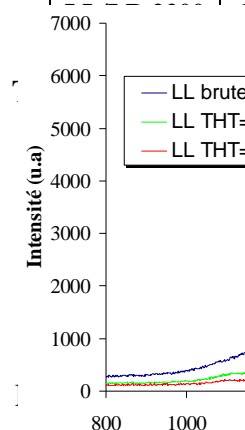


Figure. II.14: Clichés MEB pour le pyrocarbone LR (a) et (b) THT 1600°C, (c) (d) et (e) THT 2200°C.

structure est complètement différente. Les groupes observés précédemment se sont subdivisés en domaines très droits, étroits et de grande longueur. Certains domaines se rapprochent fortement de l'aspect de monocristaux de graphite (figure II.13d) dont l'épaisseur correspond à la valeur de L_c (40 nm) mesurée par DRX. L'alignement de ces domaines par rapport à l'axe de la fibre est presque parfait. La structure se rapproche donc d'une structure "feuilletée" (figure II.13c) avec des domaines d'épaisseur ~ 50 nm de grande longueur et très peu liés les uns aux autres (faible cohésion radiale). Au vu de ces images le PyC LL/LR est graphitisable. Enfin l'aspect du PyC LR n'évolue pas après un traitement à 1600°C, cependant après le traitement thermique à 2200°C quelques différences apparaissent. La décohésion entre la première partie du dépôt formée par un PyC à faible anisotropie optique (épaisseur ~ 500 nm) et le dépôt LR semble être totale ce qui peut s'expliquer par une forte différence des coefficients de dilatation thermique entre ces deux PyC de textures différentes. Les plans sont toujours légèrement plissés (figure II.14d et II.14e) et, contrairement au PyC LL/LR, sont plus fortement liés (forte cohésion radiale). Quelques décohésions subsistent cependant au sein même du PyC LR traité à 2200°C (figures II.14 c et II.14d).

Analyse de la structure : Les différents traitements thermiques effectués permettent d'atteindre des informations plus poussées sur les pyrocarbones avec l'émergence des raies hkl (avec h et k non tous les deux nuls). La raie 110 a été utilisée pour déterminer L_a . Le tableau II.5 rassemble les valeurs des distances interréticulaires et les longueurs de cohérence calculées pour les raies 002, 004, 110 et 006 pour chaque pyrocarbone et chaque traitement thermique.

	(002)		(004)		(110)		(006)		Z (°)
	d (pm)	L_c (nm)	d (pm)	L (nm)	d (pm)	L_a (nm)	d (pm)	L (nm)	
LL brute	346,5	3,2	171,8	1,5	-	-	-	-	24
LL 1600	343,5	5,5	171,7	2,3	121,9	4,1	-	-	24,5
LL 2200	341,2	8,9	170,4	4,3	122,8	7,7	113,7	2,2	23,5
LR brute	346,2	5,2	172,0	2,3	122,2	2,4	-	-	-
LR 1600	343,5	7,9	171,4	3,8	122,5	8,3	-	-	
LR 2200								5,8	
LL/LR brute								-	20
LL/LR 1600								3,2	15
								17,9	5,3



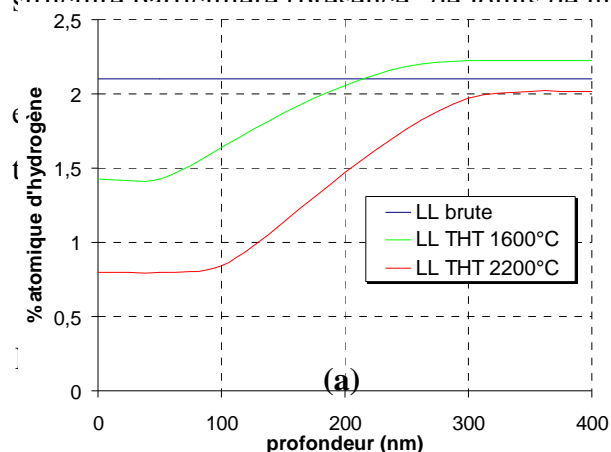
obtenus par rayons X

Les résultats obtenus confirment que le pyrocarbone LL n'est que partiellement graphitisable (L_c et L_a augmentent peu et Z demeure pratiquement constant avant et après les THT) contrairement aux PyC LL/LR et LR. En effet ces deux derniers voient la taille de leurs domaines cohérents (L_c et L_a) très largement augmenter après un THT à 2200°C. La graphitisation du PyC LL/LR est plus rapide malgré une organisation initiale moindre, ceci peut être expliqué par une absence "d'ondulations" des plans de graphène, ce sont ces ondulations qui limitent l'extension des domaines cohérents (L_a) pour le PyC LR. D'après des études réalisées à Snecma Moteurs en MET (microscopie électronique en transmission) sur un PyC LR traité à haute température, les "cristaux de graphite" observés s'organisent en colonnes reliées entre elles par de véritables joints de grains et forment une texture en dents de scie comme le montre la figure II.15. Sur cette figure les zones claires représentent les plans orientés suivant la direction d'observation (parallèle à la fibre) alors que les zones sombres sont constituées de plans désorientés par rapport à la direction d'observation (l'alternance des zones claires et sombres indiquent ainsi des changements de direction au niveau des "joints de grains"). Dans le cas du PyC LL/LR les plans très droits facilitent l'élimination des défauts de structure et donc la graphitisation, cependant l'absence de joints de grains pourrait expliquer la diminution de la cohésion radiale observée au MEB (figure II.13c). Enfin l'alignement suivant l'axe du dépôt du PyC LL/LR est nettement amélioré par un traitement thermique.

Les spectres Raman (figure II.16) confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Un traitement thermique à 1600°C se traduit par une diminution de la largeur des pics pour les trois pyrocarbones, les rapports $R=I_{A1g}/I_{E2g}$ n'évoluant pas (tableaux II.6). Après un traitement à 2200°C l'affinage des pics est plus poussé et R diminue fortement pour les deux PyC LL/LR et LR signe d'une augmentation de la longueur des domaines cohérents et donc de la graphitisation. En effet il existe une relation empirique définie précédemment [Knight et al, 1989] reliant R à L_a :

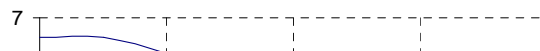
$$L_a (\text{Å}) = 44 / R \quad (5)$$

Les valeurs de L_a ainsi obtenues sont en accord avec les valeurs mesurées par diffraction des rayons X (tableau II.6), excepté pour le PyC LR ce qui est peut être dû à sa structure particulière (présence "de joints de grains").



ar ERDA) entre 0 et 400 nm de profondeur a été
R. Les principaux résultats sont regroupés dans le

en fonction de la profondeur vis à vis de 14
its thermiques, pour les matrices, (a) LL et (b)



	$R=I_{A1g}/I_{E2g}$	$L_a (\text{Å}) = 44/R$	$L_a (\text{Å})$ mesurée aux RX
LL brute	1	44	-
LL 1600	0,96	46	41
LL 2200	0,48	92	77
LL/LR brute	0,95	46	32
LL/LR 1600	0,88	50	35
LL/LR 2200	0,1	440	446
LR brute	0,96	46	24
LR 1600	0,98	45	83
LR 2200	0,18	250	355

Tableaux II.6 : Exploitation des spectres Raman pour les trois PyC en fonction des THT.

	% atomique d'hydrogène en surface ($\pm 0,1$)	% atomique d'hydrogène pour une profondeur ~ 400 nm ($\pm 0,1$)
LL Brute	2,1	2,1
LL 1600	1,4	2,2
LL 2200	0,8	2,0
LL/LR brute	6,7	4
LL/LR 1600	0,8	2
LL/LR 2200	0,5	1,4
LR brute	-	4,4 % *

* valeur mesurée par SIMS

Tableau II.7 : Evolution du taux d'hydrogène dans les pyrocarbones suivant les THT

Le taux d'hydrogène pour le PyC LL est pratiquement constant au cœur du matériau (profondeur ~ 400 nm) par contre, en surface, plus la température de traitement est élevée, plus le taux d'hydrogène est faible, ce qui peut s'expliquer par une meilleure organisation structurale au voisinage de la surface (plans de plus grande longueur). Le taux d'hydrogène dans le PyC LL/LR tel que déposé diminue avec la profondeur d'analyse, par contre lorsqu'il subit un traitement thermique, le taux d'hydrogène diminue fortement, que ce soit au cœur ou en surface. La légère différence observée entre le cœur et la surface de l'échantillon pourrait être due à la diffusion de l'hydrogène du cœur vers la surface. De plus, ce pyrocarbone étant graphitisable, les plans augmentent de taille après un traitement à 2200°C , ce qui explique un taux d'hydrogène plus faible que pour le PyC LL2200 en surface comme au cœur. La très forte diminution du taux observée après un traitement thermique à 1600°C peut confirmer l'hypothèse émise précédemment (§II.4.3.4.), à savoir, qu'une partie de l'hydrogène est emprisonnée (ou faiblement liée) dans le réseau cristallin et qu'un traitement thermique (ici 1600°C) permet son élimination.

Le résultat le plus surprenant est la présence non négligeable d'hydrogène au cœur des

matériaux même après un traitement à 2200°C. Ceci peut être expliqué par les conséquences d'un traitement thermique qui provoque une croissance de L_c limitée mais qui débute plus rapidement que celle de L_a qui est continue et s'accélère avec la température. Ainsi le traitement thermique à 2200°C n'est pas suffisant pour provoquer une croissance latérale (L_a) importante des domaines cohérents, ce qui explique un nombre de bords de plan, donc d'atomes d'hydrogène, encore important.

Il est enfin intéressant de noter, que les concentrations en hydrogène des PyC LL 1600, LL 2200 et LL/LR 1600 sont identiques au cœur et que les valeurs de L_a mesurées par DRX (tableau II.6) pour ces mêmes PyC sont relativement faibles. Ceci confirme la présence d'hydrogène sous forme de liaison en bords de plans et donc la relation entre la quantité d'hydrogène et la longueur des plans de graphène.

5. Conclusion

Les données relatives à la structure et à la texture des fibres de carbone sont résumées dans le tableau II.8.

		d_{002} (pm)	L_c (nm)	L_a (nm)	Z(°)	Densité	V_p (%)
FC2	Brute	371	1	N.D.	N.D.	1,99	2,8
	THT 1600°C	368	1,1	N.D.	N.D.	1,59	23
	THT 2200°C	356	1,4	N.D.	N.D.	1,37	35,8
PANEX 33	Brute	349	1,9	N.D.	24,5	1,75	18,9
	THT 1600°C	345	2,4	N.D.	23	1,77	18,7
	THT 2200°C	343	4,2	N.D.	19	1,96	11,5
XN05	Brute	349	1,8	N.D.	30	1,61	26,0
	THT 2200°C	345	3,5	N.D.	30	1,63	25,7
P100	Brute	338,8	10,6	26	6,4	2,15	4,1

N.D. : Non déterminée

Tableau II.8 : Données structurales et texturales des fibres de carbone suivant les THT

Les fibres choisies pour cette étude présentent des structures et textures très diverses. Les fibres FC2 et XN05 ont une texture isotrope mais la fibre XN05 possède des domaines cohérents de plus grande taille (structure plus avancée). La fibre PANEX 33 est une fibre à la texture relativement organisée et possédant des domaines cohérents de taille moyenne. Enfin la fibre P100 possède une texture fortement orientée et des domaines cohérents de grande taille. Ainsi, entre la fibre FC2 isotrope nanoporeuse et la fibre P100 anisotrope classée parmi les fibres à la structure très organisée en passant par la fibre PANEX 33 les propriétés thermiques,

électriques et mécaniques doivent évoluer de manière très différente de la température ambiante aux hautes températures.

L'ensemble des données relatives à la structure et à la texture des matrices de carbone est résumé dans le tableau II.9 et les informations relatives aux microcomposites qui seront caractérisés dans la suite de l'étude sont regroupées dans le tableau II.10.

		Ae (°)	d ₀₀₂ (pm)	Taille des domaines cohérents		Z(°)	% atomique d'hydrogène en surface (au coeur)
				L _c (nm)	L _a (nm)		
LL	Brute	12	346,5	3,2	N.D.	24	2,1 (2,1)
	THT 1600°C	N.D.	343,5	5,5	4,1	24,5	1,4 (2,2)
	THT 2200°C	N.D.	341,2	8,9	7,7	23,5	0,8 (2,0)
LL/LR	Brute	23	346,7	2,3	3,2	20	6,7 (4)
	THT 1600°C	N.D.	344	8,8	3,5	15	0,8 (2)
	THT 2200°C	N.D.	338,6	39,7	44,6	5,3	0,5 (1,4)
LR	Brute	23	346,2	5,2	2,4	N.D.	(4,4*)
	THT 1600°C	N.D.	343,5	7,9	8,3	N.D.	N.D.
	THT 2200°C	N.D.	340,0	22	35,5	N.D.	N.D.

N.D. : Non déterminé * valeur mesurée par SIMS [Fillion, 2000]

Tableau II.9 : Données structurales et texturales des matrices de carbone suivant les THT

	Fibre support	Epaisseur du dépôt (µm)	Fraction volumique de matrice V _m (%)
Matrice LL	XN05	~ 11	~ 90
Matrice LL/LR	XN05	~ 11	~ 90
Matrice LR	FC2	~ 13	~ 96

Tableau II.10 : Informations relatives aux microcomposites élaborés pour la caractérisation des matrices

Tout comme les fibres de carbone, les matrices élaborées sont de nature très différentes. La matrice LL est non graphitisable et possède une texture très ondulée et peu orientée suivant l'axe de dépôt, avec des domaines cohérents de taille moyenne. Les matrices LL/LR et LR sont graphitisables. Malgré ce point commun, les différences observées au niveau de la texture sont nombreuses. Celle de la matrice LL/LR n'est pas plissée ce qui favorise une graphitisation plus rapide que pour la matrice LR. Le mode de dépôt "colonnaire" de la matrice LR favorise une cohésion radiale importante après THT alors qu'elle est très faible pour la matrice LL/LR. Ainsi la classification des pyrocarbones selon la mesure de l'angle d'extinction Ae (identique pour les pyrocarbones LL/LR et LR) obtenue en microscopie optique en lumière polarisée doit être remise en cause. Toutes ces différences structurales et texturales laissent présager des

comportements physiques et mécaniques complètement différents pour ces matrices. Toutes ces données seront utiles dans la suite de l'étude pour expliquer les propriétés électriques, thermiques et mécaniques qui seront mesurées. Des données à l'échelle nanométrique, accessibles en particulier par microscopie électronique en transmission (TEM) seraient utiles pour comprendre le comportement des différents matériaux. Cependant ces données ne permettraient pas d'identifier, par exemple, les types de liaisons mises en jeu, notamment aux jonctions entre domaines cohérents qui sont encore aujourd'hui un point d'interrogation.

Pour résumer, ce chapitre a permis de dégager les caractéristiques structurales fondamentales observées pour les fibres et matrices de carbone. Ces deux types de carbones sont turbostratiques et constitués de domaines cohérents (cristallites) de plus ou moins grande taille qui s'assemblent sous forme d'unités texturales de base. Ces domaines cohérents sont eux mêmes constituées de l'empilement bidimensionnel de plans de graphène distants de la valeur d_{002} (mesurée en RX). Ainsi plus la fibre possède une distance d_{002} faible et des domaines cohérents de grandes tailles plus sa structure est dite avancée. L'orientation de ces domaines cohérents par rapport à l'axe de la fibre ou du dépôt (pour les matrices) est plus ou moins marquée. La fonction de distribution $I(\phi)$ des orientations des domaines cohérents peut être déterminée par diffraction des rayons X. Plus cette fonction est large plus la fibre est dite à texture isotrope, plus elle est réduite plus la fibre est dite à texture anisotrope. La largeur à mi-hauteur Z de cette fonction est un paramètre couramment utilisé qui caractérise l'orientation moyenne en degré par rapport à l'axe de la fibre ou du dépôt (matrice).

Chapitre III

**Mise au point d'une machine de traction à
haute température (procédures expérimentales)**

1. Introduction

Le chapitre précédent a permis de décrire la structure et la texture des fibres et matrices de carbone choisies pour cette étude. Avant de déterminer leurs propriétés physiques et mécaniques à haute température dans les chapitres suivants, et de les relier à l'analyse structurale et texturale précédemment présentée, il convient de décider des techniques de caractérisation retenues. Comme l'a démontré le chapitre I, les méthodes de caractérisation de ces propriétés à haute température sont peu développées. L'étude des fibres et microcomposites, a nécessité la mise au point d'une machine de traction fiable pour les essais à hautes températures (jusqu'à 2000°C). Elle permet de mesurer les propriétés suivantes : (i) le module d'élasticité, (ii) la contrainte à rupture, (iii) la conductivité électrique, (iv) les dilatations longitudinale et transversale, et (v) la capacité thermique. Pour cela de nombreuses techniques ont été développées. Ce chapitre est donc consacré à la description de cet appareil, et à la validation des mesures expérimentales, et des procédures expérimentales suivies pour chaque propriété déterminée.

2. Mise au point de la machine d'essai.

2.1. Dispositif expérimental : généralités

Afin de faciliter les mesures et la préparation des échantillons, le mode de chauffage classique par un tube chauffant autour du filament n'a pas été retenu, au profit d'un système très ancien, origine de la première utilisation des fibres de carbone. Il s'agit du chauffage direct par effet Joule qui permet l'emploi de mors froids. En effet le carbone est un conducteur électrique et comme cela sera démontré par la suite la température peut être maintenue homogène dans les fibres dans le sens longitudinal et radial sous vide poussé. La principale difficulté de cette technique était la mesure directe de la température d'un monofilament dont le diamètre peut être inférieur à 5µm seulement. Après quelques essais, elle a été résolue par l'utilisation d'un pyromètre bi-chromatique, qui permet une mesure directe de la température sur des objets de très petite taille. C'est alors sur la base d'un chauffage par effet Joule des matériaux à tester (fibre et microcomposites) que la fabrication de la machine de caractérisation a été entreprise.

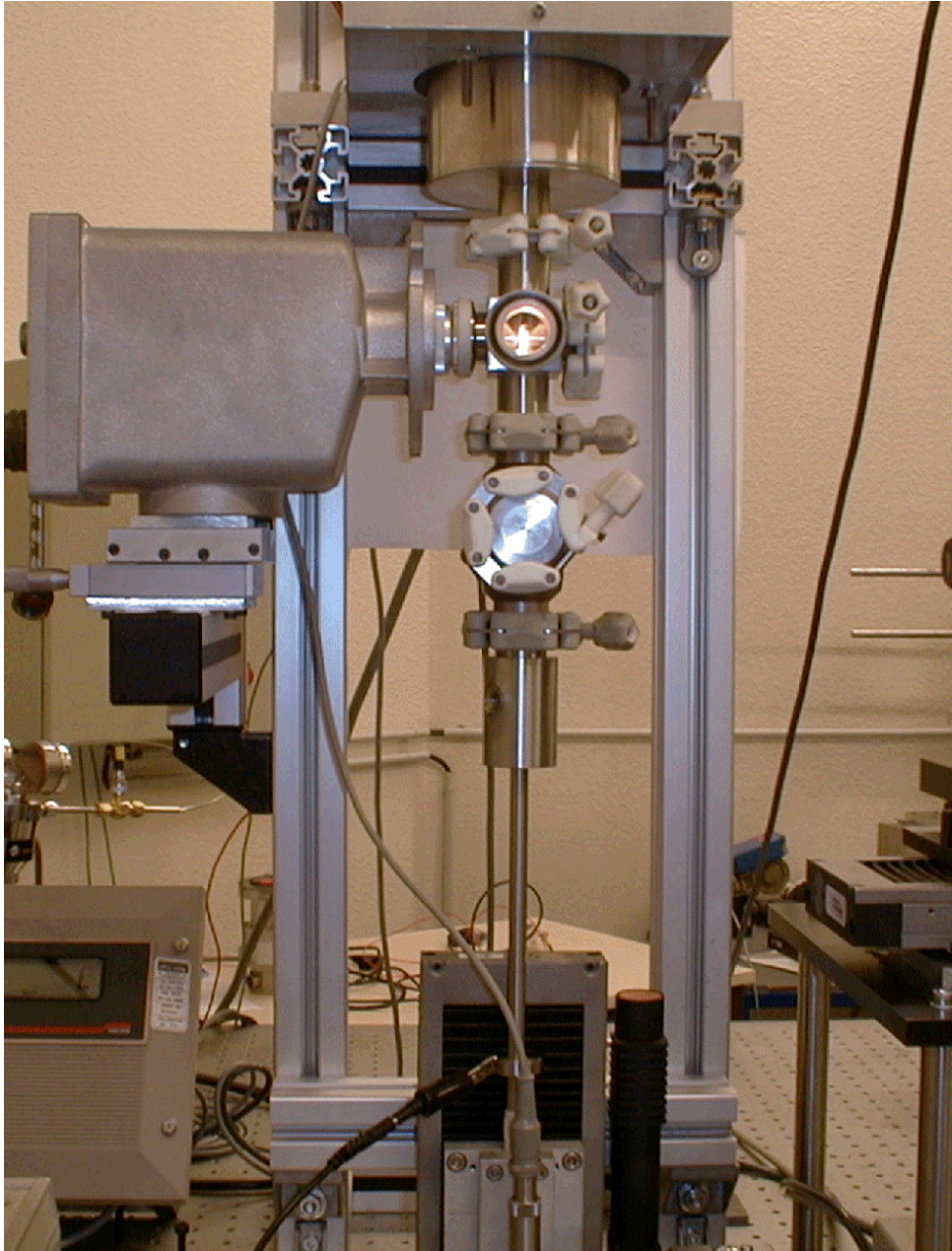


Figure. III.1: Machine d'essai pour monofilaments et microcomposites à hautes températures

Description : Les figures III.1 et III.2 montrent la machine d'essai. Le capteur de force est un capteur HBM 5N insensible à la pression de travail qui doit cependant rester constante, il est donc intégré dans l'enceinte sous vide. Il est placé sur un support à position réglable par un système d'alignement manuel interne dans les trois directions de l'espace. L'enceinte est elle-même disposée sur un support qui permet son alignement. Un passage de translation permet d'exercer le déplacement (sans rompre le vide) d'une tige d'acier reliée à une table de déplacement micrométrique à moteur continu fixée sur le bâti. Pour relier le passage à vide à l'enceinte supérieure deux systèmes existent. Le premier utilisé le plus couramment est un tube de verre de silice (figure III.2) transparent permettant d'observer l'ensemble de la fibre. Le deuxième est une enceinte en acier inoxydable avec des fenêtres en verre de silice traitées antireflet (figure III.1) permettant le passage du laser pour la mesure de dilatation radiale.

Le système de fixation est décrit par la figure III.3. Les mors en graphite sont fixés au cadre grâce à des vis de serrage. Une fois le filament collé il suffit alors d'intégrer les mors en graphite cylindriques dans des tubes creux dont l'un est fixé à une tige céramique reliée au capteur de force et l'autre à la tige d'acier fixée à la table de déplacement. Une fois le montage effectué les mors sont libérés du cadre de montage (il existe différents cadres de montage suivant la longueur de jauge choisie). Le graphite a été retenu car il est un excellent conducteur électrique (résistance négligeable), son usinage grossier favorise un bon accrochage avec la colle choisie (colle à base de carbone: nuance C34 de UCAR). Avant chaque essai le diamètre de l'échantillon est mesuré directement par diffraction laser. Le faisceau laser peut être déplacé afin de couvrir la totalité de la longueur de jauge et ainsi permettre des mesures multiples. La mesure des franges d'interférence se fait sur un écran placé à une distance $L = 1078$ mm de la fibre.

Le déplacement imposé peut être obtenu par l'indicateur de la table de déplacement ou par un capteur directement fixé sur la tige d'acier mobile.

Un système microscopique couplé à une table de déplacements x,y,z permet éventuellement de focaliser le laser ou d'observer les déplacements du monofilament à l'aide d'une caméra CCD.

Les essais à haute température sont réalisés sous vide poussé (pression résiduelle inférieure à 10^{-3} Pa) obtenu à l'aide d'une pompe turbomoléculaire directement fixée sur l'enceinte. Un système d'acquisition informatique a été installé et permet de récupérer l'ensemble des signaux nécessaires à de fortes fréquences (500 acquisitions par seconde) ce qui permet par moyennage d'éliminer le bruit de fond.

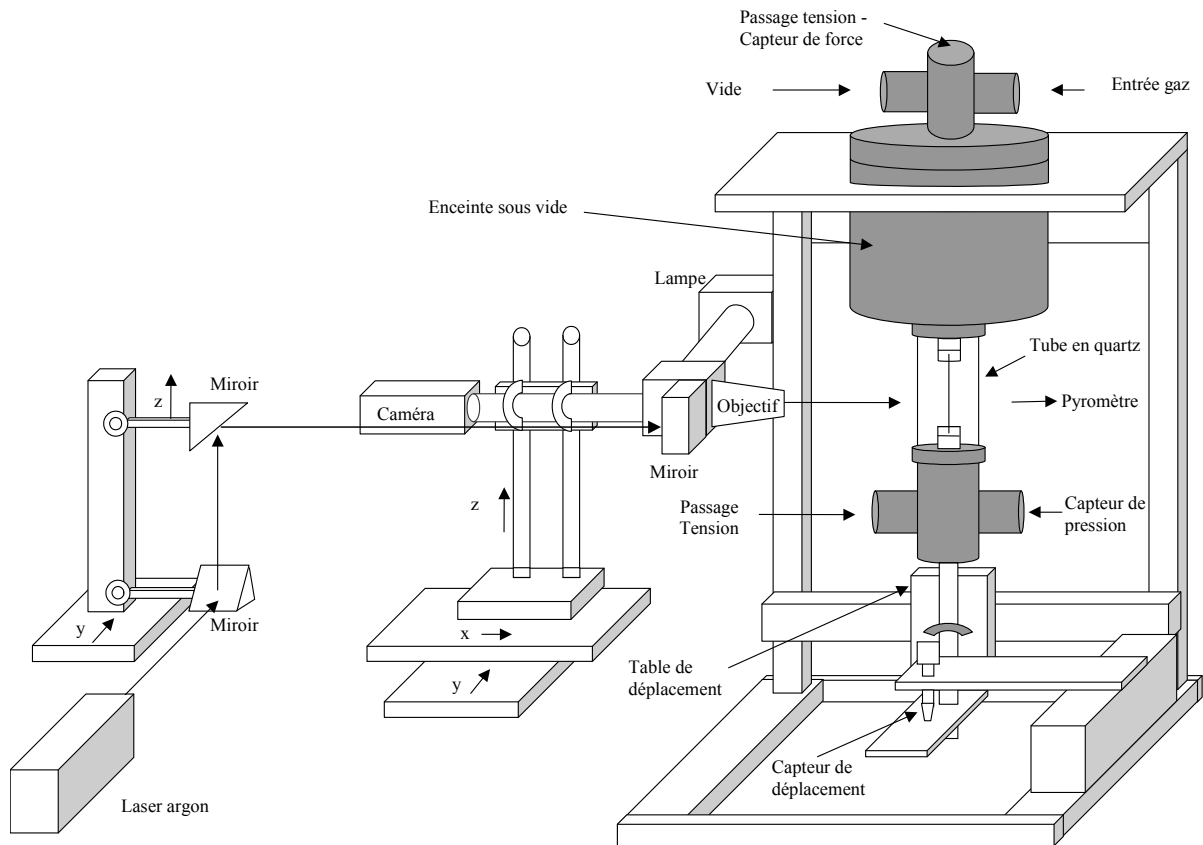


Figure. III.2: Schéma de la machine de traction à haute température

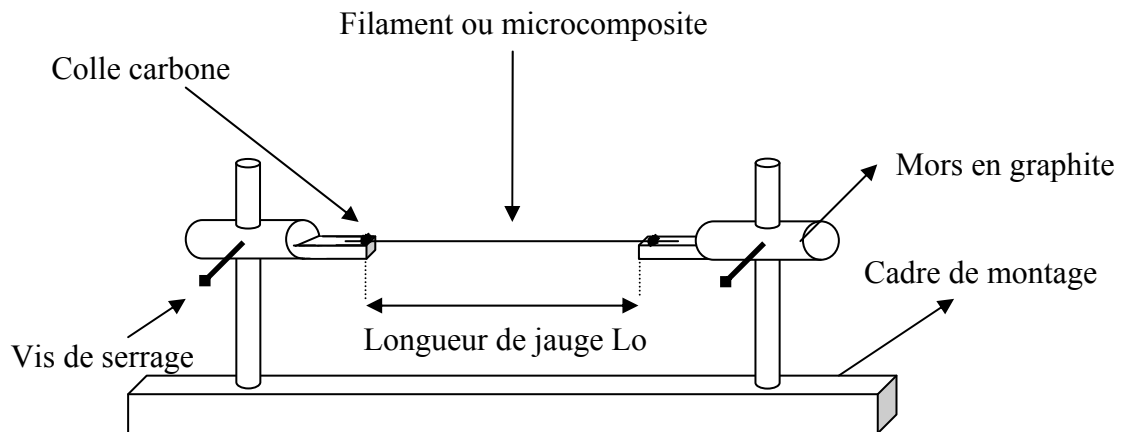


Figure. III.3: Schéma du dispositif de montage du monofilament ou microcomposite sur les mors.

2.2. Validations

2.2.1. Validation de l'hypothèse de la fibre isotherme

La fibre est chauffée par effet Joule à l'aide d'une alimentation stabilisée continue 600V - 0,5A. Il convient de vérifier l'uniformité du champ de température sur la longueur et la section de la fibre afin de démontrer que les résultats ne sont pas entachés d'erreurs. Pour cela le calcul des profils de température longitudinaux et radiaux va être effectué.

Dans le sens longitudinal : Pour valider l'hypothèse de fibre isotherme, une résolution numérique de l'équation de l'énergie a été réalisée pour une fibre chauffée par effet Joule en régime stationnaire ($\frac{\partial T}{\partial t} = 0$) :

$$\rho_F C_F V_F \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_F V_F \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + r_F I^2 - \varepsilon_F S_F F_{FA} \sigma (T^4 - T_a^4) \quad (1)$$

ρ_F : masse volumique de la fibre ($\Omega.m$)	C_F : capacité calorifique de la fibre ($J.Kg^{-1}.k^{-1}$)
V_F : Volume de la fibre (m^3)	T : température (K)
t : temps (s)	λ_F : conductivité de la fibre ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
x : distance longitudinale (m)	r_F : résistance électrique de la fibre (Ω)
I : intensité (A)	ε_F : émissivité de la fibre
S_F : section de la fibre (m^2)	F_{FA} : facteur de forme fibre-ambiance
σ : constante de STEFAN ($5.67 \cdot 10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$)	
T_a : température ambiante (K)	

Dans cette relation, λ_F représente la conductibilité thermique de la fibre supposée constante à la température T_m . Le choix des conditions aux limites aux extrémités de la fibre est important. Le flux de chaleur généré par effet Joule dans la fibre est faible de par le très faible volume de la fibre (diamètre inférieur à 10 μm). Il ne modifie donc pas la température des mors (quelques millimètres de diamètre) qui la maintiennent, ceci permet de poser comme conditions aux limites :

$$T|_{x=0} = T|_{x=L_F} = T_a \quad (2)$$

Enfin une application est faite à partir des données classiques de fibres de carbone suivantes :

- diamètre de la fibre :	$D_F = 7.10^{-6} m$
- longueur de la fibre :	$L_F = 5.10^{-2} m$
- masse volumique fibre :	$\rho_F = 2000 kg.m^{-3}$
- capacité thermique de la fibre :	$C_F = 1600 J.kg^{-1}.K^{-1}$
- conductivité thermique de la fibre :	$\lambda_F = 8 W.m^{-1}.K^{-1}$

- émissivité fibre :	$\varepsilon_F = 1$
- résistance électrique de la fibre :	$r_F = 10^4 \Omega$
- facteur de forme fibre-ambiance :	$F_{FA} = 1$
- composante moyenne du courant :	$I_m = 5.10^{-3} A$
- amplitude du courant :	$\Delta I = 10^{-4} A$
- température ambiante :	$T_a = 293 K$

La figure III.4 représente les résultats obtenus pour trois valeurs de conductibilité thermique (la conductibilité thermique λ_F est constante pour un même calcul entre T_a et T_m , trois calculs différents ont été réalisés pour $\lambda_F = 0.8 W.m^{-1}.K^{-1}$, $\lambda_F = 8 W.m^{-1}.K^{-1}$ et $\lambda_F = 80 W.m^{-1}.K^{-1}$). Le système étant symétrique, seule une extrémité de la fibre a été représentée. La zone de gradient de température calculée est de l'ordre de 1 mm dans le cas le plus défavorable lorsque la conductibilité de la fibre est élevée ($80 W.m^{-1}.K^{-1}$), cas des fibres très anisotropes telle que la fibre P100 aux températures supérieures à $1000^\circ C$. Cette dimension est négligeable par rapport à la longueur de la fibre de l'ordre de 50 mm. L'hypothèse de la fibre quasiment isotherme est vérifiée, ceci étant confirmé lors des essais par mesure pyrométrique (En effet le pyromètre possédant une cible de $450 \mu m$ de diamètre permet de réaliser des profils grossiers le long de la fibre).

Dans le sens radial : Le calcul s'effectue à partir de la loi d'échange d'énergie entre la puissance fournie pour chauffer la fibre et l'énergie perdue par rayonnement en géométrie axi-symétrique :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_F \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\lambda}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + P = \rho C_F \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3)$$

qui devient en régime permanent $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$, $K = \frac{P}{\lambda}$ (P : puissance volumique fournie à la fibre

$$P = \frac{UI}{V_f}) :$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + K = 0 \quad (4)$$

La solution de cette équation différentielle est du type : $T(r) = -\frac{K}{4} r^2 + a \ln r + b$

Pour $r = R_f$: $T(r) = T_s = -\frac{K}{4} R_f^2 + a \ln R_f + b$ avec T_s : température de surface

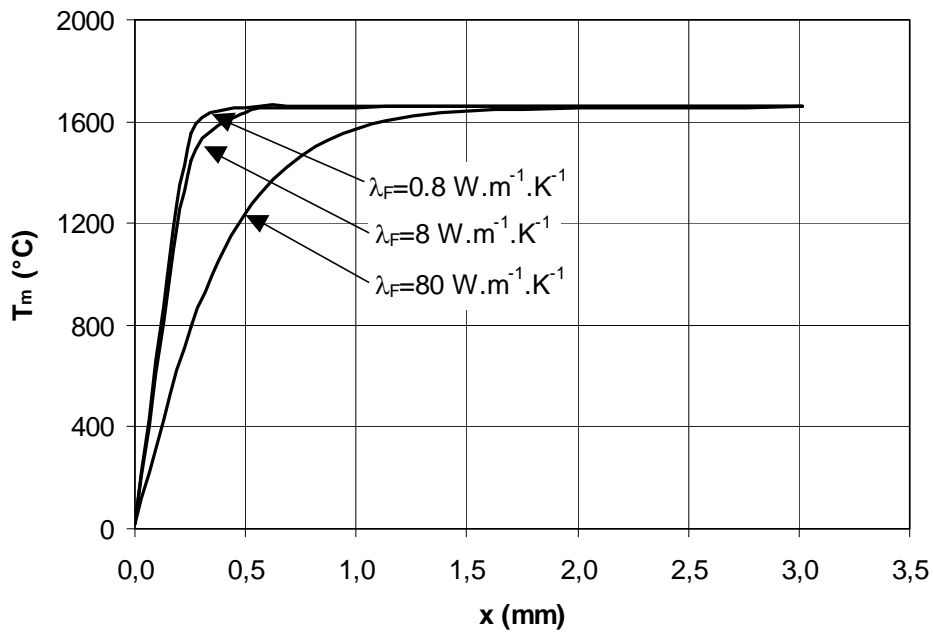


Figure. III.4: Profil de température à l'extrémité de la fibre (x représente la distance en mm par rapport au mors)

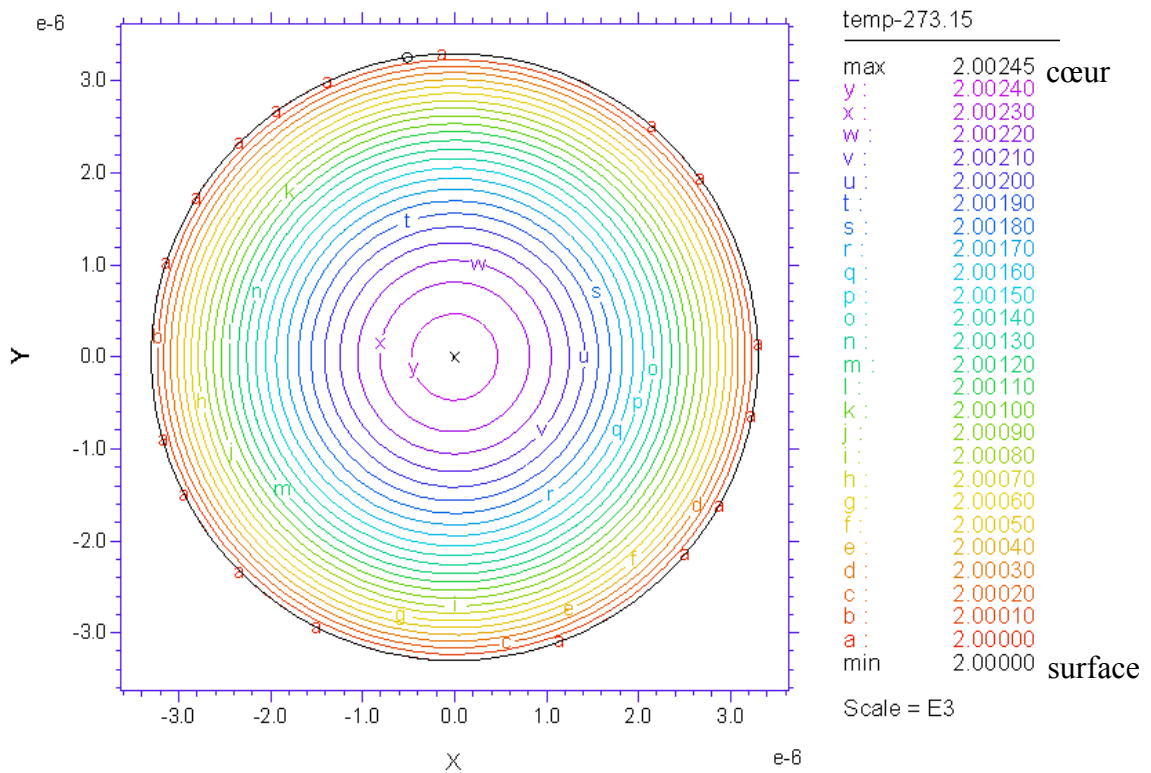


Figure. III.5: Profil de température dans la section d'une fibre XN05.

Pour $r = 0$:
$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \Rightarrow -\frac{k}{2}r + \frac{a}{r} = 0 \Rightarrow a = 0$$

$$\Rightarrow b = T_s + \frac{K}{4}R_F^2$$

donc :
$$T(r) = T_s + \frac{K}{4}(R_F^2 - r^2) \quad (5)$$

avec :
$$K = \frac{P}{\lambda} = \frac{r_F I^2}{V_f \lambda} = \frac{\rho_F L_F I^2}{\pi R_F^2 L_F \lambda_F} = \frac{\rho_F I^2}{\pi^2 R_F^4 \lambda_F} \quad (6)$$

D'après l'équation (3), l'écart à la température de surface est d'autant plus élevé pour une conductibilité radiale de la fibre la plus faible, à savoir dans le cas de fibres "classiques" $\lambda \approx 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les données suivantes ont donc été utilisées pour effectuer le calcul (données relatives à une fibre XNO5).

- Rayon de la fibre :	$R_F = 5 \mu\text{m}$
- longueur de la fibre :	$L_F = 50 \text{ mm}$
- conductibilité thermique de la fibre :	$\lambda_F = 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- résistivité électrique de la fibre :	$\rho_F = 15 \mu\Omega.\text{m}$
- intensité du courant :	$I = 20 \text{ mA}$
- température de surface :	$T_s = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$

Une différence de **2,5°C** est alors obtenue entre le cœur et la surface ce qui est négligeable. Le profil de température dans le sens radial est présenté à la figure III.5.

Globalement la fibre peut donc être considérée comme isotherme aussi bien dans le sens longitudinal que radial.

2.2.2. Validation des mesures de température

La température est prise directement sur le monofilament à l'aide d'un pyromètre bi-chromatique fonctionnant autour d'une longueur d'onde de $1\mu\text{m}$ pour ses deux domaines de mesure. Le pyromètre permet la mesure de température entre 1000 et 3000°C. Le carbone étant un corps gris (émissivité constante avec la longueur d'onde) il n'y a aucun réglage particulier à effectuer sur ce pyromètre qui a été étalonné sur un corps noir jusqu'à 2200°C. Aucun obstacle ne vient perturber la mesure en dehors du tube de verre de silice qui transmet à plus de 95 % le signal émis par la fibre dans la gamme 0,25-3,5 μm . On peut donc considérer qu'il n'existe pas

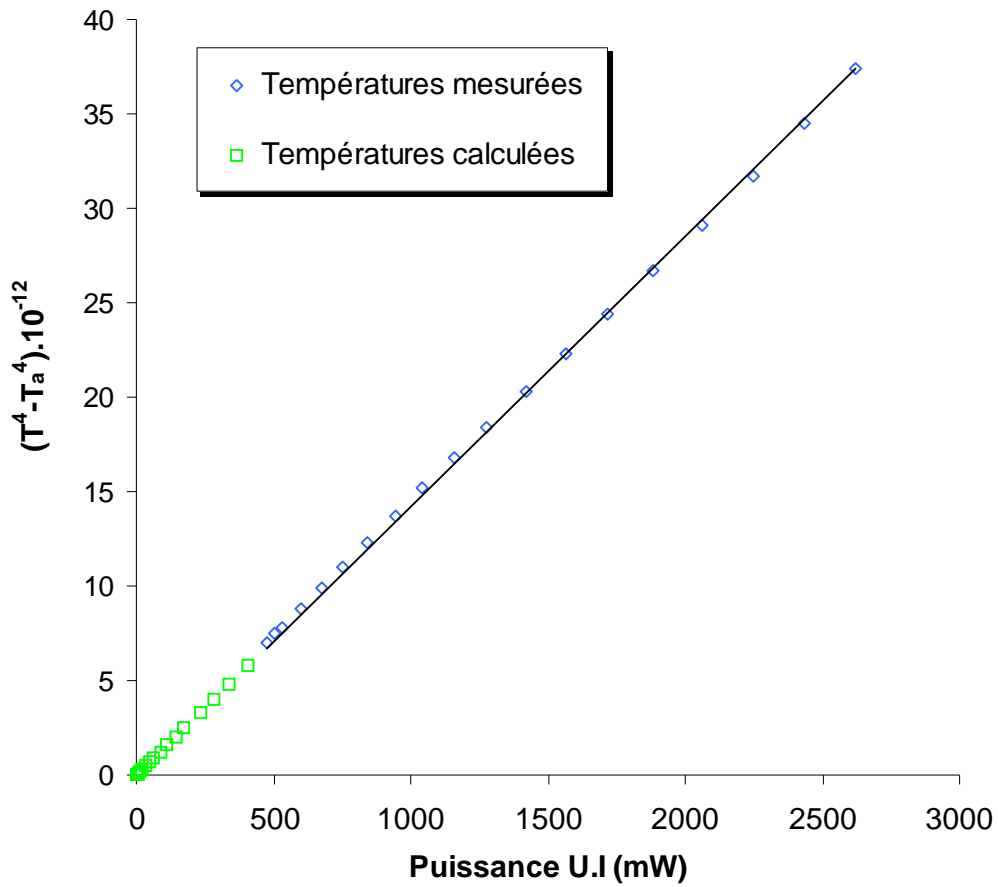


Figure. III.6: Corrélation entre la puissance fournie (UI) et la température mesurée pour une fibre de carbone PANEX 33 THT 2200°C.

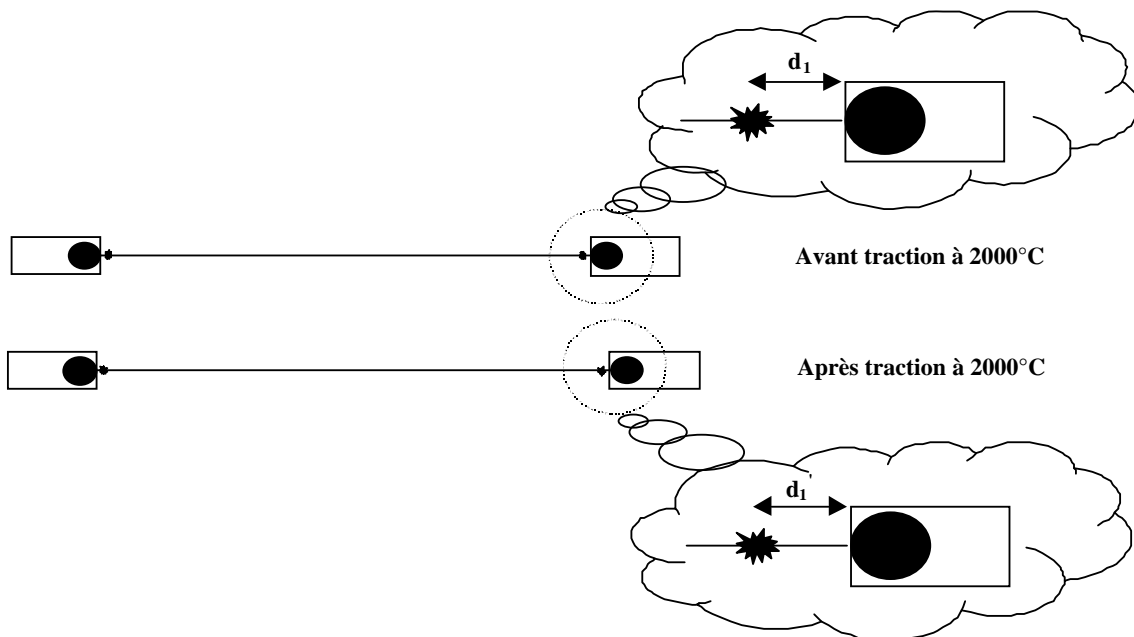


Figure. III.7: Expérience de résistance du collage à haute température

de source extérieure pouvant induire une erreur de mesure. En outre si le signal reçu par le pyromètre est trop faible pour effectuer une mesure fiable celui-ci l'indique.

Enfin la loi d'échange, valable sous vide poussé, est toujours vérifiée ce qui implique qu'il n'y a pas de dérive de la mesure à très haute température (figure III.6) et ainsi :

$$P = U.I = f(T^4 - T_a^4) \quad (7)$$

Avec : P = puissance fournie à la fibre (W) f = constante (pour une surface connue)
T = température de la fibre (K) U = tension aux bornes de la fibre (V)
T_a = température ambiante (K) I = intensité parcourant la fibre (A)

Cette loi permet alors d'estimer les températures en deçà de 1000°C, températures que le pyromètre ne permet pas d'atteindre.

La tendance montrée par la figure III.6 est donc que la mesure de température est en accord avec celle que l'on peut calculer sur la base de la puissance fournie.

2.2.3. Validation de la mesure du déplacement et de la résistance du joint de colle

Le déplacement est mesuré par un capteur ½ pont inductif de capacité 1,6 mm qui est étalonné régulièrement. La sensibilité de ce capteur est de 0,08 µm et des étalonnages multiples conduisent à une erreur sur la mesure définie par le fabricant soit 0,5%. La technique de correction de la complaisance (§I.3.5.2) est utilisée pour évaluer les déplacements propres au système. L'étalonnage est réalisé pour chaque fibre ou microcomposite testé pour trois longueurs de jauges (25, 50 et 75mm).

Afin de vérifier la mesure du déplacement et le bon fonctionnement de la colle céramique utilisée à température ambiante comme à haute température, différents essais ont été réalisés.

La colle à température ambiante ainsi que le bon fonctionnement général de la machine ont été testés à l'aide de deux fils de tungstène de 5 µm et 18 µm de diamètre. Le module d'élasticité mesuré ($E = 402\text{GPa} \pm 15$) est en excellent accord avec la valeur connue pour le tungstène ($\approx 405\text{GPa}$). Ceci démontre la fiabilité de la fixation et des mesures de la force et du déplacement.

Afin de vérifier le bon accrochage de la colle à haute température (2000°C), deux points de colle ont été déposés aux extrémités d'une fibre (longueur 75mm) de cellulose FC2 traitée à 2200°C qui présente une déformation à rupture élevée (figure III.7). Les distances d₁ (des 2 cotés) séparant ces points des mors en graphite ont été mesurées. Après une traction à 2000°C

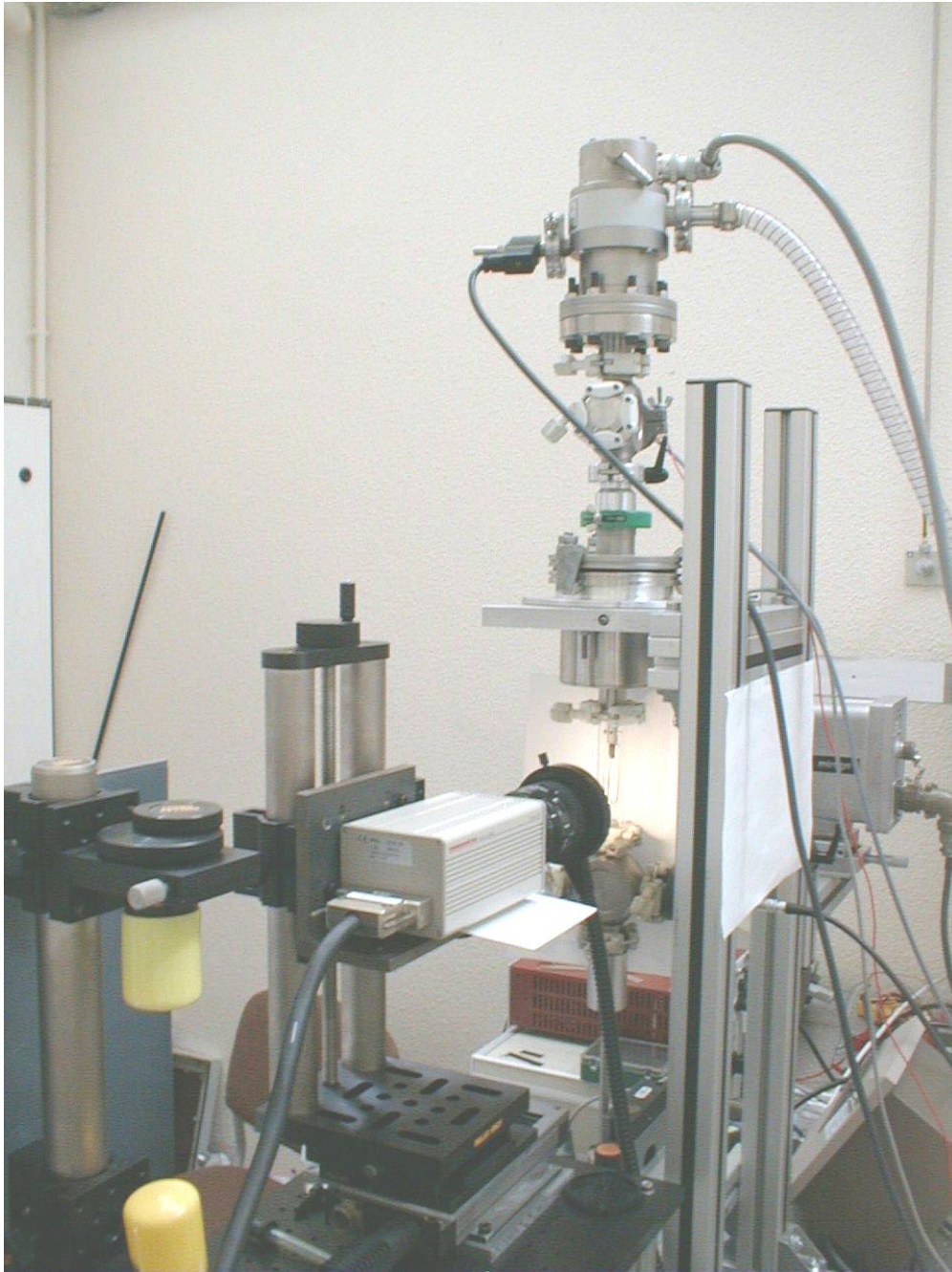


Figure. III.8: Configuration de la machine pour une mesure de déplacement par analyse d'images

jusqu'à une déformation mesurée supérieure à 8% l'essai a été arrêté, la fibre refroidie, et les distances d_1 mesurées. La quasi totalité de la déformation permanente de la fibre se retrouve entre les deux points de colle, d'autre part les distances d_1 n'ont pas évolué (voir figure III.7) ce qui prouve qu'il n'y a pas eu glissement de la fibre dans les mors en graphite et donc que la déformation mesurée est bien la déformation réelle du matériau testé. Il était possible de s'attendre à un tel résultat au vu du système de chauffage par effet joule qui permet de chauffer uniquement la fibre, l'énergie fournie par conduction aux mors étant trop faible pour entraîner une élévation de la température de la colle qui reste proche de la température ambiante (ceci a été vérifié par une mesure à l'aide d'un thermocouple collé sur un des mors).

Mesure du déplacement par analyse d'images : Afin de vérifier la possible utilisation d'un système de mesure de déplacement par analyse d'images, une caméra CCD a été installée sur la machine (figure III.8). Un fil de tungstène sur lequel de nombreux petits points de colle carbone ont été disposés a été testé. Les points de colle sont placés à l'aide d'un masque dans les carrés d'une grille de corrélation [Tardif, 1999]. Des images sont alors prises à différents états de contrainte puis traitées par un algorithme de calcul. Après corrélation les déformations entre plusieurs points de colle sont obtenues et permettent de déterminer la déformation entre ces points de colle. La valeur mesurée pour le module d'élasticité d'un fil de tungstène de diamètre 18 μm est $E = 432 \text{ GPa}$, valeur proche de 405 GPa, valeur déterminée par la méthode classique, confirmant ainsi la possible utilisation de cette technique. Elle présente tout de même certains inconvénients dans le cas de fibres de faible diamètre : (i) elle nécessite le dépôt de points de marquage sur la fibre qui peuvent influencer son comportement, (ii) l'algorithme utilisé ici demande un temps important de traitement des images prises (plusieurs heures) et (iii) cette technique de marquage ne paraît pas utilisable à haute température puisque les marques entraîneraient un refroidissement local de la fibre. Cependant, cette méthode paraît prometteuse dès lors que le marquage pourra être de faible taille et les calculs plus rapides.

2.3. Conclusion

La machine mise au point permet d'effectuer des mesures de déplacement de manière précise et fiable à haute température puisque la température des mors n'évolue pas, ceci permet d'avoir des valeurs de complaisance du système identiques à température ambiante et à haute température. Aucune déformation supplémentaire de la machine n'est due au chauffage. En

outre, l'incertitude sur la mesure de la force donnée par le constructeur et vérifiée par plusieurs étalonnage est de 0,5%. Enfin il a été vérifié que la température de la fibre était uniforme dans le sens radial (pas de vérification directe mais indirecte) et longitudinal et que la mesure de la température entre 1000 et 3000°C pouvait être obtenue par pyrométrie, et que les températures pouvaient être estimées convenablement grâce à la loi d'échange d'énergie valable sous vide poussé.

3. Procédures expérimentales

3.1. Essais de traction

3.1.1. Mesure du module d'élasticité

A température ambiante : Trois longueurs de jauge ont été retenues, 25, 50 et 75mm. Les essais sont menés jusqu'à rupture à une vitesse de 1% par minute sauf indication contraire. Entre 5 et 10 essais sont réalisés pour chaque longueur de jauge. La technique de correction de la complaisance (correction de la déformation machine) est utilisée pour déterminer la complaisance machine C_s qui est l'ordonnée à l'origine de la droite $C_a = f(L/d^2)$ (§I.3.5.2). La déformation vraie du matériau peut alors être déduite du déplacement. Le module d'élasticité est déterminé à 0,2% pour permettre des comparaisons des mesures.

Dans le cas des microcomposites le module d'élasticité de la fibre support, déterminé précédemment, permet de déterminer le module de la matrice grâce à la loi des mélanges :

$$E_c = (E_f \cdot V_f) + (E_m \cdot V_m) \quad \text{donc} \quad E_m = \frac{E_c - E_f \cdot V_f}{V_m} \quad (8)$$

Avec : E_c : module du microcomposite
 V_f : fraction volumique de fibre
 V_m : fraction volumique de matrice

E_f : module de la fibre
 E_m : module de la matrice

Etant donné les très fortes fractions volumiques de matrice (>90%), l'erreur introduite par l'utilisation de cette loi reste faible même si l'accrochage fibre-matrice n'est pas parfait.

A haute température : Ainsi que cela a été vu précédemment, la complaisance de la machine est identique à haute température et à température ambiante. Les matériaux étudiés étant élastiques à température ambiante, ils ont été testés à cette température dans un premier temps (test sans rupture), le module d'élasticité ainsi déterminé est noté E_0 . Ils ont été testés dans un deuxième temps à la température d'essai T jusqu'à rupture (module d'élasticité E). La vitesse de déformation imposée est la même qu'à température ambiante soit 1% par minute sauf indication

contraire. Le rapport E/E_0 permet alors d'observer l'évolution du module en fonction de la température. Pour chaque température, un minimum de 5 essais a été réalisé.

3.1.2. Mesure de la contrainte à rupture

Les fibres de carbone appartiennent à la famille des matériaux fragiles. Il est donc nécessaire d'effectuer de nombreux essais pour obtenir une distribution statistique des valeurs de la contrainte à rupture. Pour cette raison, des lots de 25 échantillons sont préparés. La longueur de jauge est 50 mm (meilleur compromis pour un bon alignement). La statistique de Weibull est supposée décrire la distribution statistique des contraintes de rupture (§I.3.5.2.). Celle-ci est décrite par le module de weibull m et le facteur d'échelle σ_0 .

Afin de déterminer les paramètres m et σ_0 , la probabilité de rupture P (formule (9) §I.3.5.2.) est déterminée par un estimateur peu sensible au nombre d'échantillons : $P=(i-0.5)/N$, N étant le nombre d'échantillons, et i étant le rang de la $i^{\text{ème}}$ contrainte à rupture, celles-ci étant classées par ordre croissant. L'expression (9) §I.3.5.2 s'écrit sous la forme logarithmique suivante :

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-P}\right)\right) = m \cdot \ln\sigma + \ln\left(\frac{V}{V_0\sigma_0^m}\right) \quad (9)$$

Ainsi en représentant $\ln(\ln(1/(1-P)))$ en fonction de $\ln(\sigma)$, une droite est obtenue (on prend $V_0 = 1\text{mm}^3$). La pente correspond au module de Weibull m et l'ordonnée à l'origine permet d'atteindre le facteur d'échelle σ_0 . Cette représentation est couramment appelée diagramme de Weibull.

Une mesure précise de la section est indispensable pour la détermination de la contrainte. La technique de mesure du diamètre par diffraction laser prenant en compte la correction de Gagnaire [**Gagnaire, 1986**] (§I.3.5.1.) s'avère justifiée pour des fibres de section circulaire. Les fibres XN05 et P100 ont une section parfaitement circulaire (§II.3.2.1 figure II.4). La fibre PANEX 33 a une section de forme quasi-circulaire mais présente une surface rugueuse. Enfin la fibre FC2 présente une section de forme "trèfle" ou "haricot" très éloignée d'une forme circulaire.

Afin de vérifier la validité de la technique de diffraction laser pour les fibres FC2 et PANEX 33, une étude comparative a été effectuée. Un lot de plusieurs fibres (> 20) a été utilisé pour les deux types de fibres. Le diamètre de chaque fibre d'un lot a été mesuré par diffraction laser et permet le calcul de l'aire de section droite en supposant qu'elle est

circulaire

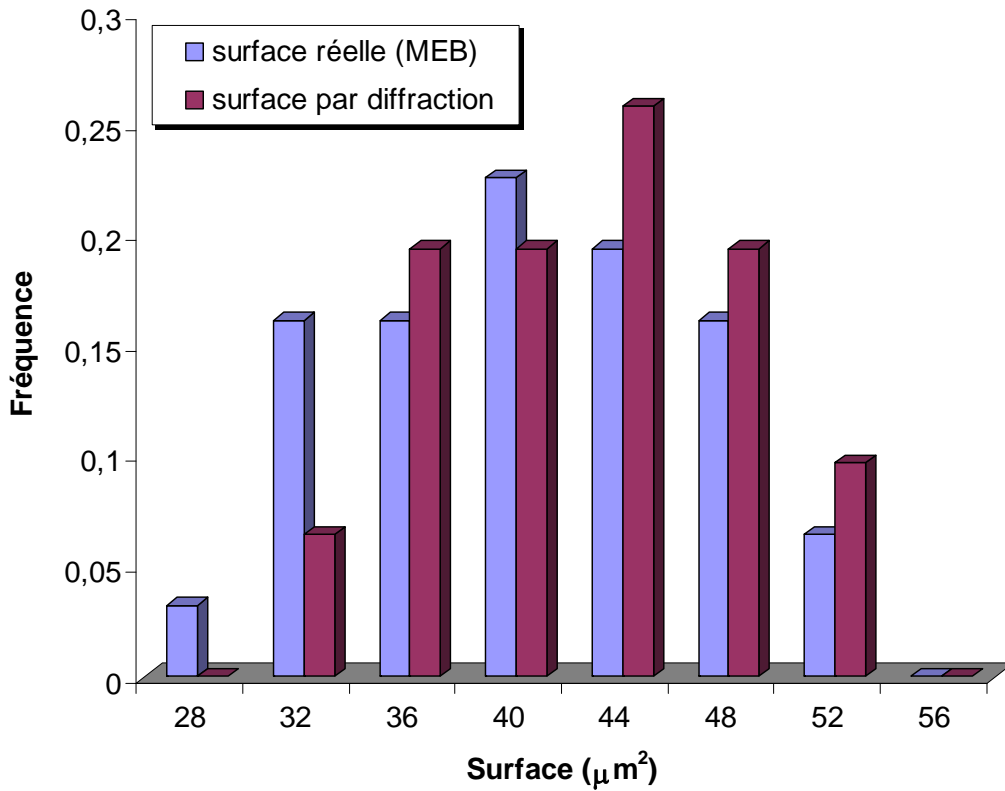


Figure. III.9: Histogramme de l'aire de la section droite pour la fibre PANEX 33.

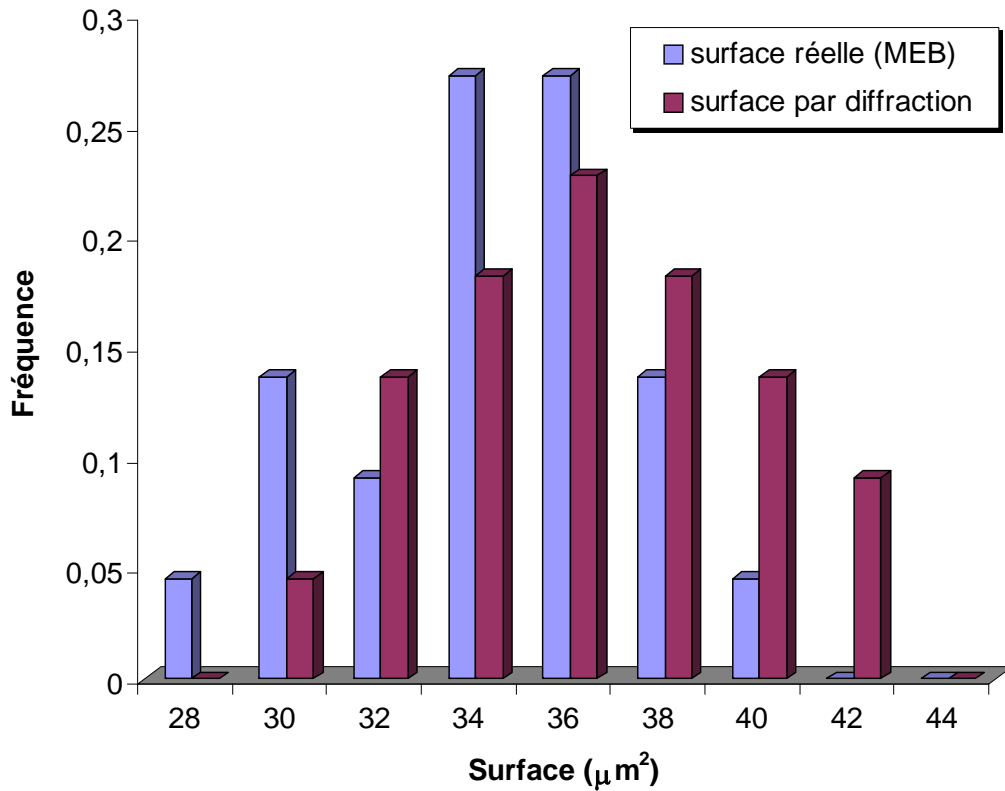


Figure. III.10: Histogramme de l'aire de la section droite pour la fibre FC2.

($\pi d^2/4$). Par la suite, une micrographie au microscope électronique à balayage de chacune de ces fibres a été analysée par un logiciel de traitement d'image ce qui a fourni une valeur précise de l'aire de la section droite réelle. Durant les mesures par diffraction laser il a été observé que pour la fibre PANEX 33 le diamètre n'est pas toujours constant sur quelques centimètres, il a donc été décidé pour cette fibre comme pour la fibre FC2 de réaliser une mesure par pas de un centimètre sur une longueur de fibre de 5 cm afin d'obtenir une valeur moyenne du diamètre. Les résultats sont regroupés aux figures III.9 et III.10 et dans le tableau III.1.

	Fibre PANEX 33		Fibre FC2	
	Diamètre moyen (μm) (écart type)	aire moyenne (μm^2) (écart type)	Diamètre moyen (μm) (écart type)	aire moyenne (μm^2) (écart type)
Diffraction	7,31 (0,49)	42,2 (5,7)	6,85 (0,33)	37,0 (3,6)
MEB	7,21 (0,55)	41 (6,2)	6,63 (0,34)	34,6 (3,5)

Tableau III.1 : Aire de la section droite des fibres FC2 et PANEX 33

Globalement, la diffraction laser a tendance à surestimer légèrement la valeur de la section droite par rapport à la mesure au microscope électronique à balayage. L'incertitude sur la mesure du diamètre par diffraction laser peut s'écrire simplement :

$$\frac{\Delta d_F}{d_F} = \frac{\Delta i}{i} \quad \text{soit} \quad \Delta d = \Delta d_F = \frac{d_F^2}{2\lambda D} \cdot \Delta i$$

pour $\Delta i = 1\text{mm}$ on a alors $\Delta d = 0,05\mu\text{m}$ pour un diamètre $d_F \approx 7\mu\text{m}$ (ce qui est le cas pour ces deux fibres). Pour la fibre PANEX 33 cette incertitude est en fait légèrement sous estimée car la forme de la section (circulaire mais surface rugueuse) provoque une figure de diffraction mal définie et il est donc plus difficile de déterminer le minimum d'intensité. Ce phénomène est aggravé pour la fibre FC2 ce qui explique l'écart plus important observé entre les deux techniques. Malgré cela la technique de diffraction laser fournit une valeur moyenne très proche de la valeur réelle avec une dispersion du même ordre de grandeur que la mesure de la surface réelle par analyse d'images. Cette technique pourra donc être utilisée pour la détermination du diamètre d'une fibre ou d'un microcomposite lors des différents essais.

Pour les microcomposites l'existence d'une liaison parfaite entre la fibre et la matrice est supposée sous des conditions de déformation imposée (qui sont les conditions retenues pour tous les essais) :

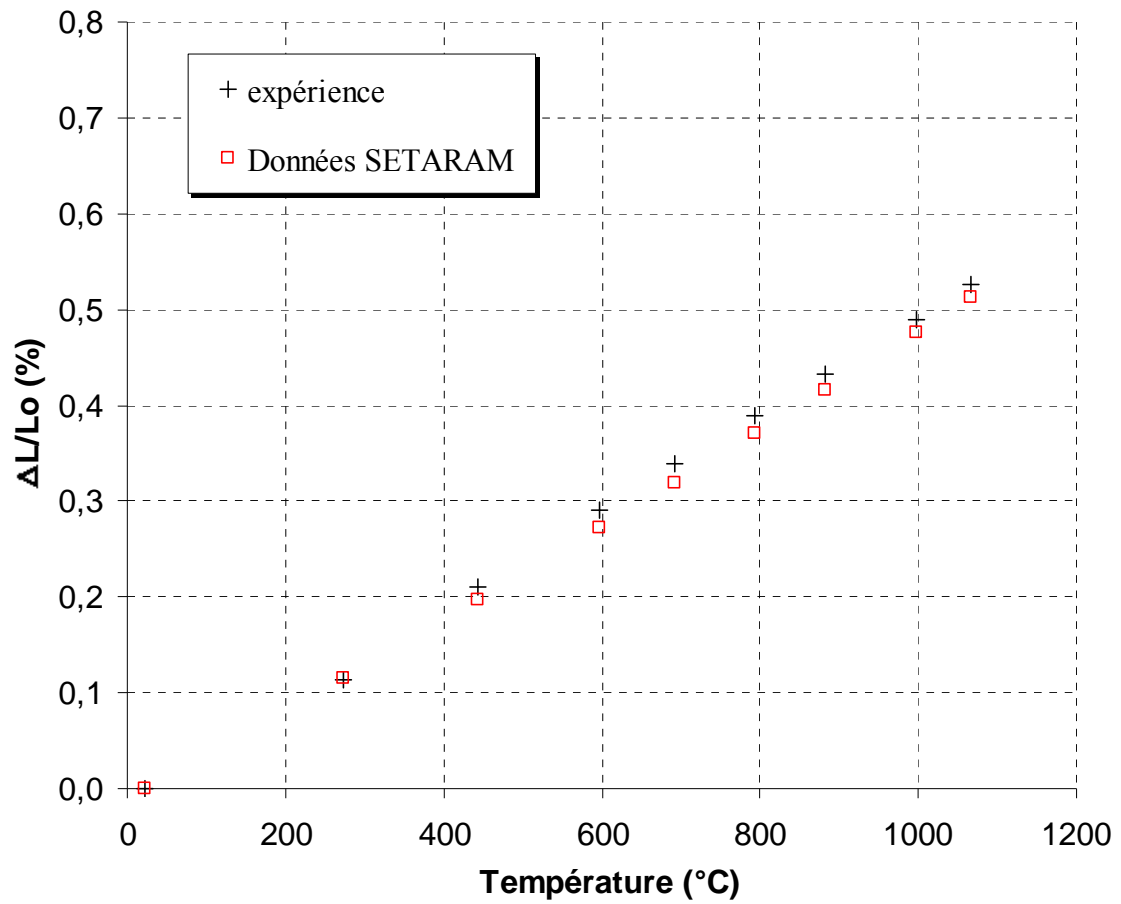


Figure. III.11: Dilatation thermique longitudinale d'un fil de tungstène ($d = 18\mu\text{m}$)

$$\varepsilon = \frac{\sigma_c}{E_c} = \frac{\sigma_m}{E_m} = \frac{\sigma_f}{E_f} \quad \Rightarrow \quad \sigma_m = \sigma_c \frac{E_m}{E_c} \quad \text{et} \quad \sigma_f = \sigma_c \frac{E_f}{E_c} \quad (10)$$

avec σ_c : contrainte du composite (mesurée) E_c : module du composite (mesuré)
 σ_m : contrainte de la matrice E_m : module de la matrice (déterminé)
 σ_f : contrainte de la fibre E_f : module de la fibre (connu)

La déformation à rupture de la matrice est faible comparativement à celle de la fibre ($\varepsilon_f^R > 2\%$ pour la fibre XN05), mais lorsque la matrice rompt, sa fraction volumique étant très importante, sa rupture entraîne la rupture immédiate de la fibre qui doit supporter une surcharge trop forte ($\sigma \gg \sigma_f^R$) :

- avant rupture :

$$\sigma_{f1} = \frac{\sigma_c E_f}{E_c} \quad \text{d'après (23)} \quad (11)$$

- après rupture de la matrice :

$$\sigma_{f2} = \frac{F_a}{S_f} = \frac{F_a}{V_f S_c} = \frac{\sigma_{Rc} S_c}{V_f S_c} = \frac{\sigma_{Rc}}{V_f} \quad (12)$$

F_a : force appliquée σ_{Rc} : contrainte à rupture du composite
 S_c : section du microcomposite S_f : section de la fibre

or expérimentalement $V_f < 0.1$ (§II.5 tableau II.10) donc $\sigma_f > 10 \sigma_{Rc}$, et l'expression (12) permet de comparer la contrainte supportée par la fibre à sa contrainte à rupture et donc de vérifier si la rupture de la matrice entraîne bien celle de la fibre.

3.2. Mesure de la dilatation thermique longitudinale

Très peu de mesures de dilatation thermique longitudinale à haute température ont été effectuées sur les fibres de carbone [Trinqucoste et al, 1996] [Villeneuve, 1991] [Tanabe et al, 1987]. La technique employée ici est simple. Grâce au capteur de force une contrainte négligeable de l'ordre de quelques MPa (~50mg) est appliquée sur une fibre de longueur 75mm. Cette contrainte est alors maintenue constante durant le chauffage de la fibre par déplacement du mors mobile. Il ne reste donc plus qu'à mesurer le déplacement imposé pour maintenir cette contrainte constante à chaque température d'essai. Le déplacement correspond à la dilatation longitudinale de la fibre sous l'effet de la température. Cette opération est rendue d'autant plus précise que l'acquisition informatique permet d'accroître le rapport signal/bruit. Pour vérifier la validité de cette technique, un essai a été effectué sur un fil de tungstène de 18 μm . Le résultat obtenu est présenté à la figure III.11. Les valeurs mesurées sont très proches de celles calculées à partir du polynôme de dilatation du tungstène (données SETARAM).

Les coefficients de dilatation des matrices ont été estimés à partir de mesures sur microcomposites d'après la formule issue de la loi des mélanges :

$$\alpha_c = \frac{(E_m \cdot V_m \cdot \alpha_m + E_f \cdot V_f \cdot \alpha_f)}{E_c} \quad (13)$$

α_c : coefficient de dilatation du microcomposité

E_c : module du microcomposité

α_m : coefficient de dilatation de la matrice

V_f : fraction volumique de fibre

α_f : coefficient de dilatation de la fibre

V_m : fraction volumique de matrice

Ayant déterminé précédemment E_m , E_f et E_c pour chaque température il est aisé d'en déduire α_m :

$$\alpha_m = \frac{(\alpha_c E_c - E_f \cdot V_f \cdot \alpha_f)}{E_m \cdot V_m} \quad (14)$$

Pour les fibres et matrices de carbone, ces mesures ne sont effectuées que pour des températures inférieures ou égales à celle à laquelle le matériau a été exposé lors du traitement thermique de façon à ne pas prendre en compte les modifications structurales consécutives à un THT. Ainsi, par exemple, la dilatation d'une fibre traitée à 1600°C a été déterminée seulement jusqu'à 1600°C et pas au delà, sinon des modifications structurales de la fibre, lors de l'essai en température, pourraient perturber les mesures.

Deux essais ont été réalisés pour chaque matériau (fibres et matrices).

3.3. Mesure de la résistivité/conductivité électrique

Etant donné le système de chauffage, la mesure de I et U aux bornes de la fibre (longueur autour de 75mm) permet de déterminer sa résistance électrique en fonction de la température mesurée et donc sa résistivité ρ ($\Omega \cdot m$) ou sa conductivité $\sigma = 1/\rho$ ($W^{-1} \cdot m^{-1}$) :

$$\rho_F = \frac{r_F \cdot S_F}{L} \quad (15)$$

ρ_F : résistivité électrique de la fibre ($\Omega \cdot m$)

r_F : résistance électrique de la fibre (Ω)

S_F : section de la fibre (m^2)

L : longueur de la fibre (m)

Ceci est rendu possible par la faible résistance de contact du collage. Celle-ci a été estimée en collant un fil de tungstène de 100 μm de diamètre (Résistance $\sim 1\Omega$) sur un cadre de montage classique pour une longueur de jauge de 50mm. La résistance totale mesurée aux bornes du fil (entre 1 et 5 Ω) est toujours voisine de la résistance du fil ($\sim 1\Omega$) ce qui confirme

que la résistance due au collage est faible. Les fibres de carbone sur une longueur de jauge de 75mm ayant des résistances très largement supérieures (au minimum plusieurs k Ω), la résistance de contact sera d'autant plus négligeable.

Ces mesures électriques ont été réalisées seulement sur les fibres car les microcomposites ont des résistances électriques bien inférieures et en outre les phénomènes de conduction à l'interface fibre-matrice sont très difficiles à modéliser ce qui ne permet pas de revenir précisément à la résistance de la matrice seule. Ainsi pour les fibres les mesures ont été effectuées sur un lot de 25 échantillons à température ambiante et sur 2 échantillons à haute température.

Enfin dans le but de mieux appréhender le comportement global des fibres de carbone trois d'entre elles ont été étudiées entre 10K et 300K pour compléter les résultats obtenus entre 300K et 2500K. Cette étude complémentaire a été réalisée au CRPP (Centre de recherche Paul Pascal ; Université Bordeaux I).

3.4. Mesure de la capacité calorifique sur monofilament.

3.4.1 Introduction

Une étude initiée par J.M Goyheneche a été menée conjointement sur la machine de traction à haute température, afin de réaliser une caractérisation thermique de monofilaments à très hautes températures.

La mesure de conductibilité / diffusivité thermique peut être réalisée de deux manières. Soit à partir d'une expérience en régime permanent (mesure de conductibilité thermique), soit à partir d'une expérience en régime instationnaire (mesure de diffusivité). La difficulté des mesures en régime permanent est de pouvoir parfaitement maîtriser les conditions aux limites aux frontières de l'échantillon. Cette remarque est d'autant plus pertinente à très haute température où les échanges radiatifs perturbent notablement les mesures thermiques. C'est pourquoi les mesures instationnaires sont le plus souvent utilisées.

Ainsi ayant mesuré la diffusivité thermique a_F et la capacité thermique C_F de la fibre à la température T, sa conductibilité thermique $\lambda_F(T)$ est donnée par la relation :

$$\lambda_F(T) = a_F(T) \rho_F(T) C_F(T) \quad (16)$$

La masse volumique à température ambiante ρ_{F0} est connue avec une bonne précision. Celle en température $\rho_F(T)$ peut être calculée grâce à la formule :

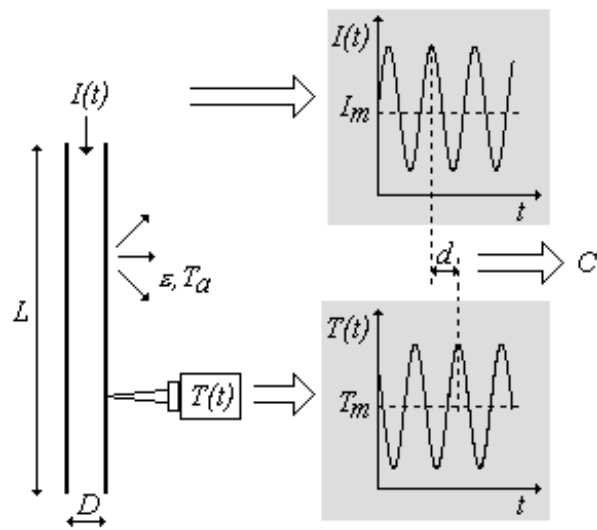


Figure. III.12: Principe de la mesure de la capacité thermique.

$$\rho_F(T) = \frac{\rho_{F0}}{(1+\alpha_1 T)(1+\alpha_r T)^2} \quad (17)$$

Pour l'instant seul α_1 est accessible. Il est possible, pour le coefficient de dilatation thermique radiale, de faire l'approximation qui conduit à une valeur moyenne $\alpha_r = 10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

C'est la mesure de la capacité thermique qui fait l'objet de l'étude présentée ici.

3.4.2. Principe de la mesure (figure III.12)

Le capacité thermique des fibres est généralement mesurée par calorimétrie différentielle à balayage [Dresselhaus et al, 1988]. J. M. Goyheneche propose une nouvelle méthode qui permet de mesurer la capacité thermique massique des fibres de 1000 à 3000°C.

La mesure consiste : (i) à faire circuler un courant électrique $I(t)$ modulé autour d'une valeur moyenne I_m à travers le filament, (ii) à mesurer simultanément le déphasage d de la température $T(t)$ en un point du filament en fonction de la fréquence f de modulation, (iii) à en déduire la capacité thermique massique C par une relation simple.

3.4.3. Modèle de comportement thermique du filament

L'échantillon est un filament de longueur L_F (5 à 8 cm) et de diamètre D_F (7 à 20 μm) parcouru par le courant $I(t)=I_m+\Delta I.\sin\omega t$. Sa surface extérieure S , portée à haute température (500 à 2200 °C), ne subit que des pertes radiatives vers une ambiance à la température T_a (25°C). Le filament est supposé être isotherme à la température $T(t)$ (§III.2.2.1.). Dans ces conditions, l'équation de l'énergie s'écrit :

$$\rho C V \frac{dT}{dt} = r I^2 - \varepsilon S F \sigma (T^4 - T_a^4) \quad (18)$$

Pour des expériences à haute température : (i) l'amplitude ΔI (quelques 0.1 mA) de modulation du courant est faible par rapport à sa valeur moyenne I_m (quelques mA), et (ii) l'amplitude (quelques dizaines de degrés) de modulation de la température est faible par rapport à sa valeur moyenne (plusieurs centaines de degrés). Par conséquent, la température du filament peut s'écrire sous la forme : $T(t)=T_m+\Delta T.\sin(\omega t + d)$ où d représente le déphasage entre les modulations de température et de courant. L'équation (18) conduit alors à deux relations, l'une associée à la composante moyenne de la température :

$$0 = r I_m^2 - \varepsilon S F \sigma (T_m^4 - T_a^4) \quad (19)$$

l'autre associée à sa composante oscillante :

$$\begin{aligned} \rho CV \frac{d}{dt}(\Delta T \sin(\omega t + d)) &= r[2I_m + \Delta I \sin(\omega t)]\Delta I \sin(\omega t) \\ &- \varepsilon S F \sigma [4T_m^3 + 6T_m^2 \Delta T \sin(\omega t + d) + 6T_m \Delta T^2 \sin^2(\omega t + d) + \Delta T^3 \sin^3(\omega t + d)]\Delta T \sin(\omega t + d) \end{aligned} \quad (20)$$

3.4.4. Identification de la capacité thermique

La relation (19) permet d'exprimer le terme $\varepsilon S F$, souvent difficile à quantifier, en fonction de paramètres mesurables expérimentalement :

$$\varepsilon S F = \frac{r I_m^2}{\sigma (T_m^4 - T_a^4)} \quad (21)$$

L'hypothèse des petites amplitudes de courant et de température permet de linéariser la puissance générée par effet Joule et les pertes radiatives dans la relation (20). La méthode particulière de linéarisation en régime périodique a été proposée et validée pour les pertes radiatives dans le cadre de la mesure de diffusivité thermique à très haute température [Goyheneche, 1997]. Elle est étendue ici à la source de chaleur par effet Joule. Un calcul instationnaire par différences finies prenant en compte le caractère non linéaire des deux phénomènes a montré que l'influence de ces deux linéarisations sur le déphasage entre courant et température est négligeable dans les conditions de l'expérience. Pour effectuer la linéarisation, les coefficients équivalents \tilde{r} et \tilde{h} sont définis tels que :

$$\begin{aligned} \tilde{r} &= r[2I_m + \Delta I \sin(\omega t)] \\ \tilde{h} &= \varepsilon S F \sigma [4T_m^3 + 6T_m^2 \Delta T \sin(\omega t + d) + 6T_m \Delta T^2 \sin^2(\omega t + d) + \Delta T^3 \sin^3(\omega t + d)] \end{aligned} \quad (22)$$

En posant que \tilde{r} et \tilde{h} sont égaux à leur valeur moyenne sur la période p de modulation :

$$\begin{aligned} \tilde{r} &\approx \frac{1}{p} \int_0^p r[2I_m + \Delta I \sin(\omega t)] dt \\ \tilde{h} &\approx \frac{1}{p} \int_0^p \varepsilon S F \sigma [4T_m^3 + 6T_m^2 \Delta T \sin(\omega t + d) + 6T_m \Delta T^2 \sin^2(\omega t + d) + \Delta T^3 \sin^3(\omega t + d)] dt \end{aligned} \quad (23)$$

soit encore :

$$\tilde{r} \approx 2I_m r \quad \tilde{h} \approx 4\varepsilon S F \sigma T_m^3 \left(1 + 2 \frac{\Delta T^2}{T_m^2}\right) \approx 4\varepsilon S F \sigma T_m^3 \quad (24)$$

L'équation (20) s'écrit alors simplement :

$$\rho CV \frac{d}{dt}(\Delta T \sin(\omega t + d)) = \tilde{r} \Delta I \sin(\omega t) - \tilde{h} \Delta T \sin(\omega t + d) \quad (25)$$

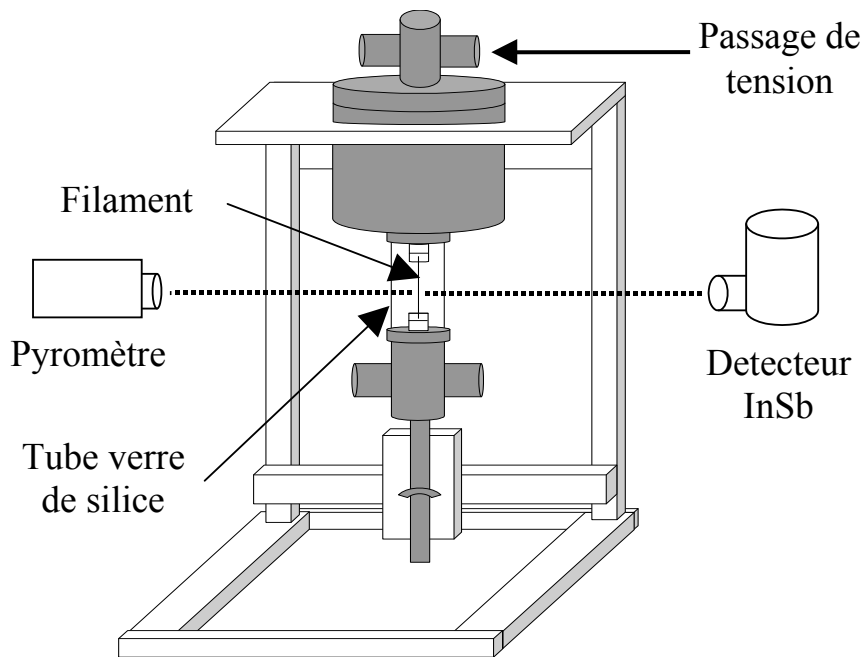


Figure. III.13: Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de la capacité thermique.

L'intégration de cette équation différentielle est immédiate et conduit à exprimer la tangente du déphasage d sous la forme :

$$tg(d) = -\frac{\omega \rho C V}{\tilde{h}} \quad (26)$$

soit encore en utilisant les relations (24) et (21) :

$$tg(d) = -\frac{\omega \rho C V (T_m^4 - T_a^4)}{4r I_m^2 T_m^3} \quad (27)$$

Le produit ρV dans cette relation indique que le déphasage est une fonction de la masse du filament qui est conservée tout au long de l'expérience. Ainsi, cette dernière peut être évaluée à partir de la masse volumique ρ° et des dimensions de l'échantillon D° et L° mesurées à température ambiante. Par ailleurs, la résistance électrique r peut être déduite d'une mesure de courant I_m et de tension U_m aux bornes du filament, en régime permanent et à la température T_m . La relation (27) devient alors :

$$tg(d) = -\frac{\pi^2 C \rho^\circ D^{\circ 2} L^\circ (T_m^4 - T_a^4)}{8U_m I_m T_m^3} f \quad (28)$$

En pratique, $tg(d)$ est mesurée pour différentes valeurs de la fréquence f (typiquement : 3, 6, 9, 12 Hz), les résultats sont approchés par une droite de pente $-a$ passant par l'origine du repère, et finalement la capacité thermique massique C est calculée à partir de la relation :

$$C = \frac{8U_m I_m T_m^3}{\pi^2 \rho^\circ D^{\circ 2} L^\circ (T_m^4 - T_a^4)} a \quad (29)$$

3.4.5. Procédure expérimentale

Montage (figure III.13) : Le filament (diamètre $\approx 10-20 \mu\text{m}$, longueur $\approx 50-80 \text{ mm}$) est maintenu entre les deux mors en graphite. L'ensemble est placé dans une cellule en verre de silice à l'intérieur de laquelle est réalisé un vide poussé ($P < 10^{-3} \text{ Pa}$). Une alimentation pilotable permet d'imposer une différence de potentiel modulée aux bornes du filament. La température absolue de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique bichromatique, tandis que la modulation de température est relevée par un détecteur infrarouge de type InSb (détection centrée autour de $5 \mu\text{m}$). A très haute température, la présence de la paroi en verre de silice ne perturbe ni la mesure de la température absolue, ni celle de la modulation de température.

Le détecteur InSb n'ayant été prêté que pour une durée limitée seul un essai par fibre étudiée (fibres P100, XN05 brute et PANEX 33 traitée à 2200°C) a pu être réalisé.

Incertitude de mesure : L'incertitude relative $\Delta C/C$ est déduite de la relation (29) :

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta U_m}{U_m} + \frac{\Delta I_m}{I_m} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta \rho^o}{\rho^o} + 2 \frac{\Delta D^o}{D^o} + \frac{\Delta L^o}{L^o} + \frac{4T_a^4}{T_m^4 - T_a^4} \frac{\Delta T_a}{T_a} + \frac{3(T_m^4 - T_a^4) - 4T_m^4}{T_m^4 - T_a^4} \frac{\Delta T_m}{T_m} \quad (30)$$

Pour chacune des grandeurs mesurées, les incertitudes sont estimées à : $\Delta U_m/U_m = \pm 0.3 \%$; $\Delta I_m/I_m = \pm 0.3 \%$; $\Delta \rho^o = \pm 10 \text{ kg.m}^{-3}$ (déviations standard sur pycnomètre hélium) ; $\Delta D^o/D^o = \pm 1.5 \%$ (mesure MEB et/ou diffraction laser) ; $\Delta L^o = \pm 0.2 \text{ mm}$; $\Delta T_a = \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta T_m = \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta a/a = \pm 0.05 \%$. Typiquement, pour la caractérisation d'une fibre de masse volumique $\rho = 2000 \text{ kg.m}^{-3}$ et de longueur $L = 75 \text{ mm}$, l'incertitude de mesure varie de 7.3 % à 500 °C, à 5.1 % à 2500 °C. Ce calcul d'incertitude ne prend pas en compte l'erreur due au modèle de comportement.

4. Conclusion

La machine mise au point permet donc de déterminer de nombreuses propriétés à haute température sur les fibres et certaines propriétés des matrices de carbone. En effet le choix de l'étude des matrices à travers des microcomposites ne permet pas d'effectuer des mesures précises de la résistivité et de la capacité thermique en raison de l'influence importante de l'interface sur les propriétés de conduction et la moindre homogénéité de la température le long de l'échantillon. Cependant les propriétés mécaniques et les coefficients de dilatation de ces matrices ont été déterminés. Les températures d'essais ont toujours été choisies afin de ne pas entraîner de modification structurale en cours d'essai (température d'essai inférieure à la température d'élaboration ou de THT suivant les matériaux). Ceci permet une meilleure compréhension des phénomènes observés.

Le tableau III.2 résume le nombre d'échantillons analysés pour chaque fibre et matrice et pour chaque propriétés mesurée, ceci pour faciliter la compréhension des chapitres suivants qui seront consacrés aux mesures expérimentales et aux relations entre les propriétés mesurées et la structure et texture des échantillons.

Chapitre IV

Détermination des propriétés électriques et thermiques

1. Introduction

Le chapitre précédent était consacré à la description de la machine de traction à haute température et des procédures expérimentales mises au point pour la mesure des différentes propriétés physiques et mécaniques des fibres et des matrices de carbone. Ce sont les propriétés électriques et thermiques qui font l'objet de ce chapitre.

Dans un premier temps la conductivité électrique sera mesurée ce qui permettra par une loi empirique d'évaluer la conductibilité thermique de chaque fibre de carbone à température ambiante. Par la suite les dilatations longitudinales seront déterminées de la température ambiante à 2200°C pour les fibres et matrices de carbone. Enfin en vue de déterminer à moyen terme la conductibilité thermique à haute température de fibres de carbone, la mesure de la capacité thermique sera effectuée pour trois fibres de carbone.

2. Mesures de la résistivité électrique des fibres de carbone.

2.1. Introduction

Le graphite HOPG se comporte comme un semi-métal, à savoir, ses bandes de valence et de conduction se recouvrent légèrement [Dresselhaus et al, 1988]. Ce recouvrement est dû aux interactions interplanaires sans lesquelles le graphite serait un semi-conducteur avec une bande interdite, E_g nulle. Il est donc évident que l'introduction de désordre tel que celui présent dans les fibres de carbone va modifier ces interactions. En effet quand le désordre turbostratique apparaît la dégénérescence entre bande de valence (B.V.) et bande de conduction (B.C.) s'ensuit et peut conduire à l'apparition d'une bande interdite E_g (différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence) non nulle propre aux semi-conducteurs. Plus le désordre est alors important plus la résistivité à une température donnée, augmente. Les travaux ont porté jusqu'à présent sur le comportement à basses températures (0-300K) [Nysten, 1991], [Dresselhaus et al, 1988], et aucune étude à haute température n'a encore été effectuée pour des fibres de carbone en dehors de fibres VGCF [Heremans et al, 1988] (§I.3.4.1.).

2.2. Mesures à température ambiante.

La résistivité de toutes les fibres a été mesurée avant et après les divers traitements thermiques (conditions présentées §III.4 tableau III.2). Bien que les mécanismes de conduction

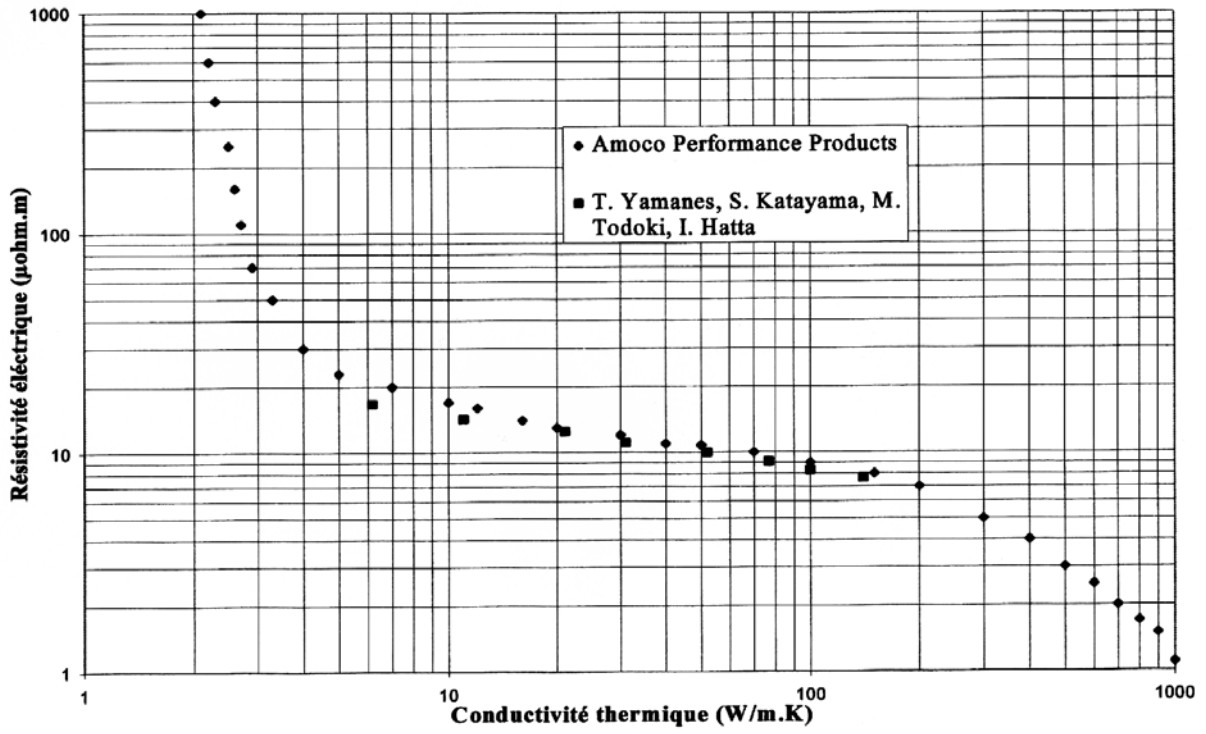


Figure. IV.1: Relation empirique entre la résistivité électrique ρ et la conductibilité thermique κ pour des fibres de carbones [Yamane et al, 1990].

électrique (par porteurs de charges) et thermique (par phonons) soient différents il existe une relation expérimentale entre la résistivité électrique des fibres et leur conductibilité thermique, valable à température ambiante et présentée figure IV.1. Cette relation est due au fait que les deux modes de transport sont dépendants de la perfection cristalline du réseau carboné, notamment de la valeur du paramètre L_a . Les résultats de la mesure des résistivités électriques ainsi que les valeurs de la conductibilité thermique déduites à l'aide de la relation empirique liant la résistivité à la conductibilité (figure IV.1) sont regroupés au tableau IV.1. Les fibres XN05 et FC2 ont une résistivité élevée et une conductibilité thermique très proche (autour de $4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) quel que soit le traitement thermique. Ceci confirme bien que ces fibres sont non graphitisables. La fibre PANEX 33 voit sa résistivité chuter modérément (conductibilité thermique augmente) en fonction de la température de traitement thermique, ce qui confirme son caractère partiellement "graphitisable" (en fait elle s'organise un peu mieux). Enfin, la fibre P100, qui possède des domaines cohérents de grande taille et une texture très anisotrope, présente effectivement une faible résistivité et une forte conductibilité thermique. Les mesures de résistivité rendent donc bien compte du degré d'organisation de la structure et de la texture.

		Résistivité $\rho(\mu\Omega.m)$ (écart type)	Conductibilité thermique estimée ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
FC2	Brute	73 (5)	2,8
	THT 1600°C	55 (5)	3
	THT 2200°C	48 (3)	3,2
PANEX 33	Brute	14,3 (0,8)	15
	THT 1600°C	12,2 (0,8)	20
	THT 2200°C	9,8 (0,6)	50
XN05	Brute	24,8 (0,5)	4,1
	THT 2200°C	23,8 (0,6)	4,2
P100	Brute	2,7 (0,2)	500

* conductibilité thermique estimée grâce à la relation expérimentale présentée figure IV.1.

Tableau IV.1 : Résistivité et conductibilité thermique à 300K pour les fibres de carbone

2.3. Influence de la température d'essai.

Toutes les fibres ont été étudiées entre 300K et la température maximale possible avant modification de la structure. La variation de conductivité électrique mesurée en fonction de la température est caractéristique de semi-conducteurs intrinsèques puisqu'il existe dans ce cas la relation caractéristique :

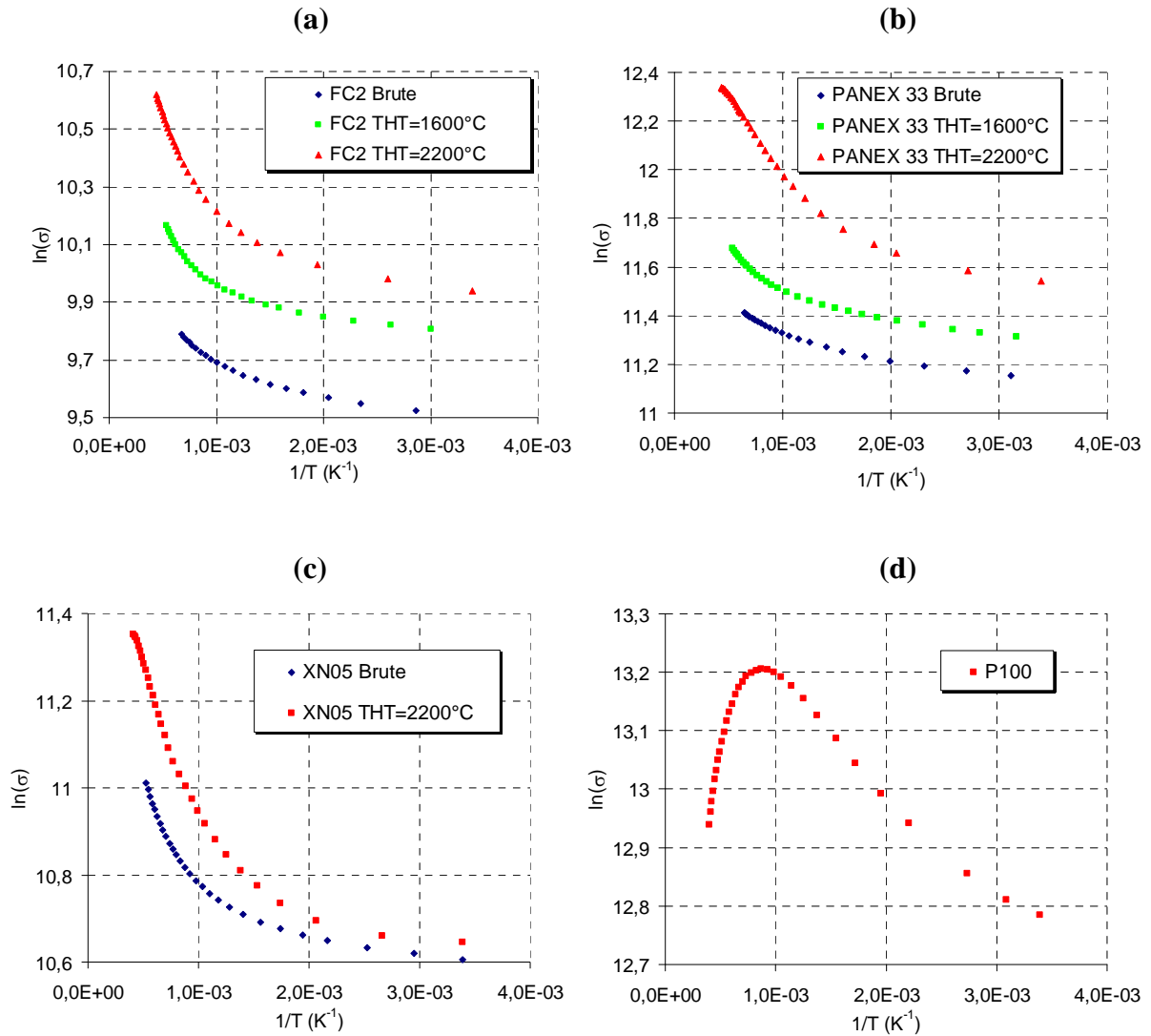


Figure. IV.2: Evolution de la conductivité électrique à partir de 300K en fonction des traitements thermiques pour les fibres (a) FC2, (b) PANEX 33, (c) XN05 et (d) P100

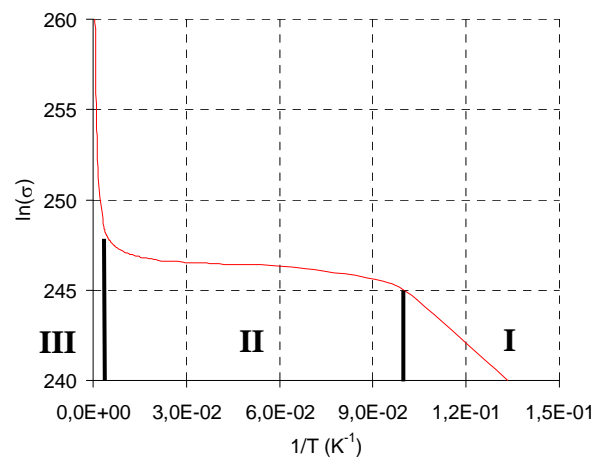


Figure. IV.3: Exemple d'évolution de la conductivité électrique d'un semi-conducteur extrinsèque

$$\sigma = C \exp\left(\frac{-\Delta E}{2kT}\right) \quad (1)$$

σ : conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)

k : constante de Boltzmann ($8,265 \cdot 10^{-5}$ eV)

T : température (K)

ΔE : Bande interdite $E_c - E_v = E_g$

Les résultats sont présentés sous forme logarithmique $\ln(\sigma) = f(1/T(K))$ (figure IV.2) qui pour un semi-conducteur intrinsèque se traduit par une droite dans certains domaines de température.

Pour toutes les fibres le comportement observé est plus complexe que le cas simple du semi-conducteur intrinsèque pour lequel la conductivité électrique est due aux migrations opposées des électrons et des trous, en nombre égal. Les fibres FC2, PANEX 33 et XN05 ont un comportement similaire, à savoir une conductivité électrique qui augmente avec la température, d'abord faiblement puis de manière plus sensible, et se manifeste alors pour les fibres traitées à 2200°C par un domaine linéaire. Il s'agit ici de comportements typiques observés pour des semi-conducteurs extrinsèques, pour lesquels la présence d'impuretés ou de défauts dans le matériau peut modifier les concentrations en porteurs de charge, de façon à les rendre inégales. Pour ces matériaux, même des concentrations en "impuretés" très inférieures à 1 p.p.m. peuvent conduire à un comportement très éloigné de celui du matériau pur. En règle générale, ces matériaux présentent trois domaines distincts représentés à la figure IV.3.

(i) domaine I : aux basses températures la variation est linéaire, c'est le domaine de conductivité extrinsèque où l'énergie thermique est suffisante pour ioniser les impuretés qui fournissent ainsi des électrons au bas de la bande de conduction

(ii) domaine II : aux températures moyennes l'équilibre d'ionisation de l'impureté est totalement déplacé vers la droite, c'est le domaine de saturation où le nombre de porteurs est constant. La température de transition entre les domaines I et II est d'autant plus élevée que le taux de "dopage" (impuretés ou défauts) est important.

(iii) domaine III : aux hautes températures la variation redevient linéaire, de pente $-\Delta E/2k$ caractéristique du matériau. C'est le domaine de conductivité intrinsèque où l'énergie thermique est suffisante pour assurer des transitions électroniques B.VTM B.C.

Pour les fibres, aux hautes températures, l'énergie thermique est suffisante pour assurer des transitions électroniques, c'est le domaine de conductivité intrinsèque propre à la structure électronique de chaque fibre. Dans ce domaine, la bande interdite E_g est déterminée grâce à l'expression (1) : $E_g = 0,177$ eV pour la fibre FC2 (THT 2200°C), $E_g = 0,154$ eV pour la fibre XN05 brute ou traitée à 2200°C et $E_g = 0,119$ eV pour la fibre PANEX 33 (THT 2200°C). Les résultats montrent bien que plus la structure de la fibre est désorganisée (fibre FC2) plus E_g est

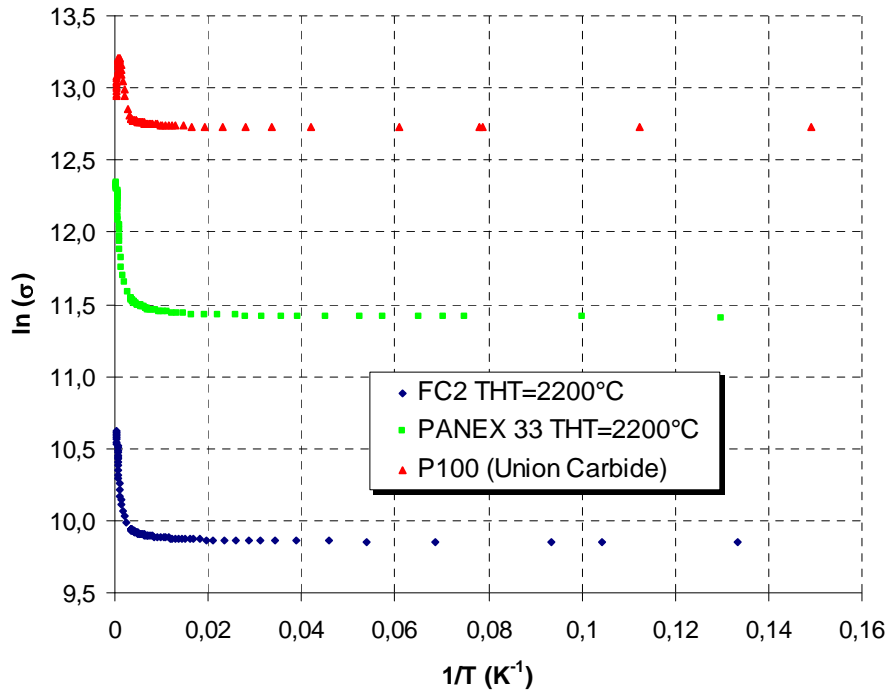


Figure. IV.4: Evolution de la conductivité électrique dans la gamme 10-2500K pour 3 fibres.

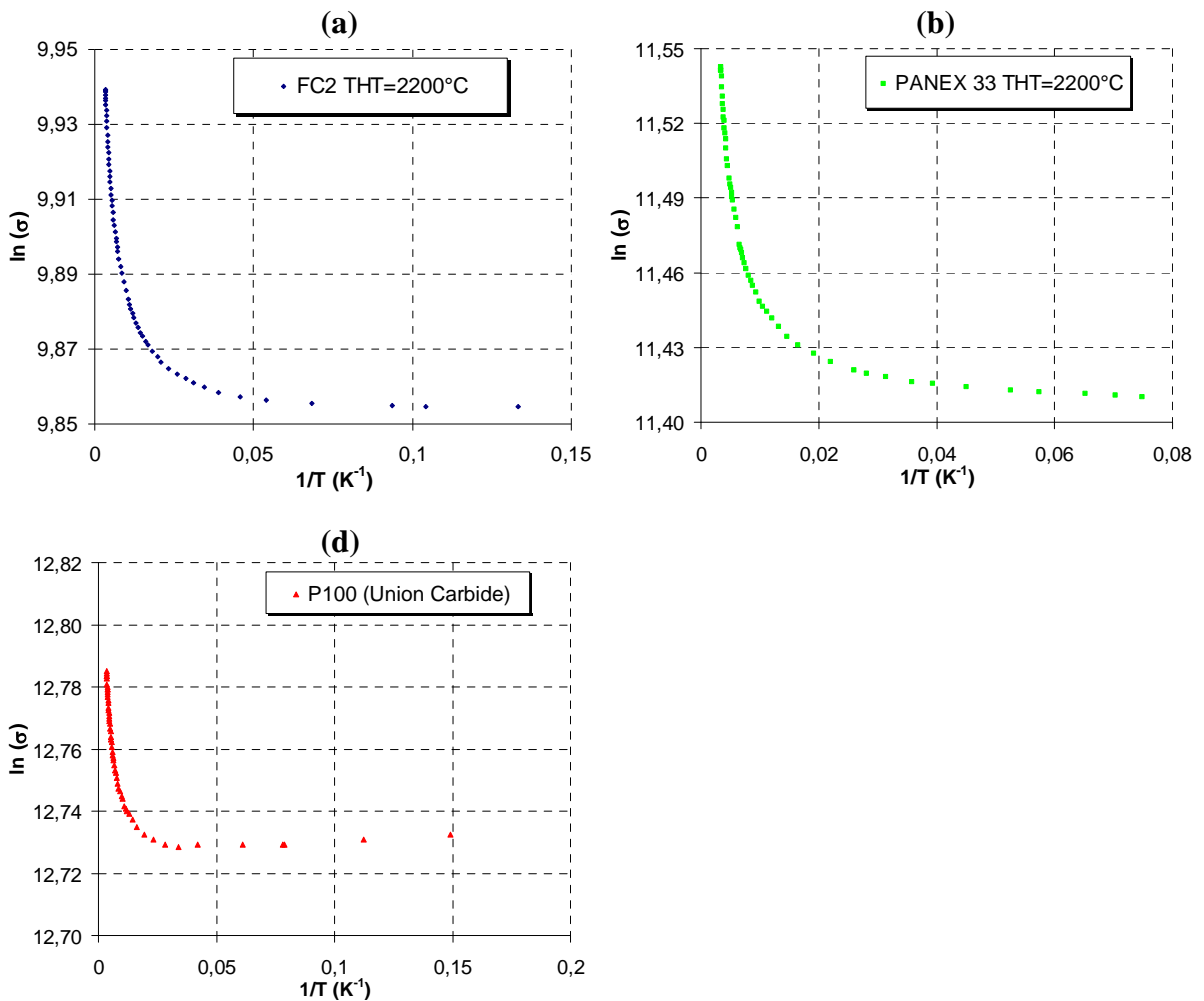


Figure. IV.5: Evolution de la conductivité électrique dans la gamme 10-300K pour les fibres, (a) fibre FC2 THT 2200°C, (b) PANEX 33 THT 2200°C et (c) P100

important.

Afin de mieux appréhender le comportement du domaine I sur la figure IV.3, des essais à basses températures (7-300K) ont été réalisés sur les fibres FC2 THT 2200°C, PANEX 33 THT 2200°C et P100. Les résultats obtenus sont regroupés figure IV.4. (7-2500K) et figure IV.5 (7-300K). L'échelle de la figure IV.4 ne permet pas de noter de grande variation à basse température. La figure IV.5 permet d'observer de légères variations de la conductivité. Pour les fibres FC2 et PANEX THT 2200°C l'augmentation de conductivité avec la température est quasi nulle dans la gamme 7-30K. Dans cette même gamme de température (7-30K) la fibre P100 voit sa conductivité très légèrement diminuer ce qui la rapproche du comportement du graphite HOPG (semi-métallique). Par la suite son comportement rejoint celui observé pour les autres fibres.

La fibre P100 est donc la fibre dont le comportement est le plus complexe puisqu'aux très basses températures la conductivité diminue très légèrement puis augmente avec une zone linéaire dans la gamme 400-900K ($E_g=0.039\text{eV}$) et enfin rechute très fortement par la suite (figure IV.2d).

Les bandes interdites E_g mesurées restent faibles par rapport à un semi-conducteur classique tel que le silicium ($E_g=1,1\text{ eV}$) ou le germanium ($E_g=0,72\text{ eV}$). D'autre part pour un semi-conducteur classique, la bande interdite (B.I.) ne varie quasiment pas avec la température tout comme la masse effective. Dans le cas des fibres de carbone toute la structure varie avec la température, la B.I évolue ainsi que la masse effective. La relation de Maxwell-Boltzman ne peut plus être appliquée de manière rigoureuse. En effet dans un semi-conducteur classique la densité de porteurs et la mobilité des porteurs évoluent en sens inverse selon des lois connues :

$$\text{Densité de porteurs} = f [\exp(T)] \qquad \text{Mobilité des porteurs} = f [T^{-3/2}]$$

Ainsi la densité l'emporte sur la mobilité aux hautes températures. Pour les fibres ces lois ne sont plus valables, la densité augmente moins vite et la mobilité chute moins rapidement. Le comportement de la fibre P100 est plus complexe puisqu'aux très hautes températures sa conductivité rechute ($\sigma_{2200^\circ\text{C}} = \sigma_{170^\circ\text{C}}$), son comportement s'écartant alors complètement de celui d'un semi-conducteur extrinsèque et se rapprochant du monocristal de graphite. Ceci est probablement dû à une diminution plus rapide de la mobilité des porteurs de charge à haute température en comparaison avec l'augmentation de la densité des porteurs.

Les phénomènes mis en jeu sont donc très complexes. Des études complémentaires approfondies permettraient de les relier à la structure et la texture de la fibre de manière quantitative. Il est cependant possible d'après les mesures effectuées de relier la chute de

conductivité à haute température à une meilleure organisation de la structure et texture (cas de la fibre P100).

Ainsi bien que les essais à haute température n'apportent pas une meilleure compréhension des phénomènes de conduction électrique ils représentent une source de renseignements intéressante. D'autre part les mesures de résistivité à température ambiante permettent, grâce à l'aide d'une relation empirique, d'estimer la conductibilité thermique. D'une manière générale, les mesures électriques reflètent les différences de structure et de texture identifiées par d'autres techniques de caractérisation structurale. A cet égard, elles seraient utiles dans le cadre d'une étude approfondie de la structure et de la texture des fibres de carbone.

3. Dilatation longitudinale des fibres et matrices de carbone

3.1. Fibres

Les mesures de dilatation longitudinale de toutes les fibres avant et après traitement (conditions présentées §III.4 tableau III.2) sont présentées aux figures IV.6 à IV.9 respectivement pour les fibres FC2, PANEX 33, XN05 et P100 (Les barres d'incertitude n'ont pas été représentées car trop faibles pour être distinguées). Les points expérimentaux ($\Delta L/L_0$ en %) ont été approchés avec des polynômes de degré 4 (traits continus sur les figures) dont les coefficients sont donnés dans le tableau IV.2, et les coefficients de dilatation thermique α_1 sont déduits de la dérivation de ces polynômes :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = A \cdot T^4 + B \cdot T^3 + C \cdot T^2 + D \cdot T + E \quad (2)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT} \quad (3)$$

avec : L_0 la longueur de jauge ($\sim 75\text{mm}$) $\frac{\Delta L}{L_0}$ en % et T en °C

Le comportement de ces fibres peut être classé en deux catégories. D'une part, celui des fibres peu organisées, FC2 et XN05, qui présentent un coefficient de dilatation positif augmentant de manière quasi linéaire avec la température jusqu'à 1500°C avant d'augmenter plus rapidement au delà ; d'autre part, celui des fibres PANEX 33 et P100 qui ont des coefficients de dilatation négatifs à température ambiante dont les valeurs s'annulent respectivement entre 100 et 200°C (suivant les traitements thermiques) pour la fibre PANEX et

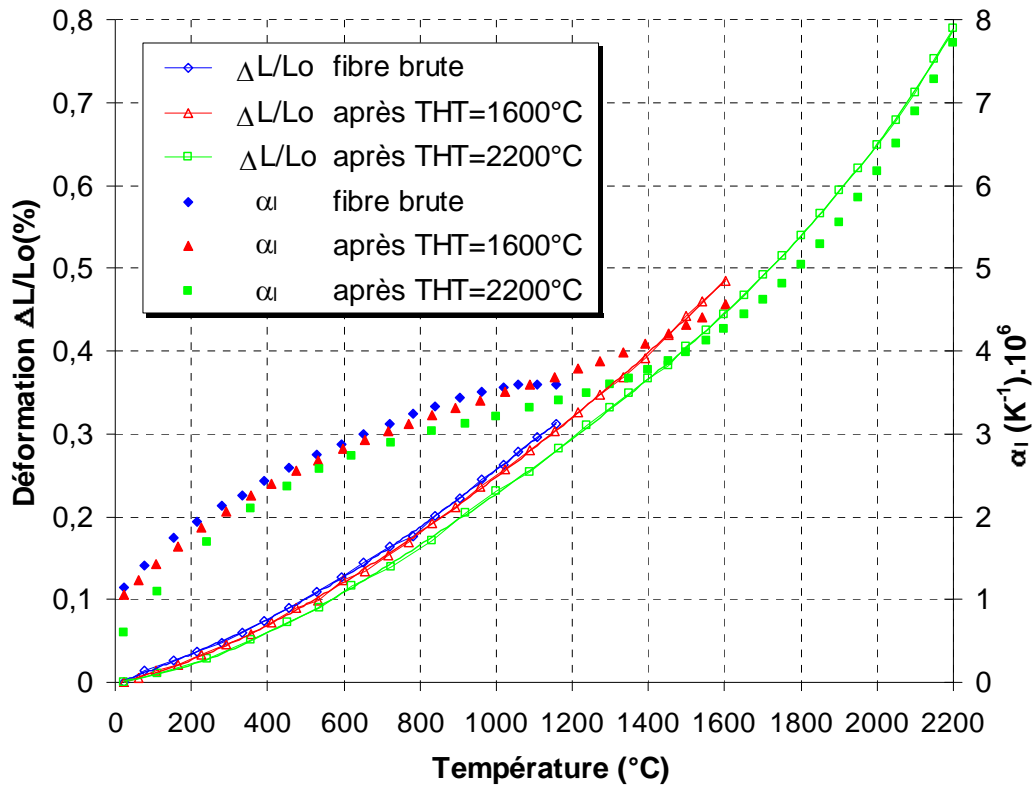


Figure. IV.6: Dilatation d'une fibre FC2

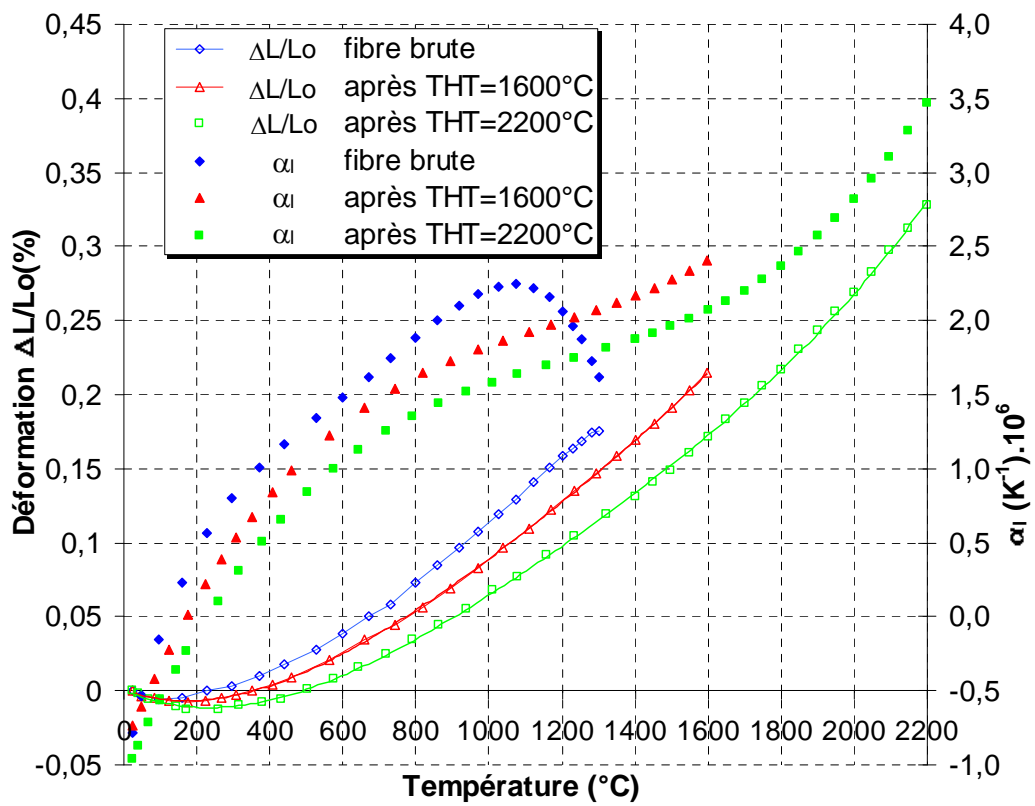


Figure. IV.7: Dilatation d'une fibre PANEX 33

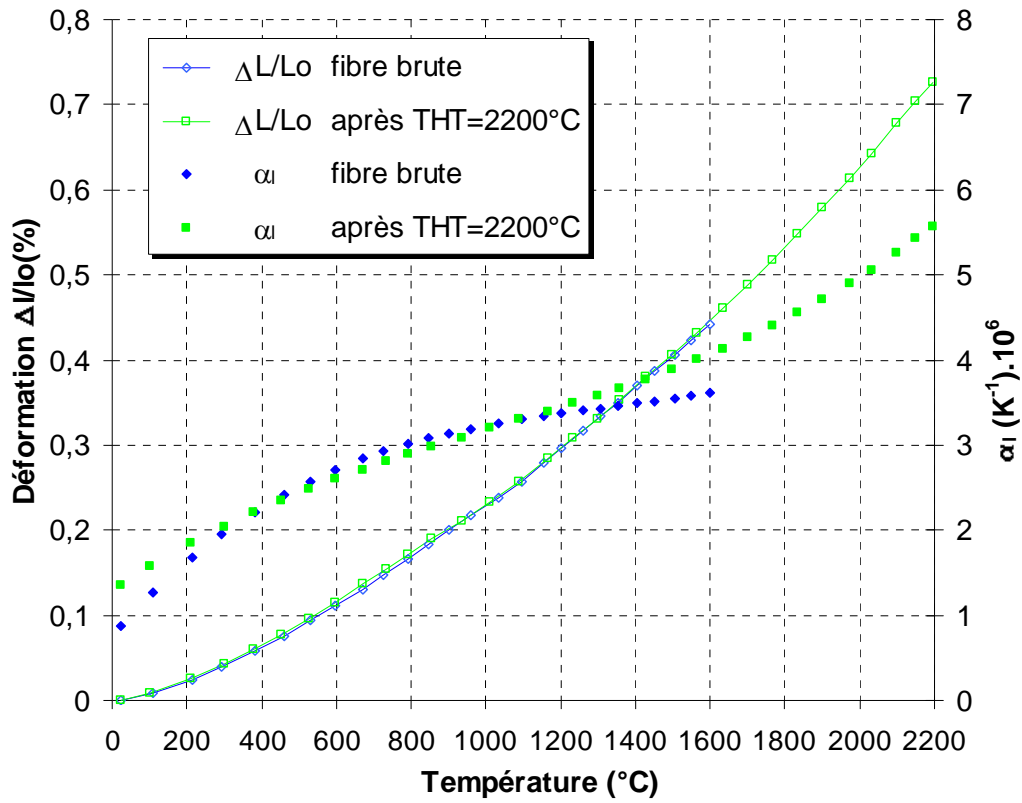


Figure. IV.8: Dilatation d'une fibre XN05

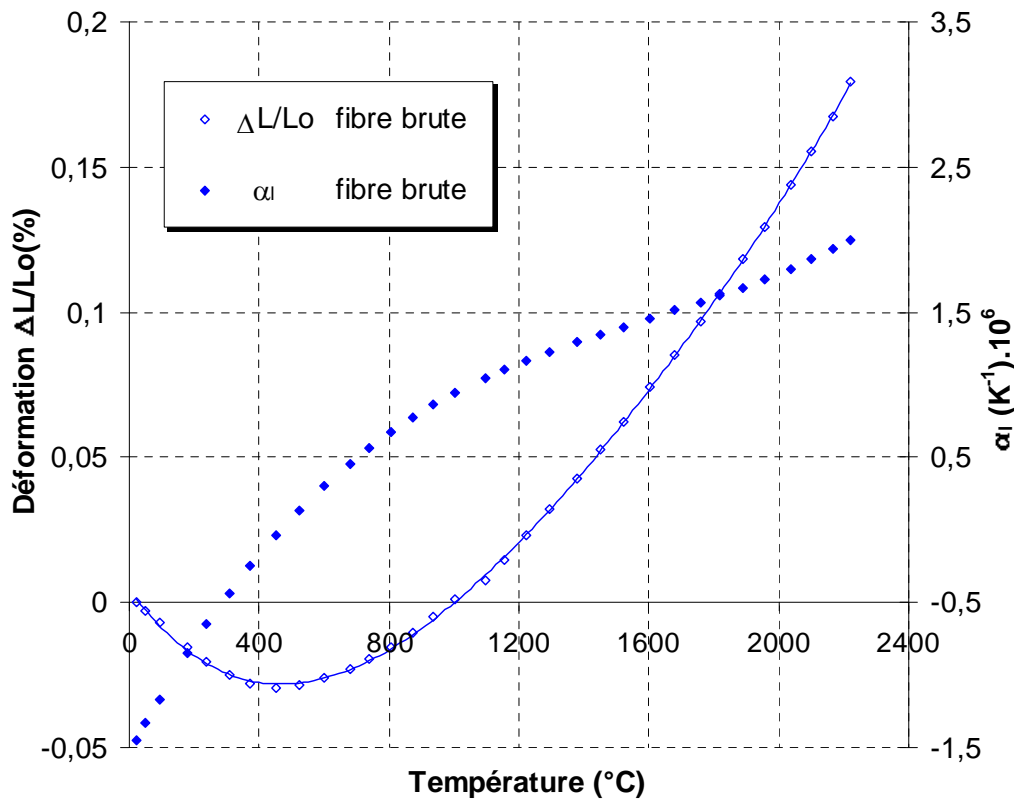


Figure. IV.9: Dilatation d'une fibre P100

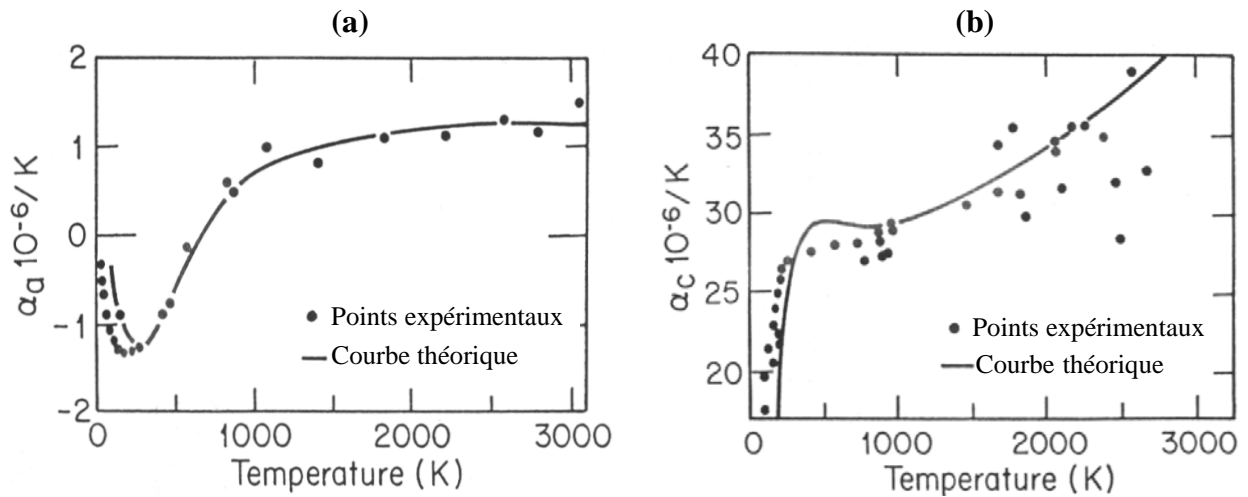


Figure. IV.10: Dilatation du monocristal de graphite dans (a) le sens longitudinal, (b) le sens transverse [Morgan, 1972] et [Nelson et al, 1945]

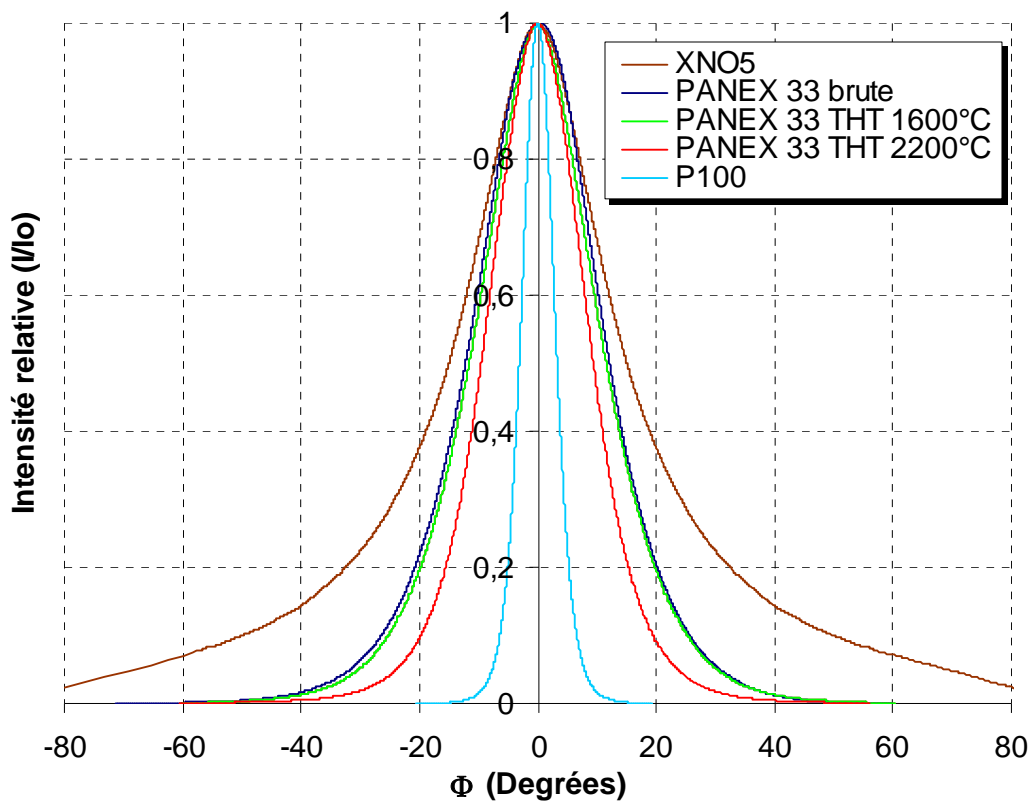


Figure. IV.11: Distribution $I(\phi)$ pour les fibres de carbone

autour de 500°C pour la fibre P100. Ce comportement atypique est à rapprocher de celui du monocristal de graphite rappelé figure IV.10a en fonction de la direction observée. En effet comme cela a été montré précédemment (II.3.2.2 tableau II.2), ces deux fibres possèdent un orientation préférentielle des plans de graphène suivant l'axe de la fibre. Les distributions d'intensité $I(\phi)$ mesurées par DRX qui sont regroupées figure IV.11 indiquent le degré d'anisotropie. Ces distributions $I(\phi)$ indiquent la fraction de plans se trouvant dans une direction donnée ϕ par rapport à l'axe de la fibre. La distribution $I(\phi)$ de la fibre XN05 est beaucoup plus large ce qui reflète son caractère plus isotrope que la fibre PANEX 33 laquelle apparaît plus isotrope que la fibre P100. Les coefficients de dilatation mesurés sur la fibre P100 sont en accord avec ceux obtenus précédemment à température ambiante [Menessier et al, 1989], [Wagoner et al, 1989] et jusqu'à 1000°C [Yasuda et al, 1987].

		A (°C ⁻⁴).10 ¹⁴	B (°C ⁻³).10 ¹⁰	C (°C ⁻²).10 ⁷	D (°C ⁻¹).10 ⁵	E .10 ⁴	Corrélation R ²
FC2	Brute	-6,537	1,433	0,0608	17,43	-19,57	0,9997
	THT 1600°C	2,674	-1,073	2,328	9,581	-5,508	0,9999
	THT 2200°C	4,478	-1,757	3,110	4,713	4,610	0,9999
PANEX 33	Brute	-1,288	-0,3285	2,017	-4,040	-13,88	0,9997
	THT 1600°C	2,966	-1,390	2,837	-8,571	4,082	0,9999
	THT 2200°C	2,808	-1,364	2,826	-11,06	8,195	0,9999
XN05	Brute	2,887	-1,218	2,444	8,093	-23,92	0,9999
	THT 2200°C	1,463	-0,6078	1,587	12,44	-55,21	0,9999
P100	Brute	1,152	-0,7358	2,112	-15,39	45,60	0,9999

Tableau IV.2 : Valeurs des coefficients des polynômes de dilatation de degré 4.

La dilatation longitudinale dépend de la distribution des orientations des plans donnée par $I(\phi)$ comme cela a été expliqué au §I.3.4.2. La dilatation longitudinale des fibres de carbone est donc une combinaison des dilatations α_a et α_c du monocristal de graphite (figure IV.10) dont la modélisation a été présentée par Reynolds [Reynolds, 1971] et peut se résumer pour α_l et α_t (dans le sens transverse) par les formules suivantes :

$$\alpha_l = A \langle \sin^2 \phi \rangle \alpha_c + (1 - A \langle \sin^2 \phi \rangle) \alpha_a \quad (4)$$

$$\alpha_t = \frac{A}{2} (1 - \langle \sin^2 \phi \rangle) \alpha_c + \left[1 - \frac{A}{2} (1 - \langle \sin^2 \phi \rangle) \right] \alpha_a \quad (5)$$

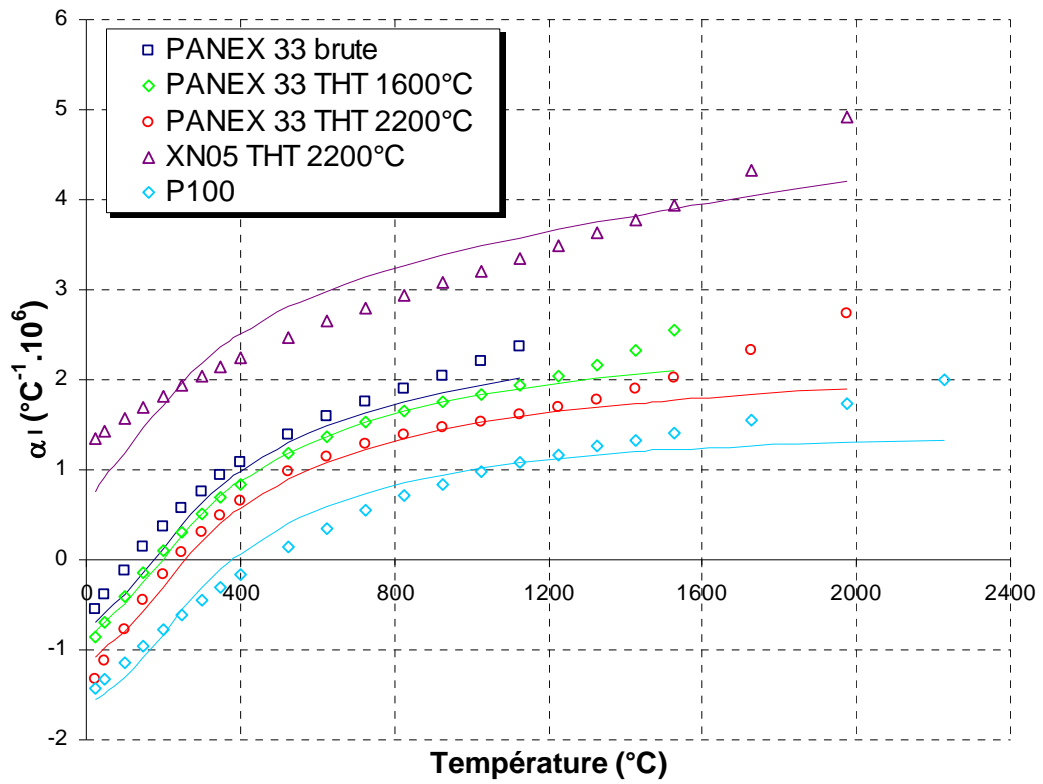


Figure. IV.12: Comparaison des coefficients de dilatation longitudinale α_l mesurés (symboles) et calculés (ligne continue)

avec :

$$\langle \sin^2 \phi \rangle = \frac{\int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin^2 \phi \cos \phi d\phi}{\int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \cos \phi d\phi} \quad (6)$$

Le facteur A est un paramètre qui prend en compte la porosité et les contraintes internes et se situe en général dans la gamme 0,5-0,8 pour des carbones turbostratiques.

Les résultats obtenus expérimentalement pour α_l ont donc été comparés à ceux obtenus par le calcul en utilisant la formule précédente (figure IV.12). Les coefficients α_a et α_c utilisés sont ceux donnés par Sutton [Sutton et al, 1962] jusqu'à 600°C puis ceux fournis par Nelson [Nelson et al, 1945] au delà. Une bonne corrélation est observée jusqu'à 1400°C, température à partir de laquelle les valeurs calculées s'éloignent fortement des mesures. Ceci peut être expliqué en partie par l'incertitude entourant les valeurs de α_a et α_c . En effet, les valeurs expérimentales de α_c à haute température sont entachées d'une grande incertitude (figure IV.10). De plus, ces valeurs n'ont pas été déterminées sur les fibres de carbone analysées mais sur des graphites. Enfin il est possible que la distribution $I(\phi)$ devienne dépendante de la température au delà de 1400°C, en raison de la réorientation des plans sous l'effet de la température.

3.2. Matrices

La dilatation des matrices a été étudiée par l'intermédiaire de microcomposites à forte fraction volumique de matrice (§II.5 tableau II.10). Les coefficients de dilatation ainsi déterminés pour ces microcomposites permettent par un calcul simple (§III.3.2.1) de revenir au coefficient de dilatation des matrices en utilisant les polynômes de dilatation des fibres support. Etant donné la faible quantité de microcomposites à base de matrice LR obtenus lors de l'élaboration seul un microcomposite n'ayant subi aucun traitement thermique a pu être caractérisé par cette technique (§II.5 tableau II.10). Les microcomposites à base de matrice LL/LR ayant une trop faible longueur (40 mm, due au four d'élaboration), la mesure sur les échantillons ayant subi un traitement thermique à 1600°C et 2200°C n'a pas été possible de par la très forte conductibilité thermique consécutive (matrice graphitisable) qui ne permet pas, lors du chauffage, d'obtenir une zone chaude suffisamment homogène (pour $L_0=25$ mm, seuls 10 mm se trouvent à une température homogène).

Les mesures obtenues pour les microcomposites sont regroupées à la figure IV.13. Les

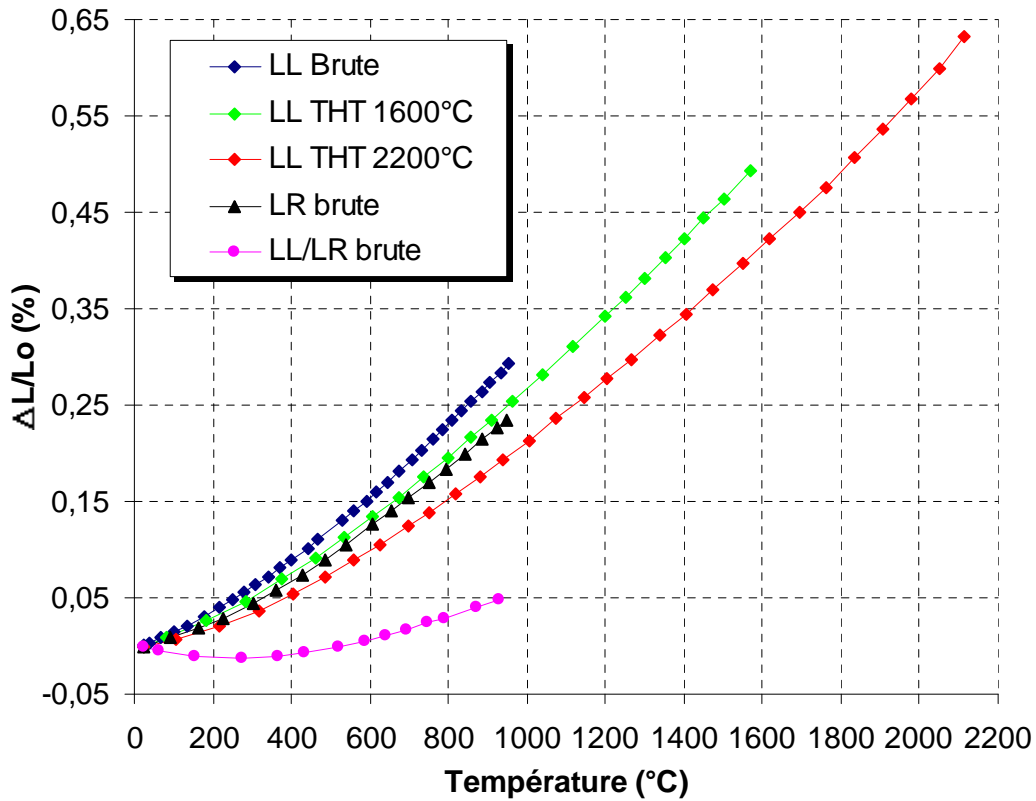


Figure. IV.13: Dilatation de microcomposites C/C pour différentes matrices et THT.

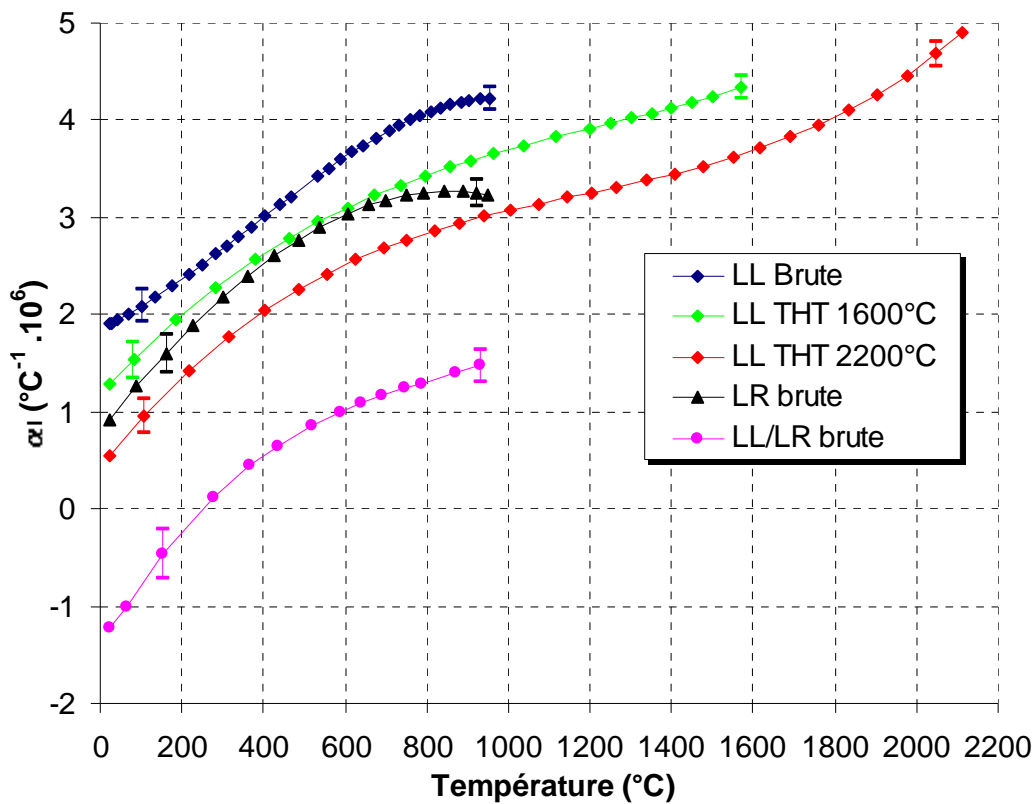


Figure. IV.14: Coefficients de dilatation pour différentes matrices et différents traitements thermiques.

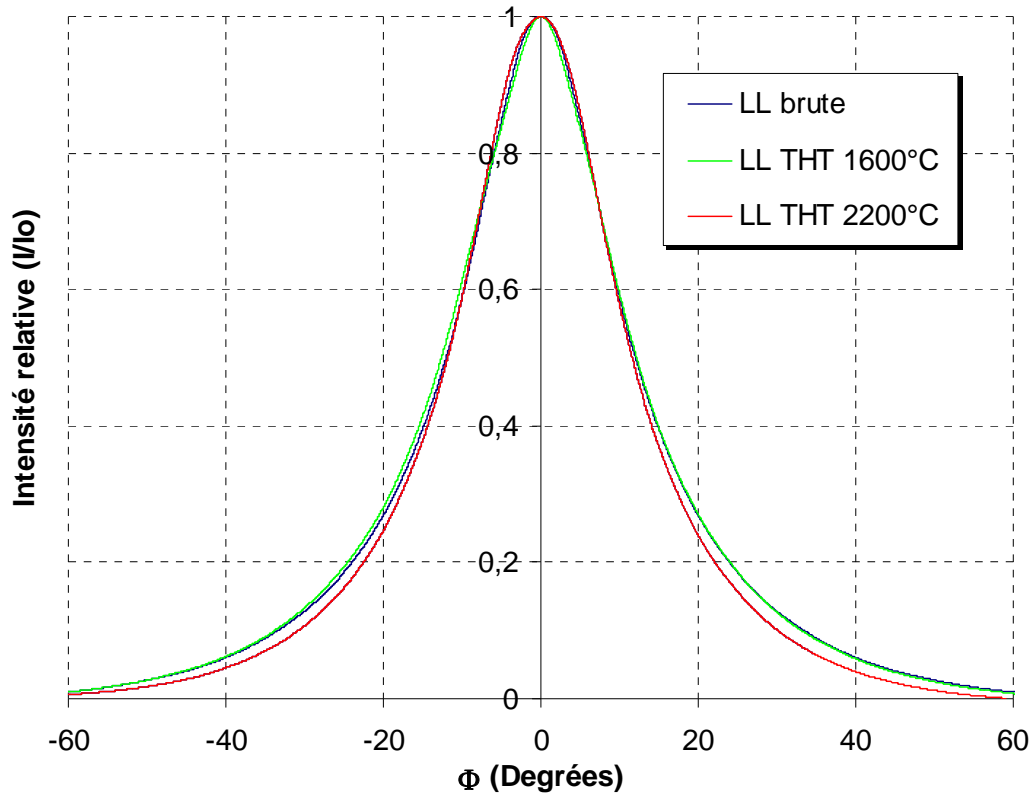


Figure. IV.15: Distribution $I(\phi)$ pour la matrice LL

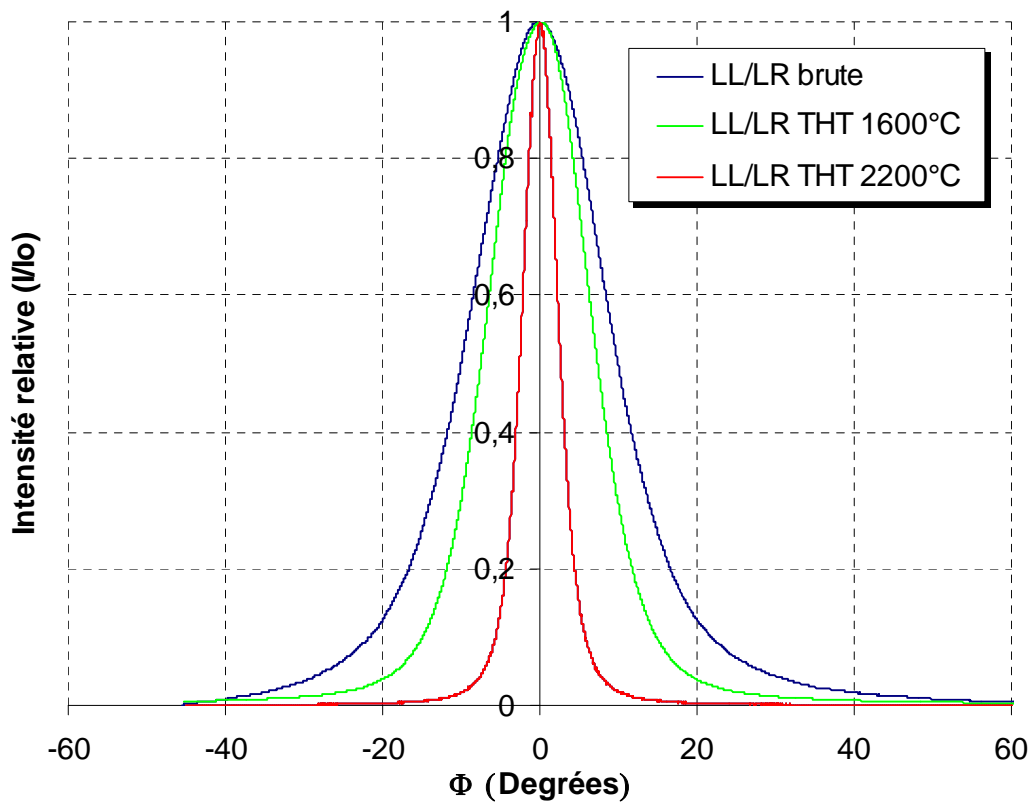


Figure. IV.16: Distribution $I(\phi)$ pour la matrice LL/LR

barres d'incertitude n'ont pas été représentées car trop faibles pour être distinguées (les traits continus représentent les polynômes de dilatation). Les valeurs des coefficients de dilatation des matrices déduites sont, représentées à la figure IV.14. Les résultats montrent une très nette différence entre, d'une part, les matrices LL et LR, pour lesquelles α_1 est toujours positif, et la matrice LL/LR qui se comporte comme un carbone d'orientation préférentielle prononcée (α_1 négatif autour de la température ambiante). Ce comportement a déjà été observé sur des "pyrographites" élaborés à très haute température (>2000°C) mais jamais a priori sur des pyrocarbones élaborés à basse température.

Comme pour les fibres, les distributions $I(\phi)$ ont été déterminées par diffraction des rayons X. Elles sont présentées aux figures IV.15 et IV.16 respectivement pour la matrice LL et LL/LR. La matrice LR n'a, quant à elle, pas pu être étudiée par cette technique pour les raisons évoquées précédemment (§II.4.3.2.). Il convient de rappeler que cette étude est présentée dans un but comparatif (entre LL et LL/LR) et non quantitatif, l'analyse ayant été menée sur des minicomposites. Ainsi le modèle présenté pour les fibres ne sera pas utilisé pour les matrices.

Pour la matrice LL, l'orientation des domaines cohérents n'est pas modifiée par les traitements thermiques, contrairement à la matrice LL/LR pour laquelle l'orientation préférentielle est nettement améliorée. La distribution plus large de $I(\phi)$ pour la matrice LL permet d'expliquer une dilatation plus importante mais la très faible modification de la distribution après traitement thermique n'explique pas la diminution de α_1 (qui reste cependant toujours positif). Il semble donc ici que la dilatation ne soit pas uniquement dépendante de la distribution des domaines cohérents suivant l'axe de dépôt à température ambiante. Il se peut que la diminution de α_1 soit due à une augmentation de la taille des domaines cohérents L_a (§II.4.4.) et donc à l'élimination de défauts à l'origine d'une plus grande dilatation. Ceci expliquerait pourquoi pour les fibres FC2 ET XN05 aucune variation de la dilatation n'est observée après traitement thermique puisque la taille de leurs domaines cohérents est très faible et n'évolue pas de manière significative avec la température de traitement thermique. Il se peut enfin, que la distribution des domaines cohérents par rapport à l'axe du dépôt, soit différente à haute température.

Le plus surprenant est sans doute la différence de comportement entre matrices LR et LL/LR qui ont pourtant une anisotropie optique identique ($AE=23^\circ$) et sont graphitisables. Cela pourrait s'expliquer par la différence de structure observée au microscope électronique à balayage. En effet il est fort probable que la présence de "plis" (joints de grains) observés pour la matrice LR provoque une dilatation plus importante. En effet ces "plis" ne sont pas observés

pour la matrice LL/LR (qui possède des plans de graphène très droits) qui se comporte de la même manière que les fibres graphitisables, à savoir une dilatation très faible et négative à température ambiante. Des mesures sur les matrices LR et LL/LR après traitement thermique devraient permettre de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

3.3. Conclusion

La méthode de mesure de la dilatation thermique longitudinale développée permet d'atteindre des valeurs à très haute température qui étaient inaccessibles jusqu'à présent. Les résultats obtenus confirment aussi la validité de la technique aux températures moyennes (entre 20 et 1000°C). La dilatation de fibres de carbone peut être modélisée jusqu'à 1500°C en fonction de l'orientation préférentielle mais au delà les valeurs calculées s'écartent de celles mesurées.

D'après l'étude effectuée sur les matrices, la dilatation thermique ne peut pas être expliquée par la seule détermination de la distribution $I(\phi)$. En effet il a été observé que même si $I(\phi)$ n'évolue pas avec les traitements thermiques, α_1 chute de manière significative pour la matrice LL. Pour les fibres dont $I(\phi)$ n'évolue pas après traitement thermique (FC2 et XN05) ceci n'a pas été observé. Ces fibres ont une structure moins organisée avec des tailles de domaines cohérents (L_a) beaucoup plus faibles que la matrice LL. Il est probable que ce paramètre soit important et que la propriété partiellement graphitisable de la matrice LL (contrairement aux fibres nommées) joue bien un rôle dans la dilatation thermique bien que la distribution $I(\phi)$ n'en soit pas affectée.

Enfin le comportement de la matrice LR (α_1 toujours positif malgré une forte anisotropie), n'a pour l'heure, pas pu être expliqué mais la texture particulière (présence de "plis" ou joints de grains entre domaines cohérents) de cette matrice doit jouer un rôle non négligeable. La matrice LL/LR se comporte quant à elle comme une fibre graphitisable (α_1 négatif à température ambiante).

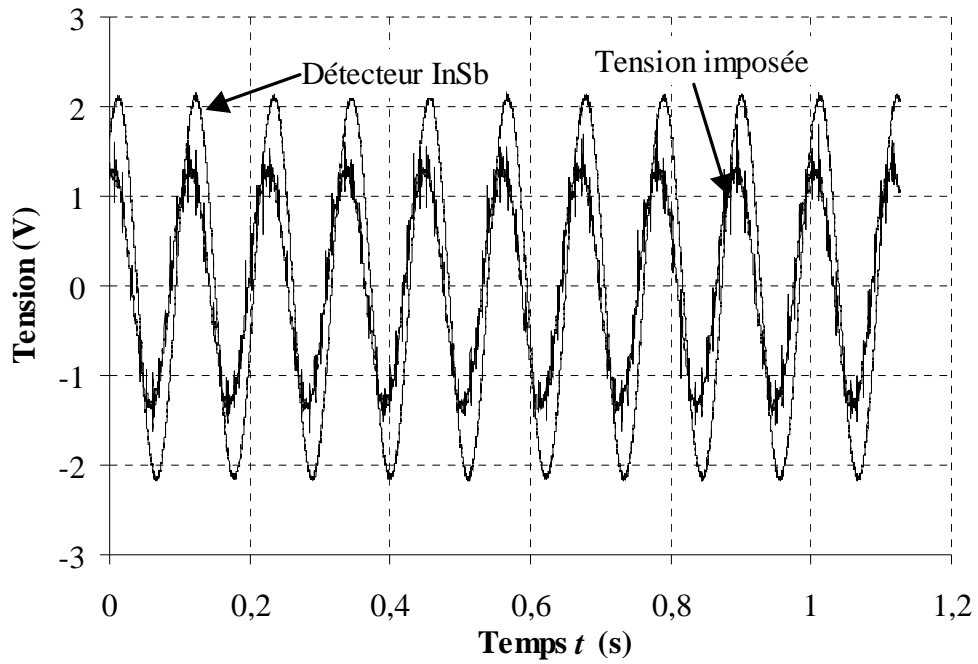


Figure. IV.17: Exemple de signaux de mesure. Fibre PANEX, $T_m=1500\text{ }^\circ\text{C}$, $f=9\text{ Hz}$.

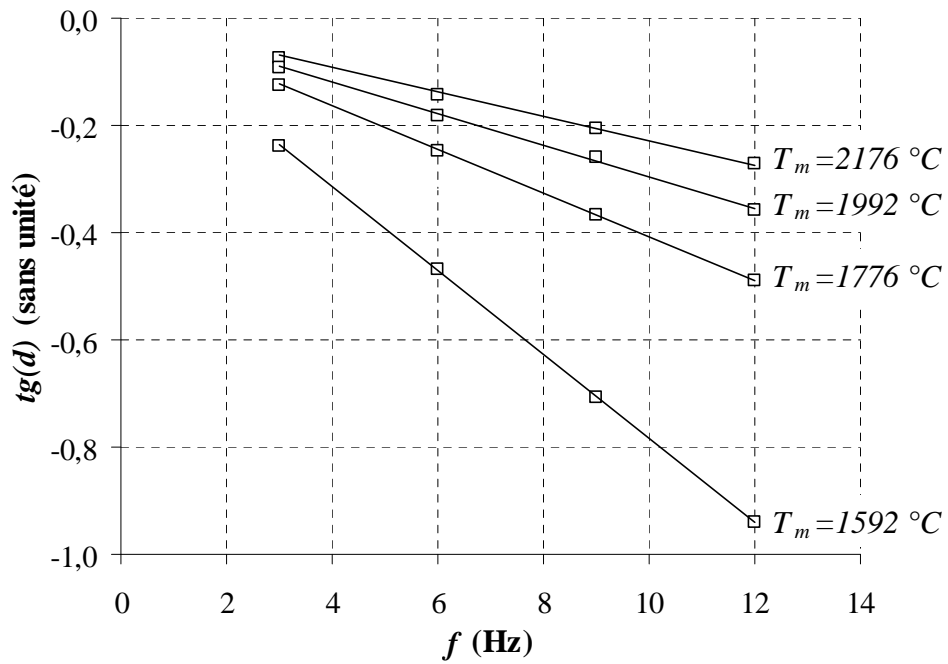


Figure. IV.18: Exemple de variation de $\text{tg}(d)$ en fonction de f , pour la fibre P100.

4. Mesure de la capacité thermique de fibres de carbone

4.1. Introduction

Comme cela a été vu précédemment (formule (28) §III.3.4.1), il est possible de déterminer la conductibilité thermique connaissant les valeurs de la diffusivité thermique et de la capacité thermique. C'est la mesure de cette dernière qui fait l'objet du présent travail, la mesure de la diffusivité thermique sur monofilament étant en cours d'étude au laboratoire.

La capacité thermique des fibres est généralement mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (à basse température). Cette méthode semble la seule utilisée [Dresselhaus et al, 1988] pour mesurer la capacité thermique $C(T)$ des fibres de carbone. Comme cela a été indiqué au chapitre précédent, une méthode de mesure de la capacité thermique de monofilament à haute température a été mise au point. La figure IV.17 représente deux acquisitions de mesure (en Volts), l'une correspondant à la différence de potentiel relevée aux bornes de la fibre, l'autre au signal issu du détecteur infrarouge. Ces acquisitions ne sont pas filtrées et traitées directement pour en déduire, par optimisation paramétrique sur les caractéristiques (moyenne, amplitude et phase) des signaux, le déphasage d . La figure IV.18 présente la variation de $\text{tg}(d)$ en fonction de la fréquence f pour une fibre de carbone à différentes températures. Comme le prévoit la formule (40) §III.3.4.4, une variation linéaire passant par l'origine du repère est observée, les approximations représentées sur la figure prennent en compte ce dernier critère. Par conséquent, le modèle de comportement est bien en accord avec les mesures.

Le détecteur infra-rouge utilisé pour ces mesures ayant été prêté au LCTS par le CEA pour une courte période, seules trois fibres ont pu être analysées. Il s'agit des fibres XN05 brute, PANEX 33 traitées à 2200°C et P100.

4.2. Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sont regroupés figure IV.19. Afin de confirmer ces mesures par la technique de calorimétrie différentielle à balayage, des échantillons de ces trois fibres ont été envoyés à SETARAM pour analyse jusqu'à ~1400°C. Après plusieurs essais infructueux les expérimentateurs se sont déclarés dans l'incapacité d'effectuer de telles mesures. Il n'est donc pas possible à l'heure actuelle de confirmer les résultats obtenus.

Afin de mieux appréhender les résultats, il est important de décrire les phénomènes de

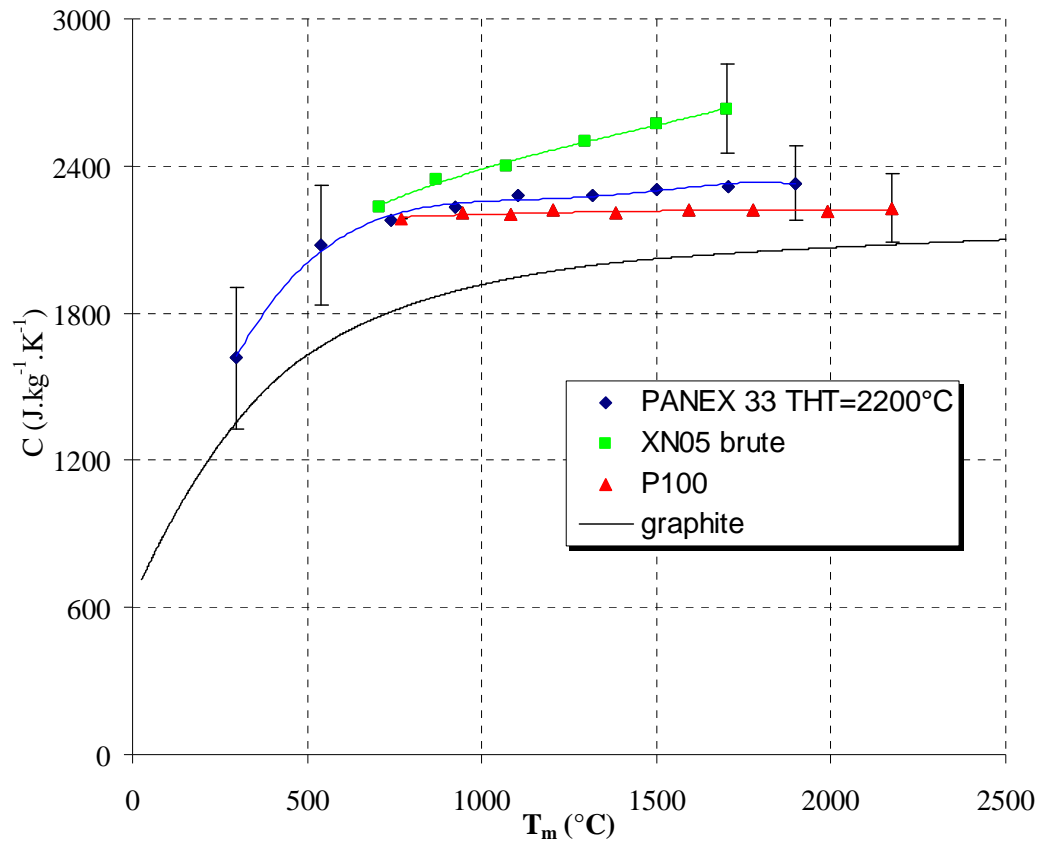


Figure. IV.19: Mesures de la capacité thermique C pour différentes fibres de carbone.

transfert de chaleur dans ce type de matériaux. Dans le monocristal de graphite (dans le plan) le mécanisme de conduction thermique se fait essentiellement par les liaisons (transmissions de vibrations d'atomes). Ce sont ces phénomènes vibratoires qui sont à l'origine de l'introduction du terme phonons. Les phonons sont considérés comme des quasi-particules (excitations fictives) associées aux modes de vibration d'un cristal. Les atomes de carbone ayant une faible masse et les liaisons entre atomes étant covalentes, donc fortes, dans les plans hexagonaux de carbone propres à la structure graphitique, la transmission du mouvement vibratoire sera favorisée ce qui conduit à une forte conductibilité thermique dans le plan. Au contraire la conductibilité thermique dans le sens transversal à ces mêmes plans est très faible puisque les liaisons mises en jeu sont de type Van Der Waals, donc faibles.

Ainsi dans les plans de graphène, **toute imperfection du réseau hexagonal propre au monocristal de graphite provoque une perturbation dans le transfert de chaleur augmentant ainsi la dissipation d'énergie** et diminuant donc la conductibilité thermique. Les tailles des domaines cohérents, et leur disposition naturelle les uns par rapport aux autres dans la fibre jouent donc un rôle important dans la conduction thermique. Plus une fibre possède une structure avancée (domaines cohérents de grandes tailles) et une texture anisotrope (Z faible) plus la conductibilité thermique est élevée et plus la capacité thermique devrait être faible puisqu'il y a peu de perte de chaleur consécutive à la dissipation.

Cette hypothèse est vérifiée par l'expérience puisque la valeur de la capacité thermique C à haute température est la plus faible pour la fibre P100 qui possède la structure la plus organisée (taille de domaines cohérents plus grande et texture très anisotrope) et la conductibilité thermique la plus forte (§IV.2.2). Au contraire la capacité thermique est la plus importante pour la fibre XN05 qui possède la conductibilité thermique la plus faible. Il est intéressant, d'autre part, de noter que la valeur de la capacité thermique à haute température est supérieure à la valeur limite $C_p = 2080 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le graphite qui est donnée par la relation :

$$C_v = \frac{3R}{M} \quad (7)$$

où $R=8.32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits et $M = 12.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$ est la masse molaire du carbone.

Il semble que plus la fibre possède des domaines cohérents de grandes tailles et une texture anisotrope, plus la valeur de la capacité thermique C est stable à haute température. En effet pour la fibre P100, elle est constante entre 800 et 2200°C alors que pour la fibre XN05, elle augmente de manière quasi linéaire entre 800 et 1700°C.

4.3. Bilan

Les résultats obtenus sont donc intéressants puisqu'ils sont les premiers à haute température sur fibres de carbone. Ceci implique de les regarder avec intérêt mais aussi de les prendre avec précaution.

La tendance observée est que la capacité thermique d'une fibre de carbone est d'autant plus grande que sa conductibilité thermique à température ambiante (obtenue grâce à la mesure de résistivité électrique) est faible et que le degré d'isotropie de la texture est plus élevé. Il semble donc que la structure et la texture joue un rôle très important à travers la taille des domaines cohérents mais aussi leur arrangement au sein de la fibre. Afin de confirmer cette observation il serait intéressant de réaliser des essais sur de multiples fibres couvrant une large gamme de structures et textures (donc de conductibilités thermiques).

Enfin il n'est pas possible à l'heure actuelle de déterminer la conductibilité thermique à haute température sur monofilament puisqu'il manque les valeurs de diffusivité thermique (formule (28) §III.3.4.1). Malgré tout la mesure de la capacité thermique à haute température sur monofilament, présente une avancée considérable.

5. Conclusion

Même si les phénomènes de conduction électrique (par porteurs de charges) et thermique (par phonons) sont différents il existe une relation expérimentale entre la résistivité électrique des fibres et leur conductivité thermique à température ambiante. En effet ces deux modes de transports sont fortement dépendants de la structure et surtout texture. Ainsi la détermination de la résistivité permet-elle d'obtenir une estimation de la conductivité thermique. A haute température la conductivité électrique est toujours fortement dépendante de la structure et de la texture mais de manière beaucoup plus complexe. Plus la texture est anisotrope, plus le comportement à haute température s'éloigne de celui d'un semi-conducteur (la conductivité électrique augmente avec la température) pour se rapprocher de celui d'un semi-métallique (la conductivité électrique chute avec l'augmentation de température).

La dilatation thermique des fibres de carbone est fortement dépendante de leur texture et peut être modélisée de manière relativement simple connaissant la distribution $I(\phi)$ des domaines cohérents suivant l'axe de la fibre à température ambiante. Cette modélisation est valable jusqu'aux alentours de 1400°C avant de s'écarter de l'expérience. Cela peut s'expliquer

par l'incertitude des valeurs des coefficients de dilatation du monocristal de graphite à haute température utilisées mais aussi par une éventuelle modification de la distribution $I(\phi)$. La dilatation des matrices de carbone a montré le caractère très anisotrope de la texture de la matrice LL/LR qui est la seule matrice dont la dilatation est négative à température ambiante.

Enfin la mesure de la capacité thermique à haute température a montré l'influence de la texture. Elle montre que la capacité thermique dépend du degré d'isotropie de la fibre : elle dépend d'autant moins de la température que la fibre est anisotrope. L'observation montre aussi, que plus la conductibilité thermique est forte à température ambiante, plus la capacité thermique est faible à haute température ce qui paraît être dans la logique. Il conviendrait cependant de réaliser d'autres essais afin de confirmer la tendance pour des fibres de textures et structures très différentes.

Chapitre V

Comportement mécanique

1. Introduction

Le chapitre II a permis de dégager les caractéristiques structurales fondamentales des fibres et des matrices de carbone. Ces deux types de carbones sont turbostratiques et constitués de domaines cohérents de plus ou moins grande taille dont l'orientation par rapport à l'axe de la fibre ou du dépôt (pour les matrices) est plus ou moins anisotrope et est appelée texture. Ces domaines cohérents sont eux mêmes constituées de l'empilement de plans de graphène distants de la valeur d_{002} (mesurée en DRX). L'augmentation de la température entraîne une forte augmentation de cette distance d_{002} qui se traduit par la valeur élevée du coefficient de dilatation radiale du monocristal de graphite (figure IV.10b).

Le chapitre précédent a montré l'influence de la structure et de la texture des matériaux sur leurs propriétés électriques et thermiques à haute température. Par exemple la dilatation longitudinale d'une fibre peut être modélisée par la seule distribution $I(\phi)$ qui représente la distribution des orientations des domaines cohérents suivant l'axe de la fibre.

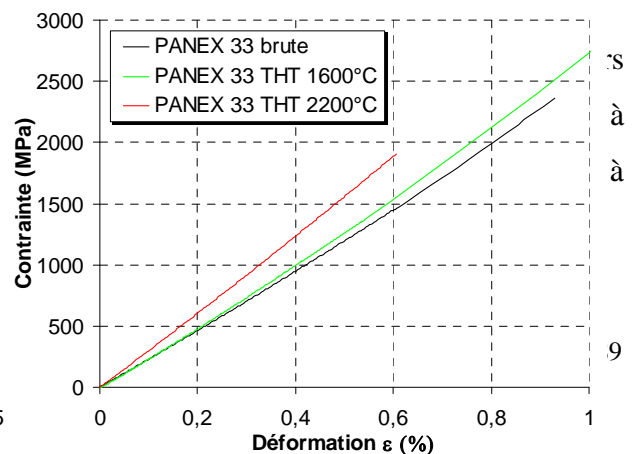
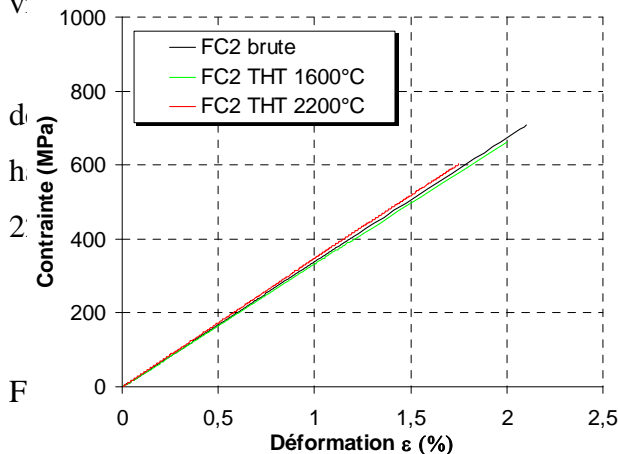
Ce chapitre est consacré dans un premier temps à la détermination des propriétés mécaniques de fibres de carbone qui sont indispensables pour utiliser les modèles de comportement mécanique afin de prévoir le comportement et optimiser la structure et la composition des composites. Les comportements et propriétés mécaniques en traction des fibres de carbone seront d'abord déterminés à température ambiante puis à haute température. Par la suite les résultats obtenus seront interprétés sur la base de l'analyse de la structure et de la texture effectuée au chapitre II. Enfin dans une dernière partie, les matrices seront étudiées de la même manière.

2. Les fibres de carbone

2.1. Description des essais mécaniques

Le nombre d'essais réalisés pour chaque type de fibres et pour chaque température est rappelé dans le tableau V.1. Tous les essais ont été effectués jusqu'à la rupture des fibres à une

vitesse de 10^{-3} mm/min jusqu'à la rupture.



La fibre P100 a été analysée afin de disposer d'une fibre haut module de référence, largement étudiée dans la littérature. Cette fibre est très rigide, donc très difficile à caractériser car l'extraction d'un monofilament de grande longueur (50 mm ici) du fil est une opération longue et délicate. Etant donné le temps alloué à l'ensemble des caractérisations, la détermination des paramètres statistiques de rupture de cette fibre n'a donc pas été menée. Ainsi seule l'évolution de son comportement mécanique sera analysée.

Enfin la fibre XN05 est la fibre substrat des microcomposites à matrice LL et LL/LR. Seule sa caractérisation en terme d'évolution du module à haute température était indispensable pour étudier le comportement des microcomposites.

Caractéristiques déterminées	Température d'essai	Fibres			
		FC2	PANEX 33	XN05	P100
Module d'Young E (GPa)	T = 24°C	15-25	15-25	15-25	fournisseur
	T > 24°C	~ 5	~ 5	~ 5	3
Paramètres de rupture (L ₀ = 50 mm) σ _R (MPa), m , σ ₀	T = 24°C	~ 25	~ 25	~25	N.D.
	T > 24°C	~ 25 *	~ 25 *	N.D.	N.D.

N.D.: Non déterminée

* fibres traitées à 2200°C

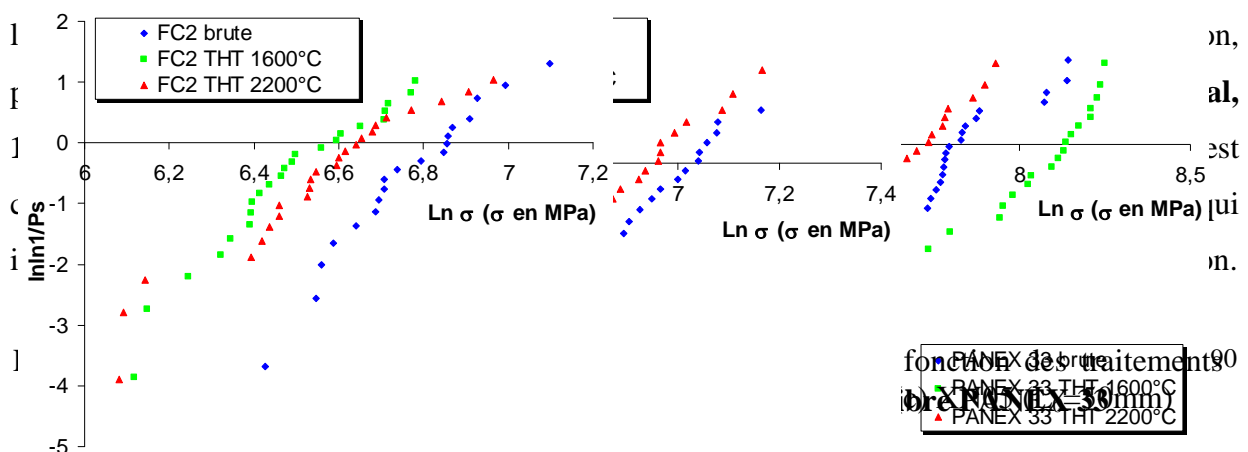
Tableau V.1: Nombres d'échantillons utilisés pour les essais mécaniques sur fibres

2.2. Comportement mécanique à température ambiante

2.2.1. Description du comportement en traction monotone

Des courbes de traction représentatives, obtenues avant et après traitements thermiques sont présentées aux figures V.1a, V.1b, et V.1c respectivement pour les fibres FC2, PANEX 33 et XN05.

Le comportement mécanique est linéaire élastique fragile pour les fibres FC2 et XN05. Le comportement de la fibre PANEX 33 est non linéaire et présente une rigidification. Ce comportement se rapproche de celui observé pour ce type de fibres possédant une texture relativement anisotrope (orientation préférentielle prononcée des domaines cohérents suivant



Ce comportement peut s'exprimer à l'aide de la relation expérimentale suivante :

$$E_{\epsilon} = E_0 (1+f.\epsilon) \quad (1)$$

E_0 : module à déformation nulle f : constante ϵ : déformation

Les valeurs de f obtenues sont alors $f \sim 20$, $f \sim 21$ et $f \sim 23$ respectivement pour la fibre brute, pour la fibre traitée à 1600°C et celle traitée à 2200°C. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment pour d'autres fibres (§I figure I.39), à savoir que, plus le module initial E_0 est important plus f est important.

2.2.2. Evolution des propriétés mécaniques

La procédure suivie pour la détermination des propriétés à rupture et du module d'Young est celle décrite précédemment (§III.3.1). Les résultats concernant la fibre P100 sont des données fournisseur (tests effectués pour une longueur de jauge de 25mm) et sont présentés avec l'ensemble des mesures dans le tableau V.2. Les diagrammes de Weibull pour les fibres FC2, PANEX 33, et XN05 sont respectivement présentés aux figures V.2a, V.2b et V.2c.

FIBRES ($L_0 = 50\text{mm}$ sauf P100)		Module d'Young ($\epsilon \sim 0,2\%$)	Facteur f $E_{\epsilon} = E_0 (1+f.\epsilon)$	Contrainte à rupture moyenne	Allongement à rupture	Module de Weibull m	Facteur d'échelle ($V_0 = 1\text{mm}^3$) σ_0
		E (GPa) (<i>écart type</i>)		σ_R (MPa) (<i>écart type</i>)	ϵ_R (%) (<i>écart type</i>)		
FC2	brute	34 (2)	0	880 (150)	2,6 (0,41)	7,2	389
	THT 1600°C	35 (2)	0	670 (123)	1,95 (0,35)	6,6	262
	THT 2200°C	33 (2)	0	720 (160)	2,15 (0,45)	5,2	230
PANEX 33	brute	230 (12)	20	2420 (500)	1,05 (0,22)	5,9	930
	THT 1600°C	253 (16)	21	3050 (650)	1,21 (0,26)	5	960
	THT 2200°C	297 (14)	23	2107 (405)	0,71 (0,13)	5,1	650
XN05	brute	52 (1)	0	1060 (180)	2,07 (0,34)	7,2	530
	THT 2200°C	53 (1)	0	980 (200)	1,88 (0,37)	7	510
P100 *		690 *	N.D.	2200 *	0,3 *	N.D.	N.D.

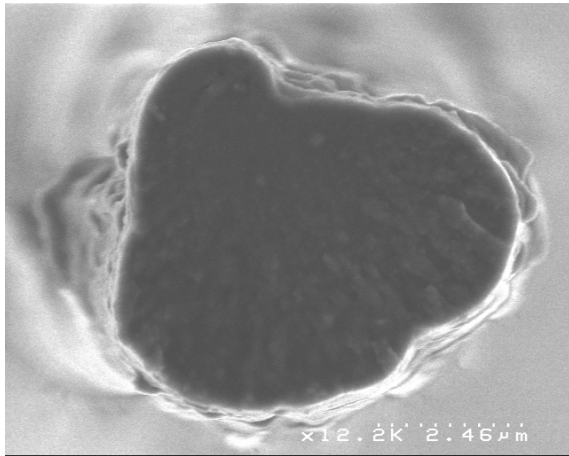
N.D. : Non déterminée

* données fournisseur ($L_0 = 25\text{mm}$)

Tableau V.2 : Résultats des tests de traction à température ambiante

L'influence d'un traitement thermique à 2200°C sur la fibre XN05 est nulle puisque ni le module ni la contrainte à rupture (et le module de Weibull m) n'évoluent ce qui paraît logique étant donné la nature du précurseur (un brai isotrope) et la température d'élaboration élevée (~1800°C), au delà de laquelle peu de modifications structurales sont susceptibles d'intervenir. Les faciès de rupture observés au microscope électronique à balayage ne montrent, a priori, que

(a) Défaut de surface



(a) Défaut interne

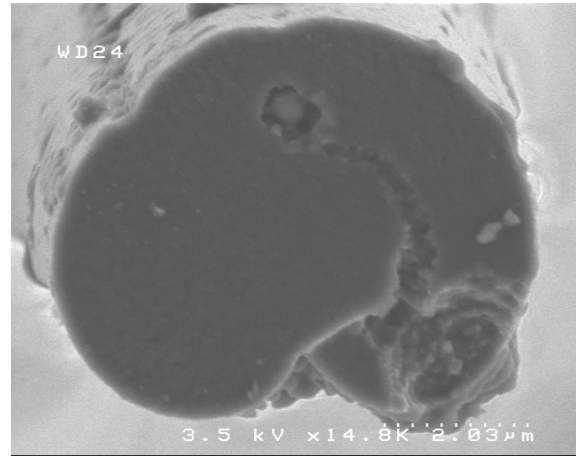


Figure. V.3: Faciès de rupture de la fibre FC2 pour: (a) un défaut de surface et (b) un défaut interne.

l'existence de défauts de surface.

La fibre FC2 subit très peu l'influence d'un traitement thermique : son module d'Young n'évolue pas, mais la contrainte à rupture ainsi que le module de Weibull diminuent légèrement ce qui traduit une augmentation de la sévérité des défauts ou de leur dispersion. En effet cette fibre étant nanoporeuse la très grande surface spécifique ($\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$) peut favoriser sa détérioration à haute température, cependant les écarts observés restent faibles au regard des écarts types. Les faciès de rupture montrent essentiellement l'existence de défauts de surface et de quelques rares défauts internes quel que soit le traitement thermique. Des exemples de faciès de rupture présentant des défauts de surface et interne sont illustrés à la figure V.3.

Le comportement de la fibre PANEX 33 suit le comportement classique observé pour les fibres ex-PAN décrit précédemment (§I figure I.16). A température ambiante le module d'Young croît avec la température de traitement thermique alors que la contrainte à rupture passe par un maximum pour une température de traitement voisine de $1400\text{-}1600^\circ\text{C}$. C'est le cas ici, la contrainte à rupture est maximale pour un traitement à 1600°C . Par la suite seul le module élastique augmente mais au détriment de la contrainte à rupture. Le module de Weibull est constant ce qui confirme des résultats antérieurs obtenus sur la fibre ex-PAN type T300 [Tanabe et al, 1991b] et montre que la population de défauts n'évolue pas. Enfin, les faciès de rupture observés au microscope électronique à balayage font uniquement apparaître l'existence de défauts de surface quelle que soit la température de traitement thermique.

2.3. Comportement mécanique à haute température

2.3.1. Description du comportement en traction monotone

Les courbes de comportement en traction obtenues pour les fibres brutes et traitées à 1600°C sont présentées aux figures V.4, V.5 et V.6 respectivement pour les fibres FC2, PANEX 33 et XN05. Celles des fibres traitées à 2200°C et de la fibre P100 sont présentées aux figures V.7 et V.8.

Pour les fibres FC2 et XN05 l'augmentation de la température d'essai modifie le comportement mécanique qui passe d'un comportement élastique linéaire à température ambiante (et jusqu'à 1200°C) à un comportement non linéaire (de type ductile) à haute température (à partir de 1200°C). La transition se produit de manière continue quel que soit le traitement thermique des fibres.

La fibre P100 se comporte de la même manière mais la température pour laquelle

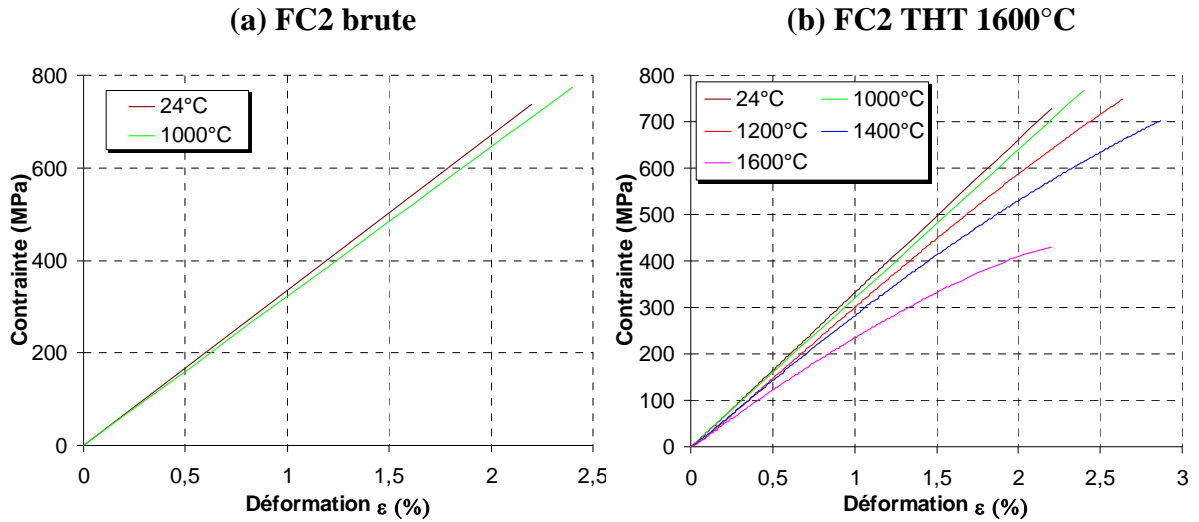


Figure. V.4: Courbe de traction pour la fibre FC2 (a) brute, (b) THT 1600°C

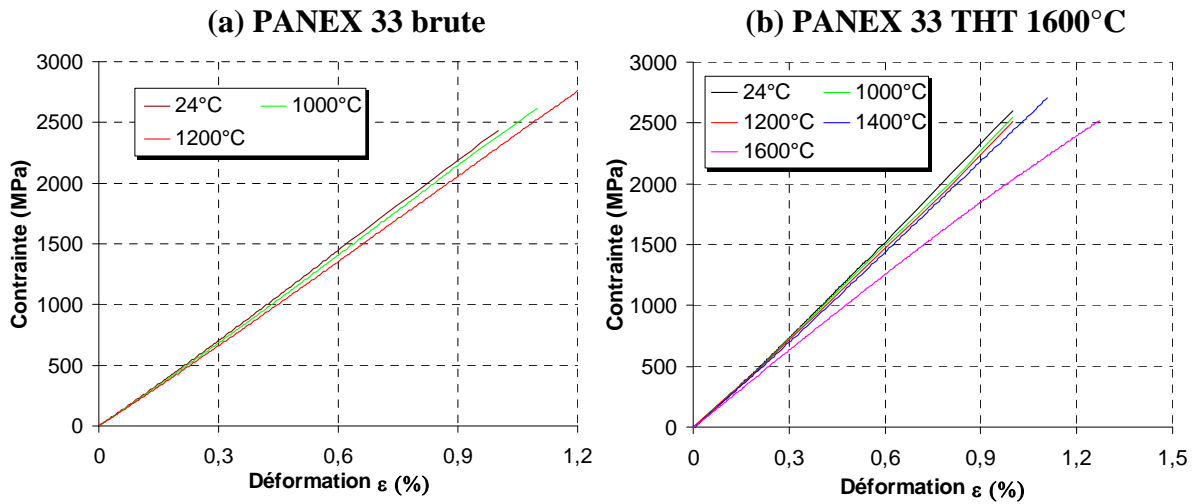


Figure. V.5: Courbe de traction pour la fibre PANEX 33 (a) brute, (b) THT 1600°C

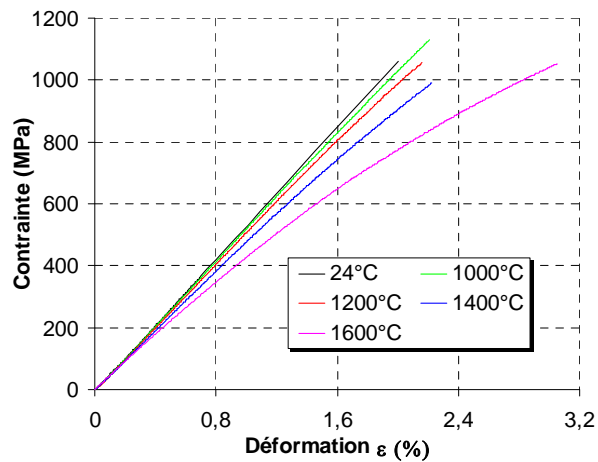


Figure. V.6: Courbe de traction pour la fibre XN05 brute

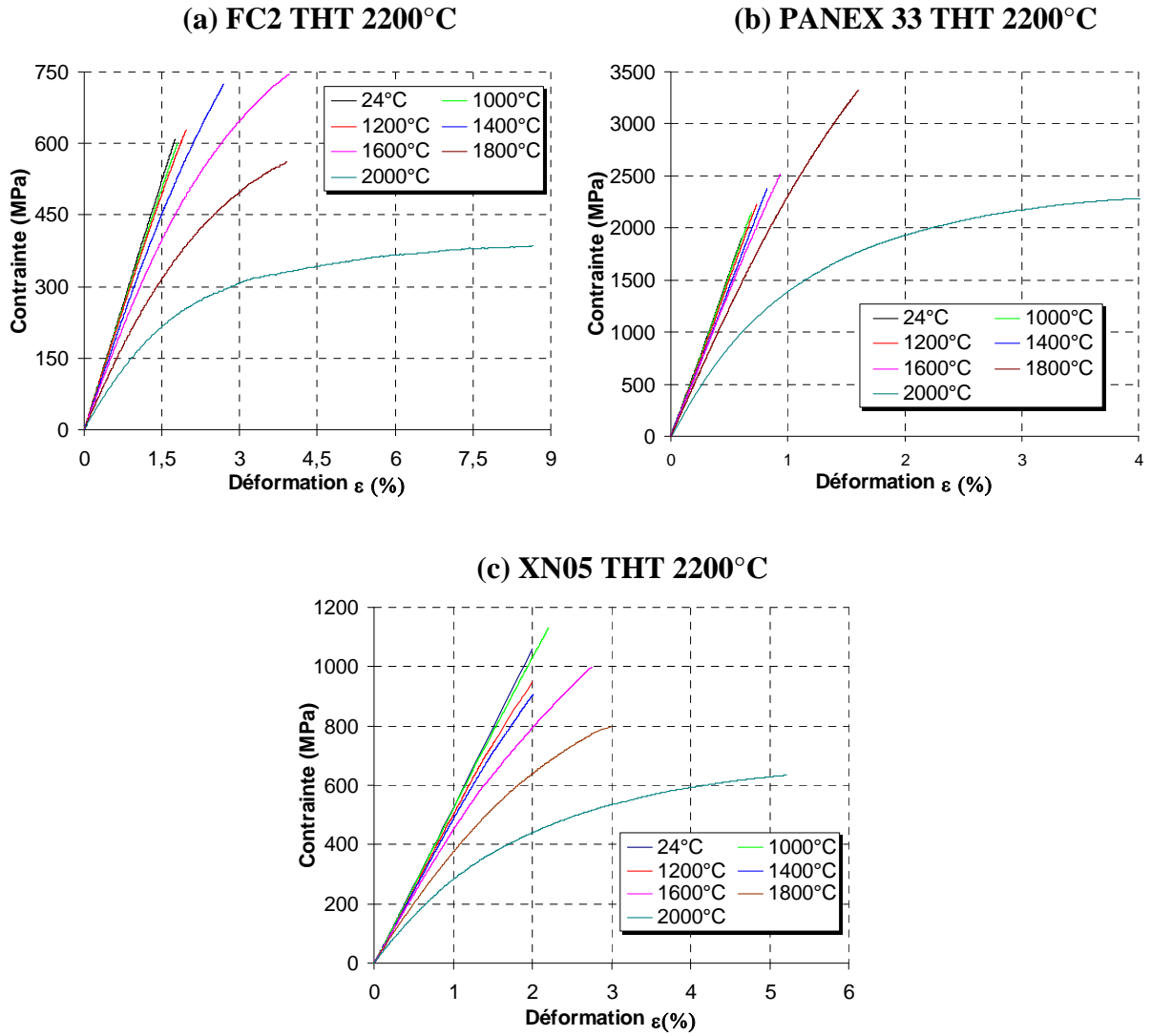


Figure. V.7: Courbes de traction pour les fibres (a) FC2, (b) PANEX 33 et (c) XN05 traitées à 2200°C

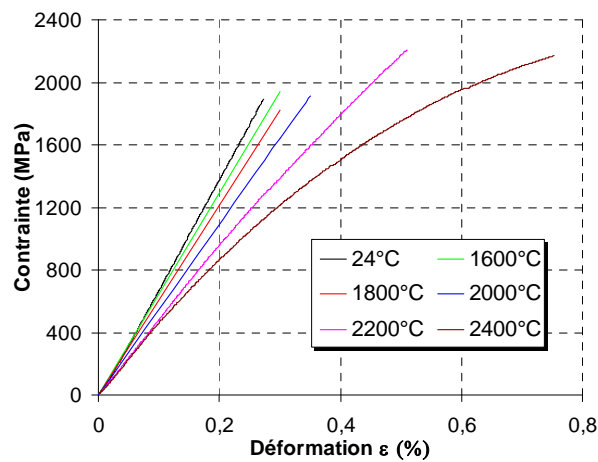


Figure. V.8: Courbes de traction pour la fibre P100

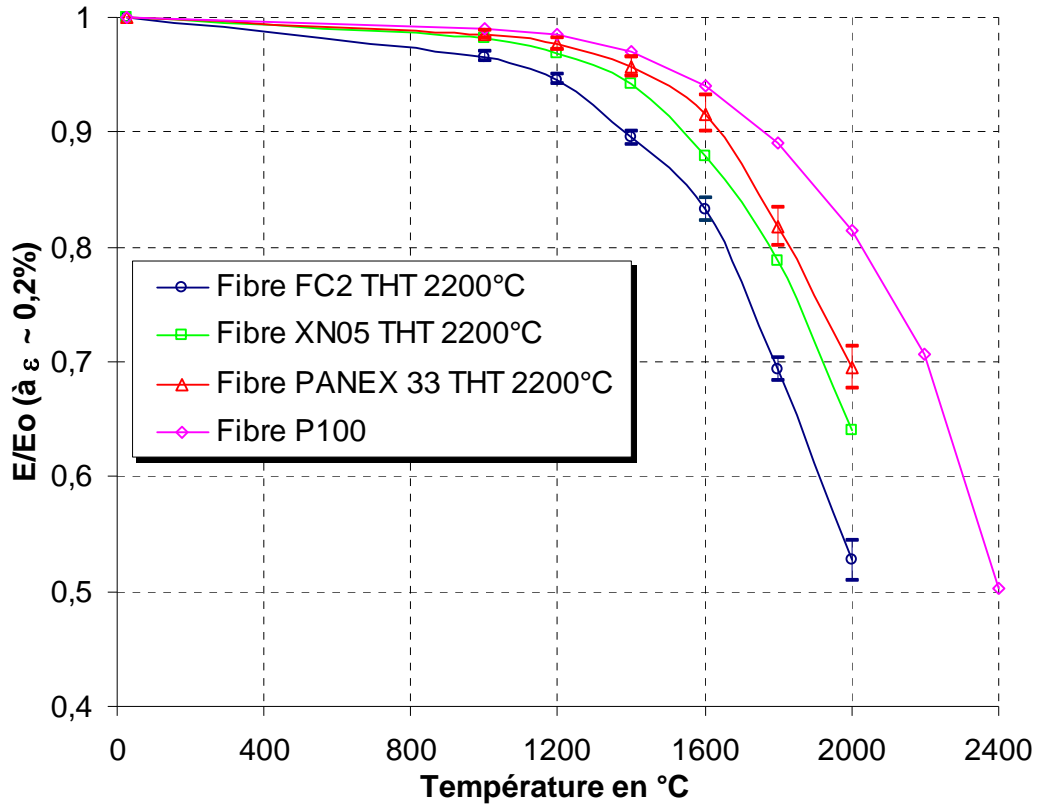


Figure. V.9: Evolution du rapport E/E_0 pour les fibres FC2, PANEX 33, XN05 THT 2200°C et P100 avec la température d'essai

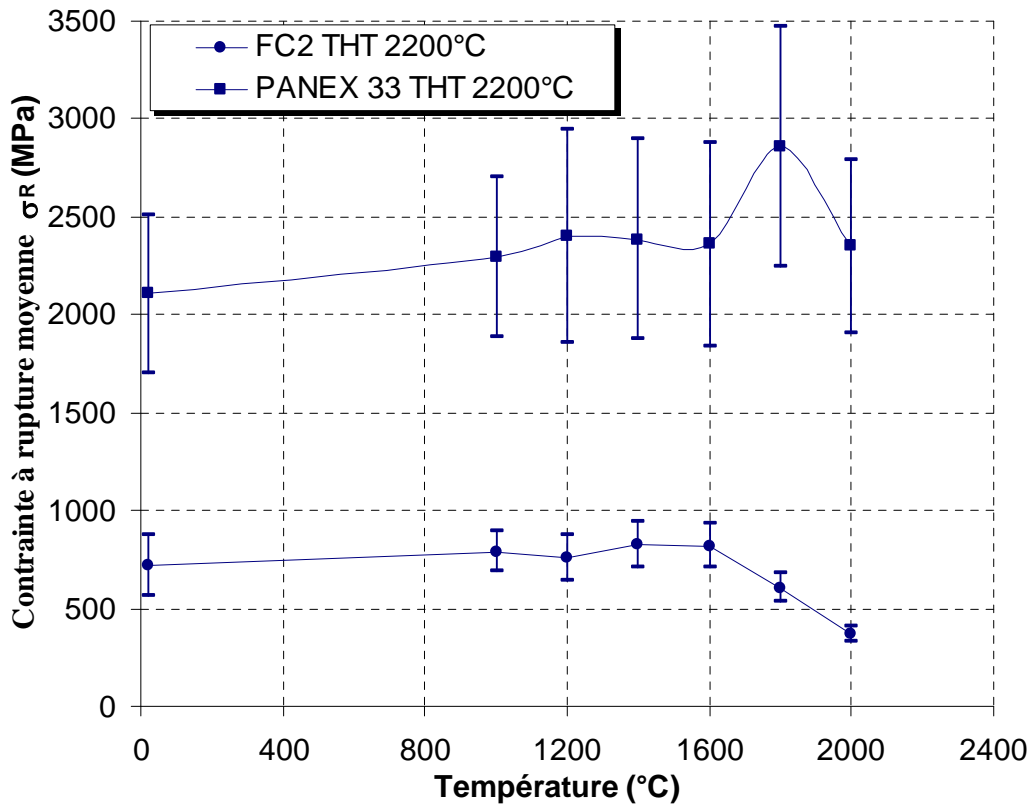


Figure. V.10: Evolution de la contrainte à rupture moyenne pour les fibres FC2 et PANEX 33 THT 2200°C.

apparaît un comportement de type ductile est beaucoup plus élevée (~ 2000°C).

Enfin, la fibre PANEX 33 conserve un comportement élastique non linéaire avec rigidification aux températures moyennes (jusqu'aux alentours de 1200-1400°C suivant le traitement thermique de la fibre) qui aux plus hautes températures devient significativement de type ductile. La transition s'effectue de manière continue. En effet, pour la fibre PANEX 33 traitée à 2200°C par exemple, le facteur f caractéristique de la rigidification chute jusqu'à une valeur inférieure à 10 à 1400°C (contre 23 à température ambiante). Au delà apparaît le comportement de type ductile.

Les observations effectuées montrent donc que l'évolution du comportement mécanique d'une fibre de carbone est la même quel que soit le traitement thermique avec un passage continu d'un comportement élastique à un comportement de type ductile. Or, comme cela a été vu §V.2.1. les essais à haute température sont coûteux en terme de temps. C'est pourquoi, afin de disposer d'une large gamme de température d'essai (sans modification structurale des fibres), seule l'étude des fibres traitées à 2200°C et de la fibre P100 (élaborée à des températures supérieures à 2500°C) a été menée par la suite.

2.3.2. Evolution des propriétés mécaniques

Le rapport E/E_0 a été mesuré à haute température pour une déformation $\varepsilon = 0,2\%$. Les résultats obtenus pour les fibres FC2, PANEX 33 et XN05 traitées à 2200°C et P100 sont présentés à la figure V.9. L'évolution de la contrainte à rupture moyenne pour les fibres FC2 et PANEX 33 THT 2200°C est présenté à la figure V.10. Enfin l'ensemble des résultats obtenus sur ces deux dernières fibres est regroupé au tableau V.3.

L'évolution du module d'Young avec la température d'essai suit une même tendance quelle que soit la fibre considérée. Deux domaines sont distingués : (i) les températures moyennes (jusqu'aux environs de 1200-1600°C suivant la fibre) pour lesquelles le module diminue légèrement, (ii) les plus hautes températures pour lesquelles le module chute alors plus fortement. Plus la structure de la fibre est avancée (d_{002} faible et taille des domaines cohérents importante), soit dans l'ordre croissant FC2 \rightarrow XN05 \rightarrow PANEX 33 \rightarrow P100, plus la décroissance du module d'Young est lente. A ceci s'ajoute le comportement de la fibre P100 qui est encore élastique linéaire aux alentours de 2000°C alors que les fibres FC2, XN05, et PANEX 33 ne possèdent, à cette température, déjà plus qu'un domaine élastique extrêmement réduit ($\varepsilon \leq 0,1-0,2\%$). Ces tendances sont en accord avec celles décrites dans la littérature pour

des fibres de type ex-cellulose et ex-PAN (§I.3.5.4. figures I.47, I.48 et I.49).

Température	Fibre PANEX 33 THT 2200°C					Fibre FC2 THT 2200°C				
	E/E ₀ (%)	σ _R (MPa)	ε _R (%)	m	σ ₀ * (MPa)	E/E ₀ (%)	σ _R (MPa)	ε _R (%)	m	σ ₀ * (MPa)
24°C	100	2107 (405)	0,71 (0,13)	5,1	660	100	720 (160)	2,16 (0,45)	5,1	230
1000°C	98,5 (0,4)	2292 (410)	0,80 (0,14)	6,5	950	96,6 (0,4)	789 (103)	2,39 (0,31)	8,3	390
1200°C	97,7 (0,5)	2401 (540)	0,86 (0,18)	5,2	890	94,6 (0,4)	756 (118)	2,32 (0,38)	ND	ND
1400°C	95,7 (0,8)	2386 (507)	0,85 (0,18)	5,4	810	89,5 (0,6)	825 (116)	2,68 (0,36)	ND	ND
1600°C	91,6 (1,6)	2359 (520)	0,91 (0,23)	5,4	800	83,2 (1,0)	821 (114)	5,41 (1,75)	7,9†	390
1800°C	81,8 (1,7)	2857 (611)	1,53 (0,44)	5,6	1020	69,4 (1,0)	605 (72)	12 (6,7)	ND	ND
2000°C	69,5 (1,8)	2348 (443)	3,71 (1,84)	5,9†	850	52,7 (1,7)	371 (39)	12,7 (6,1)	10†	200

* V₀= 1mm³

ND : Non déterminée

() écart type

E₀ : Module à température ambiante

E : module à la température T

† Valeurs non significatives puisque la rupture n'est plus de type fragile mais plastique

Tableau V.3 : Evolution des propriétés mécaniques avec la température d'essai pour les fibres PANEX 33 et FC2 traitées à 2200°C.

Les évolutions des contraintes à rupture des fibres FC2 et PANEX 33 sont différentes. La fibre FC2 voit sa contrainte à rupture légèrement augmenter jusqu'à 1600°C avant de chuter très rapidement au delà. D'autre part le module de Weibull augmente fortement avec la température d'essai au delà de 1600°C. La fibre PANEX 33 voit sa contrainte à rupture augmenter légèrement jusqu'à 1600°C puis nettement à 1800°C avant de rechuter au niveau de la contrainte à rupture obtenue à température ambiante. Ce phénomène a déjà été observé précédemment [Rowe et al, 1977] sur un fil de fibres T-50 (E = 350 GPa) à 2200°C sans être expliqué.

Ces essais de traction monotone ne permettent pas, en l'état, d'expliquer les comportements observés, notamment l'augmentation de la contrainte à rupture avec la température alors que les courbes de traction sont typiques de comportements ductiles. C'est pourquoi des essais complémentaires ont été effectués et vont être décrits dans la suite.

2.3.3. Essais complémentaires

Afin de déterminer la présence d'éventuels phénomènes visqueux, des essais à différentes vitesses de déformation (10%/min, 0,1%/min et la vitesse usuelle de 1%/min) ont été effectués à différentes températures sur les fibres FC2 et PANEX 33 traitées à 2200°C, et sont présentés respectivement aux figures V.11 et V.12.

Ces essais montrent bien l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique des deux fibres à partir de 1400°C pour la fibre FC2 et 1600°C pour la fibre PANEX 33. Afin de vérifier le caractère réversible ou irréversible de ces déformations des cycles séparés par des paliers de relaxation à charge nulle (pendant quelques minutes) ont été effectués. Les courbes sont présentées aux figures V.13 et V.14 respectivement pour les fibres FC2 et PANEX 33. Les déformations pour la fibre FC2 sont complètement réversibles jusqu'à 1600°C. Au delà apparaissent des déformations irréversibles. De même, les déformations sont totalement réversibles, pour la fibre PANEX 33, jusqu'à 1800°C. A des températures plus élevées (à 2000°C), des déformations irréversibles sont observées. Les mêmes essais, effectués sur la fibre XN05 THT 2200°C, ont conduit aux mêmes résultats que ceux obtenus sur la fibre PANEX 33 (déformations réversibles jusqu'à 1800°C). Les essais sur la fibre P100 menés jusqu'à 2200°C n'ont montré que l'existence de déformations réversibles.

Il est donc constaté que toutes les fibres de carbone étudiées présentent la même évolution du comportement en traction lors d'essais à des températures de plus en plus élevées. Celui-ci est purement élastique aux basses températures (retour à 0 instantané des déformations lors de la décharge), puis viscoélastique aux températures élevées (retour à 0 différé des déformations lors de la décharge), et enfin viscoplastique avec des déformations résiduelles aux très hautes températures. Dans ce dernier cas, les déformations résiduelles suggèrent la présence d'un endommagement.

Pour résumer, les gammes de température correspondant aux trois comportements ainsi que les modèles rhéologiques qui leurs sont associés sont regroupés au tableau V.4 pour les quatre fibres. L'équation fournie pour chaque comportement représente la fonction retard (réponse à l'application d'une contrainte).

La figure V.15 représente l'évolution des déformations dans le cas où la réponse est viscoélastique. Dans ce schéma, la rupture du système n'est pas considérée. La déformation maximale atteinte correspond à la contrainte appliquée.

La figure V.16 représente les courbes de comportement en traction (la rupture se

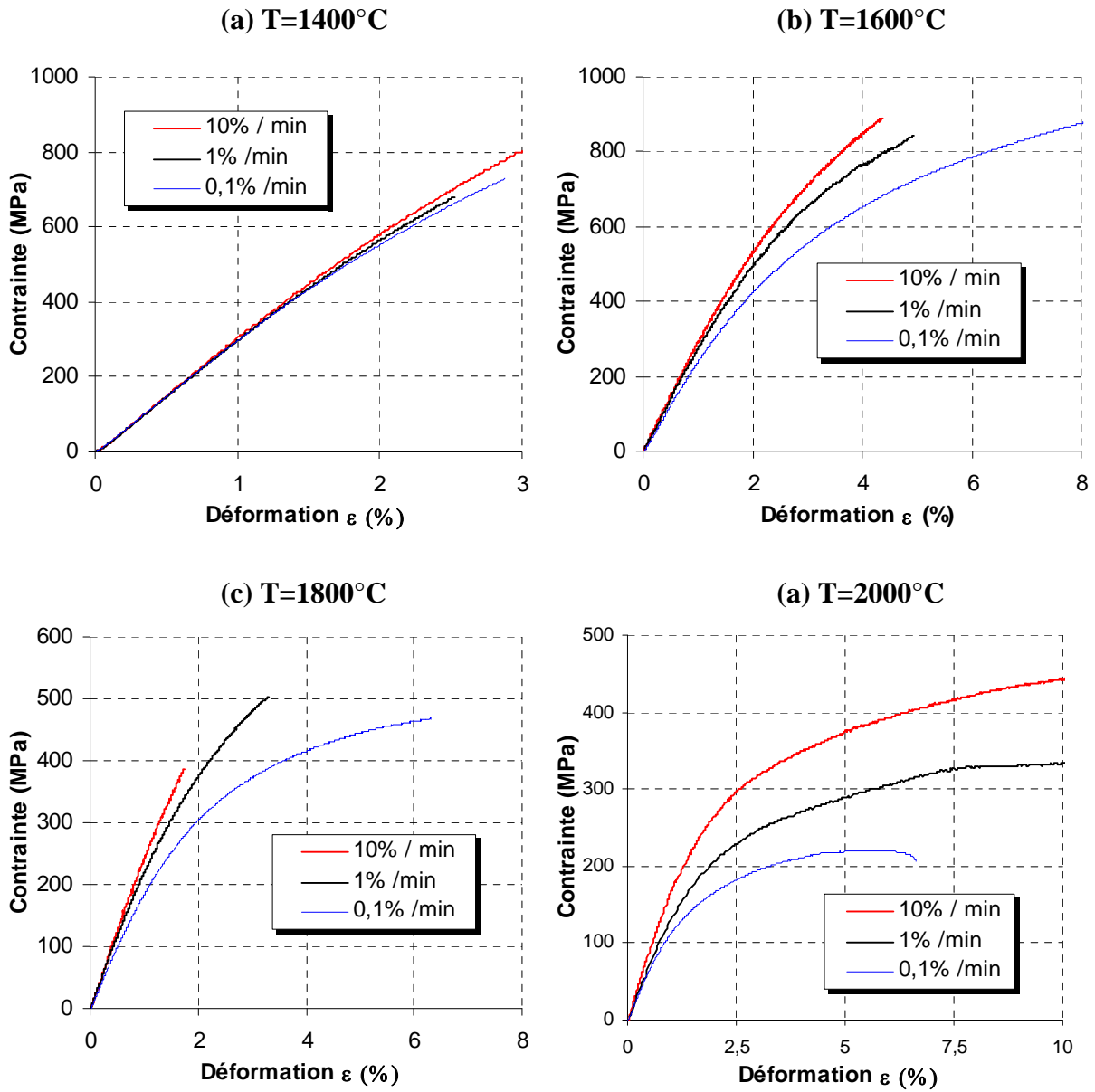


Figure. V.11: Courbes de traction à différentes vitesses et pour différentes températures pour la fibre FC2 THT 2200°C (essais menés jusqu'à rupture)

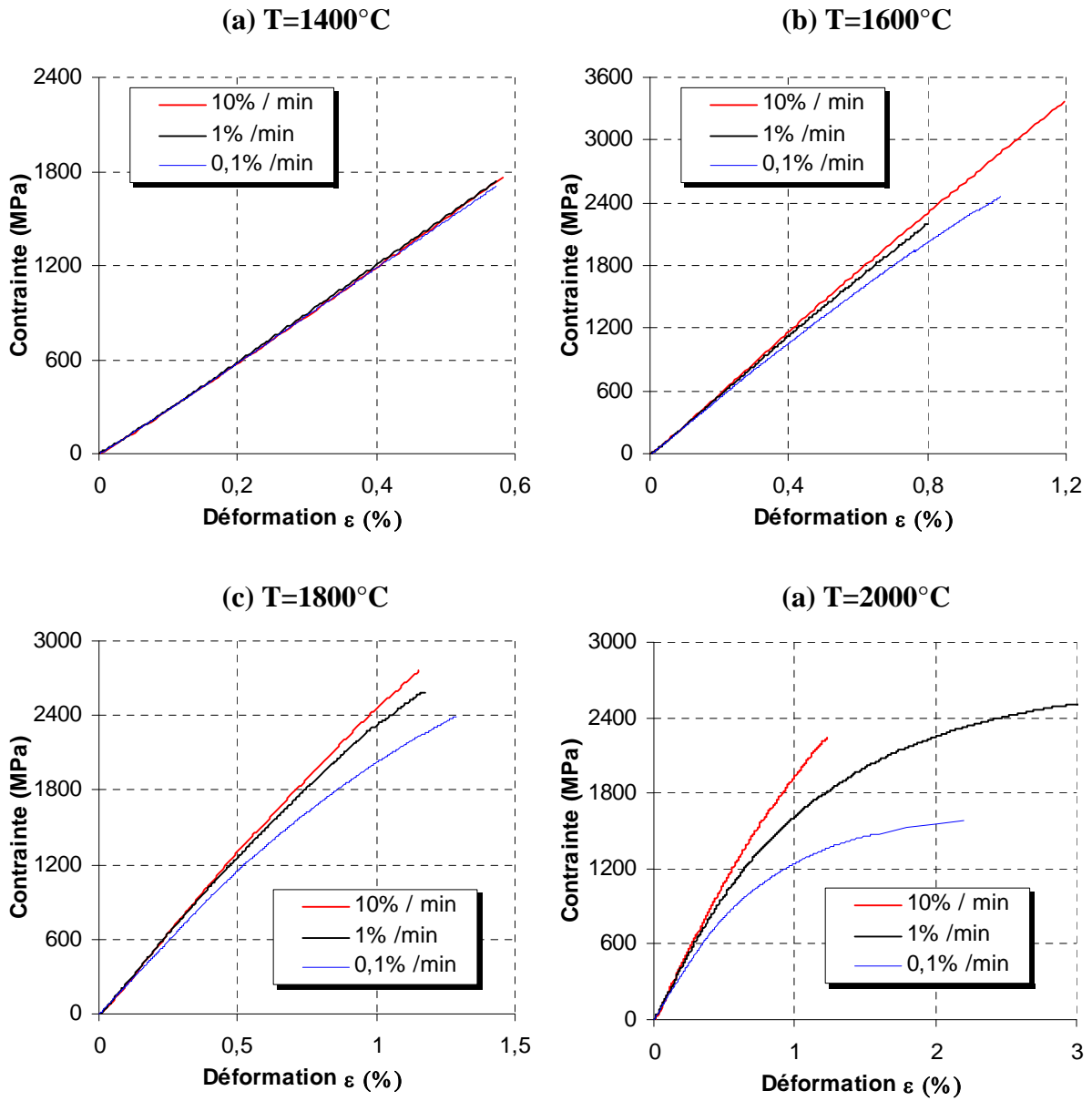


Figure. V.12: Courbes de traction à différentes vitesses et pour différentes températures pour la fibre PANEX 33 THT 2200°C (essais menés jusqu'à rupture)

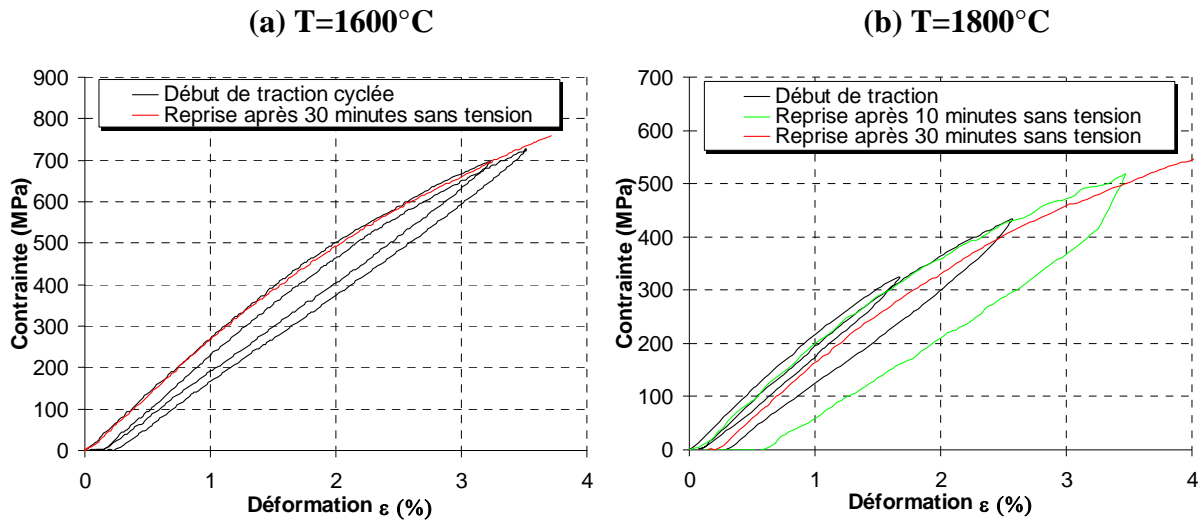


Figure. V.13: Courbes de traction cyclée avec arrêt sans charge pour la fibre FC2 THT 2200°C et pour différentes températures.

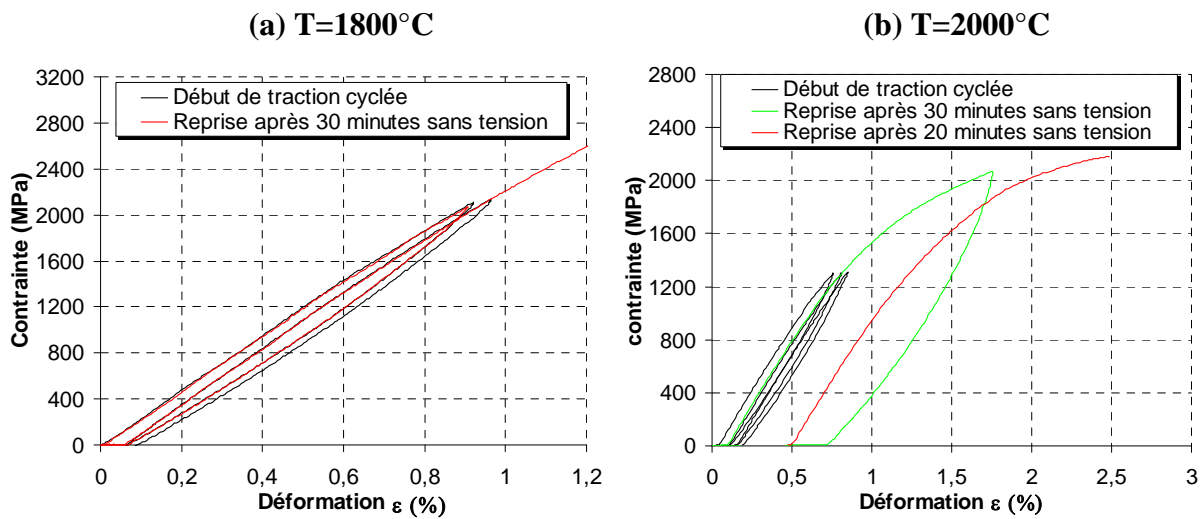


Figure. V.14: Courbes de traction cyclée avec arrêt sans charge pour la fibre PANEX 33 THT 2200°C et pour différentes températures.

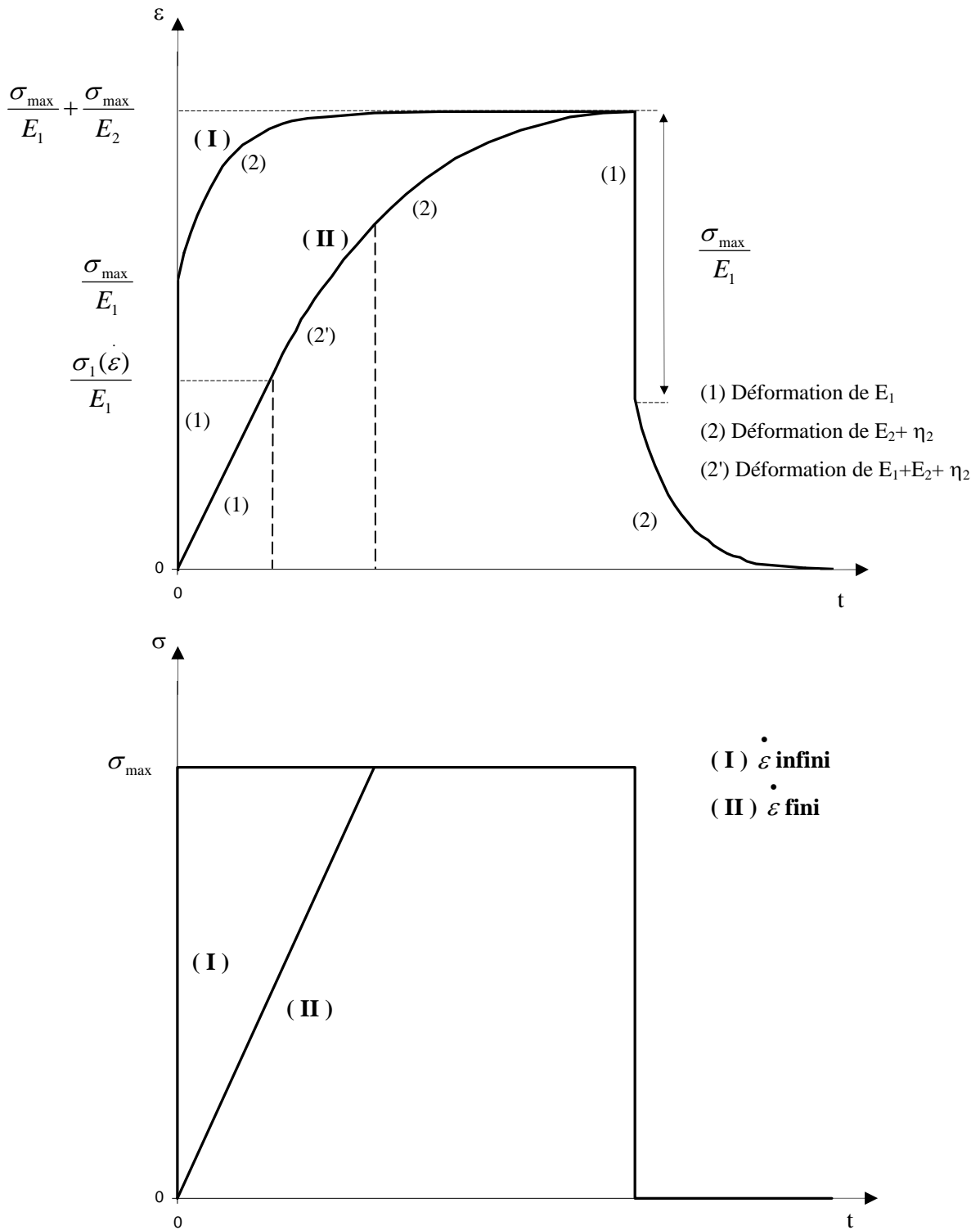


Figure V.15 : Réponse viscoélastique à des sollicitations instantanées ((I), $\dot{\varepsilon}$ infini), ou plus lentes ((II), $\dot{\varepsilon}$ fini). Dans ce schéma la rupture du système ne se produit pas.

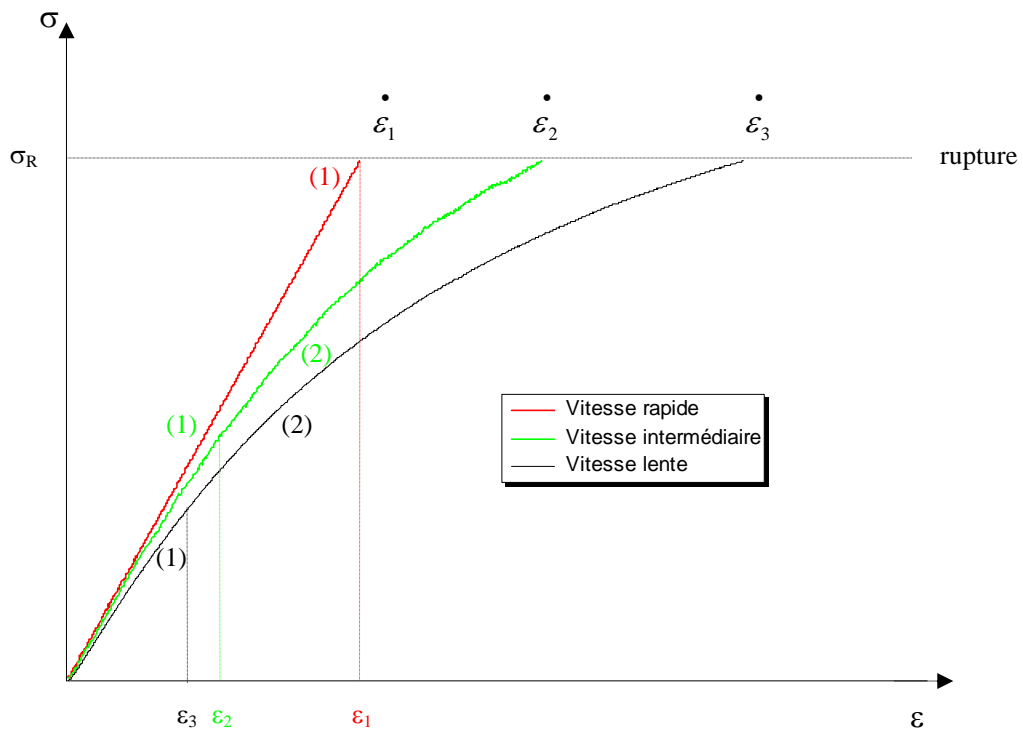


Figure. V.16: Courbes de comportement en traction à différentes vitesses de déformation, dans le cas d'une réponse viscoélastique.

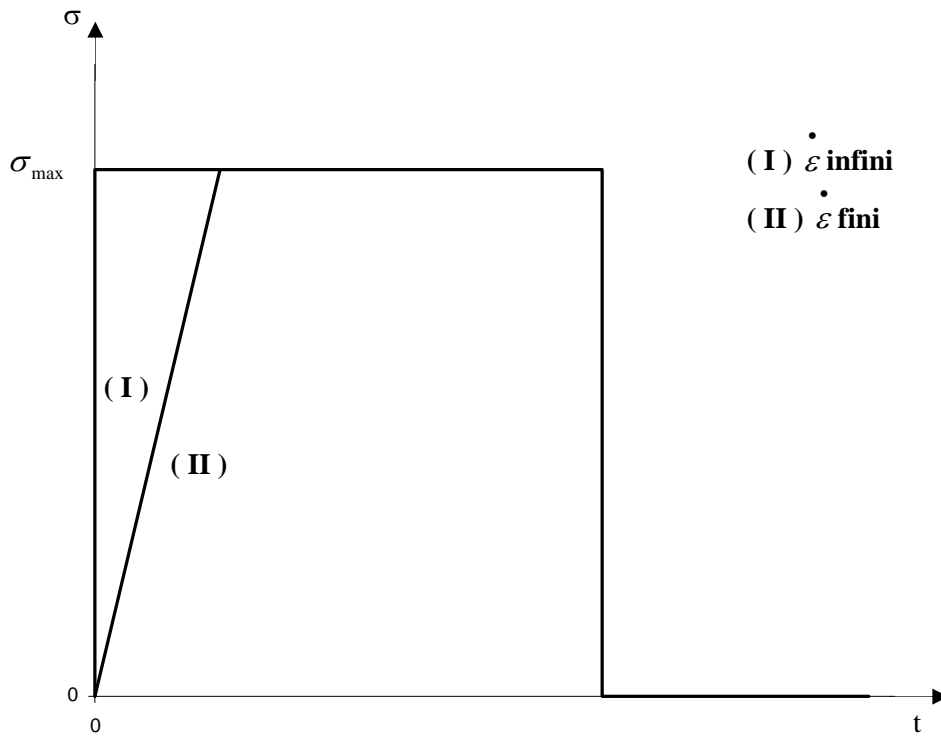
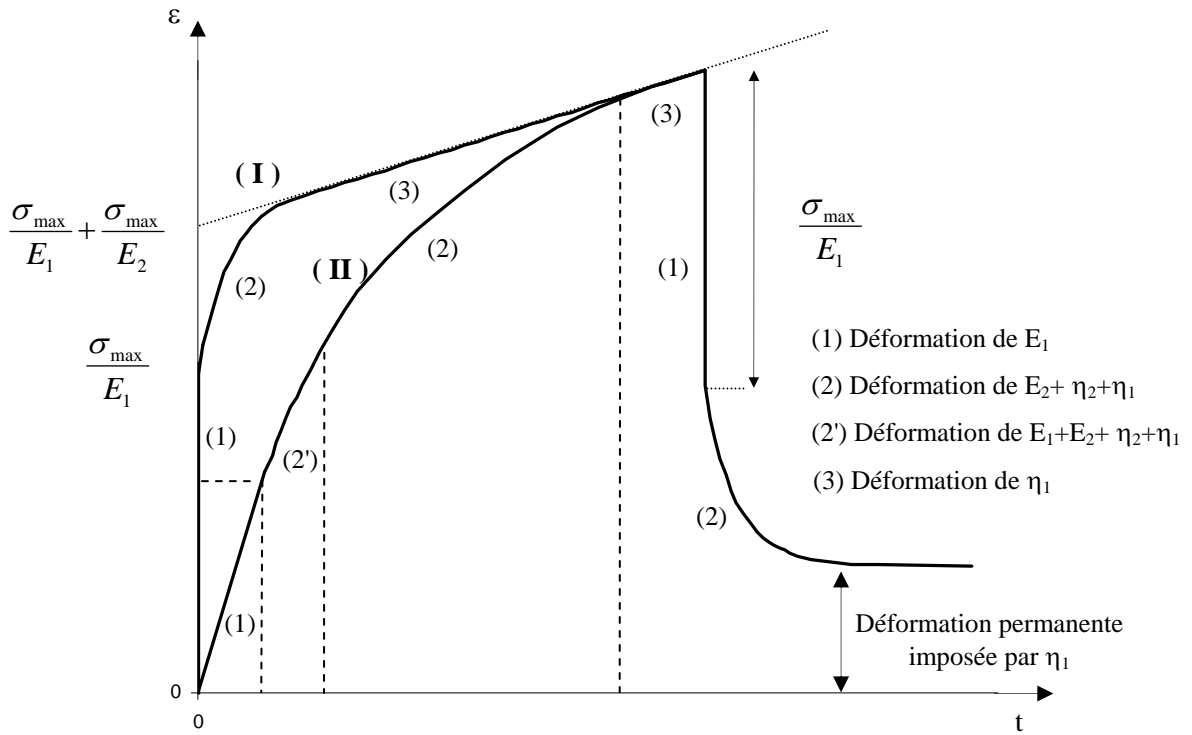


Figure. V.17 : Réponse viscoplastique à des sollicitations instantanées ((I), $\dot{\varepsilon}$ infini), ou plus lentes ((II), $\dot{\varepsilon}$ fini). Dans ce schéma la rupture du système ne se produit pas.

produit) correspondant à différentes vitesses de déformation (essai de traction à déformation imposée) pour le domaine de comportement viscoélastique.

Lors de l'application d'une contrainte ou d'une déformation, il y a une réponse élastique instantanée du premier ressort E_1 (domaine (1)) jusqu'au moment où l'amortisseur commence à se déformer (domaine (2)). Ainsi la déformation du premier ressort à un instant donné, est-elle d'autant plus faible que la vitesse est lente.

A la limite du domaine (1) :

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_1(\dot{\varepsilon})}{E_1} \quad (2)$$

ε_1 et σ_1 diminuent quand $\dot{\varepsilon}$ diminue

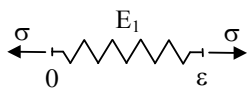
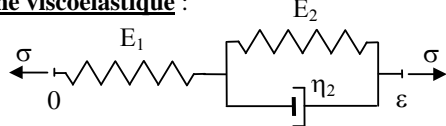
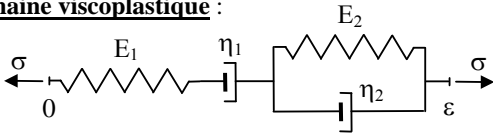
Modèles Rhéologiques	FC2 THT 2200°C	PANEX 33 THT 2200°C	XN05 THT 2200°C	P100
<p>Domaine élastique :</p>  $\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1}$	24-1200°C	24-1400°C	24-1200°C	24-1800°C
<p>Domaine viscoélastique :</p>  $\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - \exp\left(-\frac{E_2}{\eta_2} t\right) \right)$	1200-1600°C	1400-1800°C	1200-1800°C	1800-?
<p>Domaine viscoplastique :</p>  $\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} \left(1 + \frac{E_1}{\eta_1} t \right) + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - \exp\left(-\frac{E_2}{\eta_2} t\right) \right)$	>1600°C	>1800°C	>1800°C	?

Tableau V.4 : Gammes de température d'existence des différents comportements pour les fibres étudiées.

Dans le domaine (2), à la déformation du premier ressort s'ajoute celle du deuxième ressort (qui est retardée par le patin η_2) jusqu'à atteindre le maximum pour l'un des deux. C'est alors que se produira la rupture. Ainsi plus $\dot{\varepsilon}$ est grande, plus la contrainte atteinte par le premier ressort est proche de sa rupture, donc les déformations ultérieures du second ressort sont limitées. Au contraire quand $\dot{\varepsilon}$ diminue, le potentiel de déformation augmente. C'est ce

qui explique la forme non linéaire des courbes de traction présentées aux figures V.11 et V.12 et leur évolution sous l'effet de la vitesse de sollicitation.

Le comportement viscoplastique se caractérise dans le modèle rhéologique par l'ajout d'un patin de viscosité η_1 en série avec le ressort E_1 . La figure V.17 représente la réponse viscoplastique. Lorsqu'on applique une déformation, seul le premier ressort (E_1) se déforme dans un premier temps, puis le deuxième (E_2) avec un certain retard du à η_2 comme expliqué plus haut pour le comportement viscoélastique, puis enfin, l'amortisseur η_1 qui impose les déformations permanentes responsables du comportement irréversible. L'effet de la vitesse de sollicitation sur les courbes de comportement (figures V.11 et V.12) peut être décrit comme précédemment, il n'influence que la partie élastique du comportement.

Ainsi les valeurs de modules mesurées dans les domaines viscoélastique et viscoplastique sont des modules apparents et dépendent de la vitesse de sollicitation.

La comparaison des contraintes de rupture et du tableau V.4 démontre que l'augmentation des contraintes à rupture se produit dans la gamme de températures où règne un comportement viscoélastique. Dès l'apparition de déformations plastiques (comportement viscoplastique) la contrainte à rupture chute alors de manière significative. En effet, au delà de 1600°C la contrainte à rupture moyenne de la fibre FC2 diminue nettement, tout comme celle de la fibre PANEX 33 au delà de 1800°C (tableau V.3), températures de transition entre comportement viscoélastique et viscoplastique (tableau V.4). Sur le même raisonnement, il est possible d'imaginer que la contrainte à rupture de la fibre XN05 chuterait à partir de 1800°C alors que celle de la fibre P100 chuterait au delà de 2200°C ou plus puisque la température de transition entre les deux domaines n'a pas pu être déterminée. En effet des problèmes pratiques de qualité de pompage survenus en fin d'étude (pression résiduelle minimale égale à 10^{-3} Pa), n'ont pas permis d'effectuer des tests au delà de 2200°C qui nécessitent une pression résiduelle dans l'enceinte très faible (inférieur à 10^{-4} Pa).

Enfin, il est important de noter, que plus l'état d'organisation de la fibre est avancé (domaines cohérents de grandes tailles et texture anisotrope), plus l'apparition des déformations non purement élastiques s'effectue à haute température. Ce résultat est en accord avec les connaissances bien établies de science des matériaux sur les relations entre la cohésion des matériaux (intensité des liaisons), le module d'Young et la ductilité. Plus les liaisons sont fortes (distances interatomiques faibles), plus le module d'Young est grand, et plus la transition fragile/ductile est difficile car celle-ci nécessite des glissements dans le réseau atomique (tel que des mouvements de dislocations dans les monocristaux), lesquels ne peuvent se produire

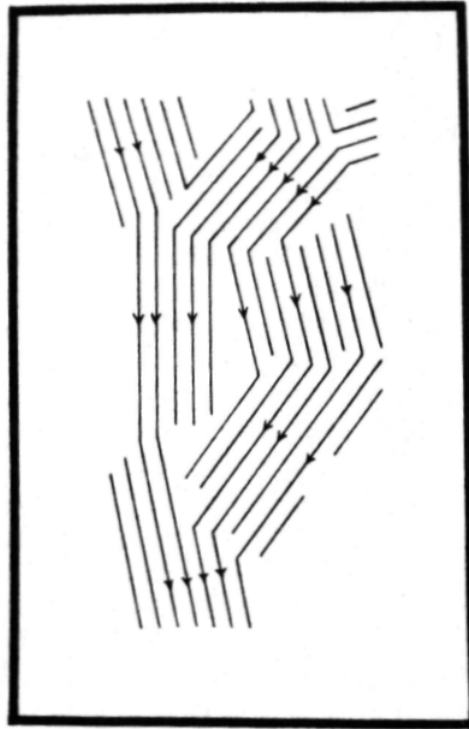


Figure. V.18: Représentation schématique (2D) de la structure d'un graphite polycristallin [Castle, 1956].

lorsque les liaisons sont fortes.

2.4. Interprétation des résultats

2.4.1. Considérations générales

La structure d'une fibre de carbone peut être rapprochée de celle d'un polymère cristallin. Elle est constituée d'un réseau tridimensionnel de domaines cristallins (domaines cohérents) fortement reliés entre eux par un système complexe de liaisons de valence qui s'entrecroisent et ainsi stabilisent la structure [Mrozowski, 1956]. Une représentation d'une telle structure a été fournie par Castle [Castle, 1956] et est présentée à la figure V.18. Comme cela a été vu au chapitre II (§II.5), ces domaines sont constituées de plans de graphène à l'intérieur desquels les liaisons atomiques sont très fortes (liaisons covalentes). Ces plans de graphène sont empilés les uns sur les autres et maintenus par des forces faibles de type Van Der Waals. Ceci explique les très forts écarts de propriétés mesurées dans le sens longitudinal (dans le sens des plans de graphène) par rapport à celles dans le sens transversal (perpendiculairement aux plans de graphène). Les forces faibles dans le sens transversal rendent ainsi possible les rotations de plans par rapport à l'axe perpendiculaire aux plans.

Lors d'un traitement à haute température (ici à 2200°C) d'un carbone turbostratique, la forte anisotropie des dilatations thermiques provoque de fortes contraintes internes. Ces contraintes sont relaxées lors du refroidissement jusqu'aux alentours de 2000°C mais en deçà la cinétique de relaxation devient très faible [Green, 1959] et ainsi subsistent des contraintes appelées contraintes internes.

2.4.2. Comportement mécanique à température ambiante

Une représentation à l'échelle atomique de deux plans de graphène adjacents dans une fibre soumise à un champ de contrainte uniaxial suivant l'axe est donnée à la figure V.19. Comme cela a été vu §I.2.2 les propriétés dans la direction parallèle et la direction perpendiculaire aux plans sont très différentes. Ainsi le module d'Young mesuré est la somme des contributions transversale et longitudinale par rapport aux plans.

L'expression des déformations et des contraintes suivant les différentes directions permettent de montrer facilement le rôle de l'orientation des plans sur le module d'Young de la fibre. La déformation de la fibre sous l'effet de la contrainte appliquée σ (selon l'axe Oy, figure

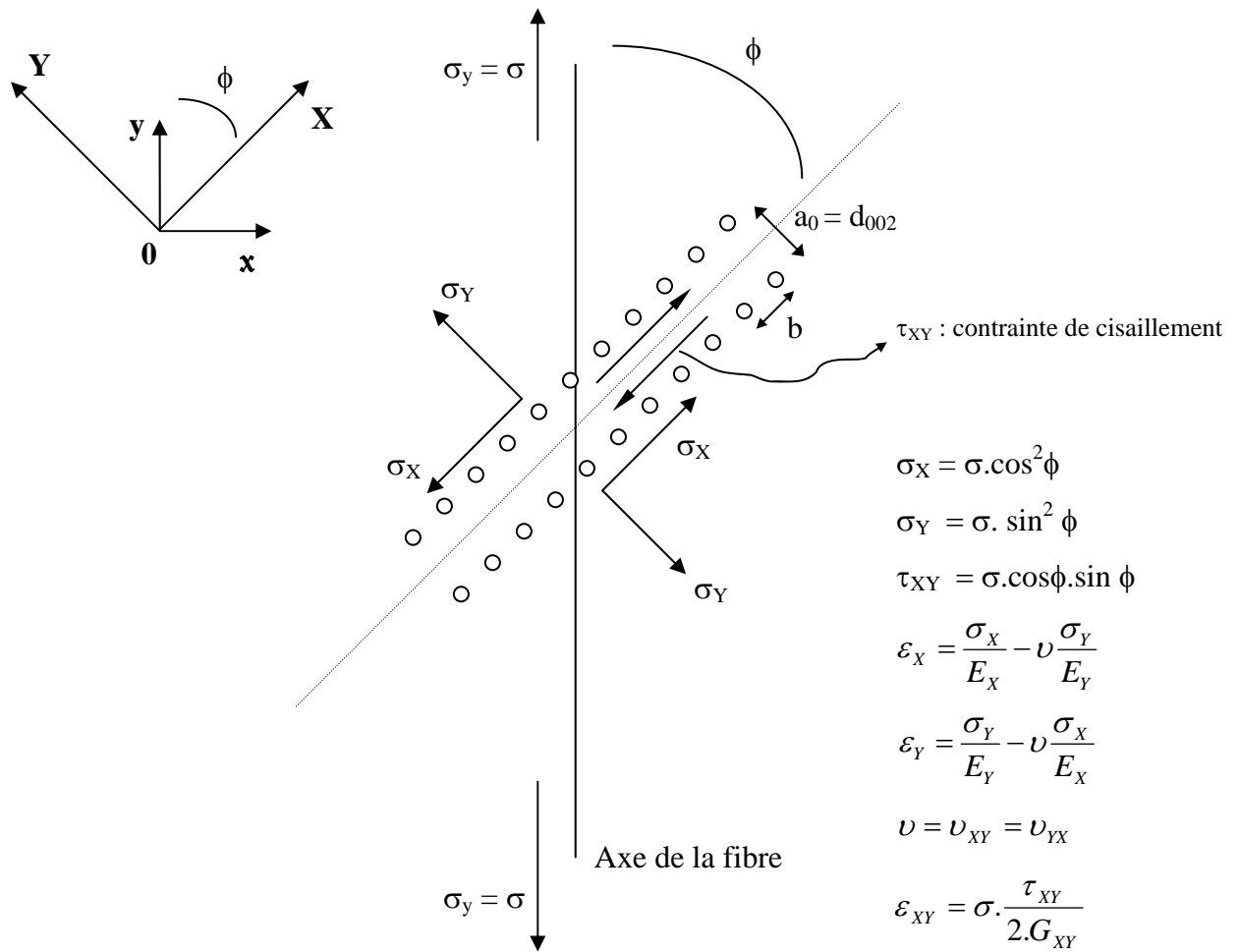


Figure. V.19: Représentation schématique de deux plans de graphène (d'un même domaine cohérent) soumis à une contrainte suivant l'axe de la fibre, et contraintes et déformations suivant la direction considérée, parallèle (OX) ou perpendiculaire (OY) aux plans.

V.19), résulte de la compétition des déformations ε_X et ε_Y parallèlement ou perpendiculairement aux plans (ε , ε_X et ε_Y étant rapportés à la longueur unitaire de référence, pour simplifier) :

$$\varepsilon = \varepsilon_X \cos^2 \phi + \varepsilon_Y \sin^2 \phi + 2 \cdot \cos \phi \cdot \sin \phi \cdot \varepsilon_{XY} \quad (3)$$

Lorsque la fibre a tendance à être fortement anisotrope, ϕ tend vers 0, et les déformations deviennent dominées par ε_X (figure V.19) :

$$\varepsilon_X = \sigma \cdot \left(\frac{\cos^2 \phi}{E_X} - \nu \frac{\sin^2 \phi}{E_Y} \right) \quad (4)$$

Lorsque $\phi \rightarrow 0$, l'équation (4) montre que $\varepsilon_X \rightarrow \frac{\sigma}{E_X}$

Par conséquent le module d'Young de la fibre $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ tend vers $E_X \cong \frac{\sigma}{\varepsilon_X}$, le module d'Young suivant la direction X. E_X correspond au module d'Young du monocristal de graphite dans le sens longitudinal (~ 1000 GPa).

Lorsque la fibre a tendance à être isotrope, ϕ prend des valeurs plus grandes entre 0 et 90°, de sorte que la contribution de ε_Y dans les déformations de la fibre ε n'est plus négligeable (équation 3) :

$$\varepsilon_Y = \sigma \cdot \left(\frac{\sin^2 \phi}{E_Y} - \nu \frac{\cos^2 \phi}{E_X} \right) \cong \frac{\sigma \sin^2 \phi}{E_Y} \quad (E_X \gg E_Y) \quad (5)$$

Les déformations ε_Y sont beaucoup plus grandes que les déformations ε_X , car $E_Y \ll E_X$. Par conséquent pour une contrainte σ donnée les déformations de la fibre isotrope (ϕ grand) seront supérieures à ce qu'elles étaient pour les fibres anisotropes (ϕ petit). Et donc le module d'Young sera plus petit.

Le chapitre II a montré que les fibres peuvent se classer dans l'ordre croissant de l'anisotropie de leur texture comme suit : XN05, PANEX 33 et P100 (§II.3.2.2 tableau II.2 et figure IV.11). Bien que la distribution $I(\phi)$ n'ait pas été déterminée pour la fibre FC2, il est clair, au vu de ses paramètres structuraux (§II.3.2.2 tableau II.2) qu'elle est la fibre à la texture la plus isotrope. Le tableau V.2 montre que les modules d'Young se classent dans l'ordre suivant, $E(\text{FC2}) < E(\text{XN05}) < E(\text{PANEX 33}) < E(\text{P100})$.

Il est ainsi vérifié que si ϕ (représenté par le paramètre Z) tend vers 0 alors le module d'Young augmente. Les traitements thermiques améliorent uniquement la texture de la fibre PANEX 33 (figure IV.11). L'expérience montre qu'elle est la seule dont le module d'Young

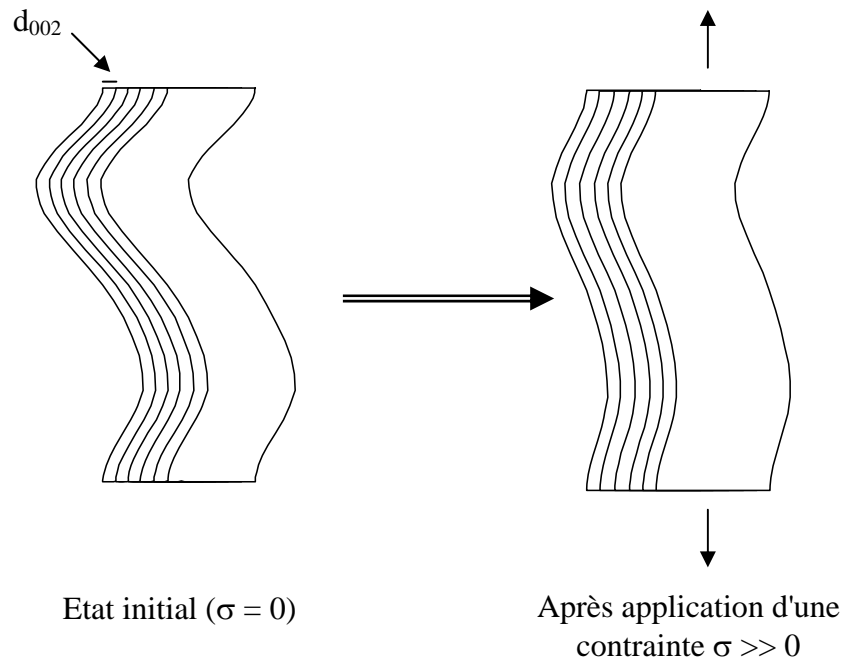


Figure. V.20: Schéma représentant le déplissement des plans de graphène sous l'action d'une contrainte uniaxiale de traction

augmente après traitements. Les textures des fibres FC2 et XN05 ne sont pas modifiées par des traitements thermiques (§II.3.3 tableau II.3).

Nous avons vu au §V.2.2.1. que la fibre PANEX 33 présente un comportement non linéaire élastique avec une croissance progressive du module d'Young (rigidification). Ce phénomène a déjà été observé pour des fibres de même type. Il s'explique par la réorientation progressive des plans de graphène suivant l'axe de traction (Z diminue ou $I(\phi)$ se resserre) sous l'effet de l'application d'une contrainte de plus en plus forte [**Curtis et al, 1968**] [**Shioya et al, 1996**]. Cette réorientation entraîne une augmentation de la contribution des déformations ϵ_x suivant l'axe des plans élémentaires (axe OX, figure V.19). Ainsi que nous l'avons montré plus haut ceci cause l'augmentation du module d'Young de la fibre E. Ce phénomène est illustré par le schéma de la figure V.20. pour des plans de graphène ondulés (tous les angles de courbure sont permis) propre aux fibres de carbone (§I.3.3.3 figure I.23). L'intensité de la rigidification est d'autant plus forte que la texture est anisotrope au départ (§3.5.2. figure I.40), ce qui explique l'augmentation du paramètre f avec les traitements thermiques pour la fibre PANEX 33.

2.4.3. Origine des déformations non élastiques à haute température

Il a été démontré précédemment, qu'à haute température, deux types de réponses dépendant du temps étaient observés suivant la température : dans un premier temps (à température moyenne) un comportement viscoélastique puis à plus haute température un comportement viscoplastique. L'origine de ces réponses est très délicate à déterminer, mais des interprétations peuvent cependant être proposées.

Sous l'effet de la température, la distance interatomique d_{002} augmente fortement. Connaissant sa valeur à température ambiante et la température d'essai il est possible de calculer la valeur $d_{002}(T)$ grâce à un polynôme de dilatation. Ce polynôme de dilatation a été établi précédemment pour du graphite Ceylon [**Nelson et al, 1945**] et d'autres auteurs [**Yang, 1971**] ont démontré qu'il dépendait très peu du type de graphite, qu'il soit artificiel ou naturel et quel que soit son taux de graphitisation. Il est ainsi probable qu'il reste valable pour les fibres de carbone bien que cela n'ait jamais été démontré. Dans la gamme 0-2600°C :

$$d_{002} (\text{Å}) = d_{002\ 24^\circ\text{C}} + 91,9 \cdot 10^{-6} T + 5,3 \cdot 10^{-9} T^2 \quad T (\text{°C}) \quad (6)$$

Cependant d'autres auteurs [**Maire et al, 1972**] soulignent une plus grande complexité avec notamment l'introduction d'un terme en T^3 qui reste cependant assez négligeable. Pour vérifier

que cette relation puisse être appliquée aux fibres, il faudrait effectuer des mesures par DRX de $d_{002} = f(T)$ directement sur les fibres testées ce qui nécessite un appareillage particulier non disponible à l'heure actuelle. Les valeurs de distances d_{002} (pm) calculées à partir de l'équation (6) pour les 4 fibres sont regroupées dans le tableau V.5 en fonction de la température.

Température (°C)	FC2 THT 2200°C	PANEX 33 THT 2200°C	XN05 THT 2200°C	P100
24	356	342,5	345,0	338,8
1000	366	352,2	354,7	348,5
1200	368	354,3	356,8	350,6
1400	370	356,4	358,9	352,7
1600	372	358,6	361,1	354,9
1800	374	360,8	363,3	357,1
2000	377	363	365,5	359,3
2200	379	365,3	367,8	361,6
2400	381	367,6	370	363,9

Tableau V.5 : Evolution de la distance interatomique d_{002} (pm) avec la température.

L'augmentation de d_{002} (T) avec la température entraîne une diminution du module d'Young des liaisons perpendiculaires aux plans de graphène, et du module de cisaillement. La conséquence est que la liaison est plus facilement déformable :

- d'une part sous l'effet de σ_Y : les déformations ε_Y des liaisons de Van Der Waals sont plus grandes compte tenu de leur contribution (équation 3), et donc le module d'Young diminue.

- d'autre part sous l'effet de τ_{XY} : les liaisons se déforment en cisaillement, il y a donc distorsion du réseau.

Cela peut fortement masquer l'effet des réorientations et donc expliquer pourquoi le facteur f diminue puis s'annule à des températures de plus en plus importantes pour la fibre PANEX 33 traitée à 2200°C.

La contribution des liaisons entre plans augmente avec la température. Des calculs antérieurs ont montré que la réponse de ces liaisons avait tendance à être plus lente que celle des liaisons covalentes [Richter et al, 2000]. Ceci pourrait expliquer le comportement viscoélastique. On peut également attribuer le comportement viscoélastique à une contribution croissante de la contrainte τ_{XY} .

La résistance théorique au cisaillement des liaisons entre plans de base est donnée par l'équation suivante :

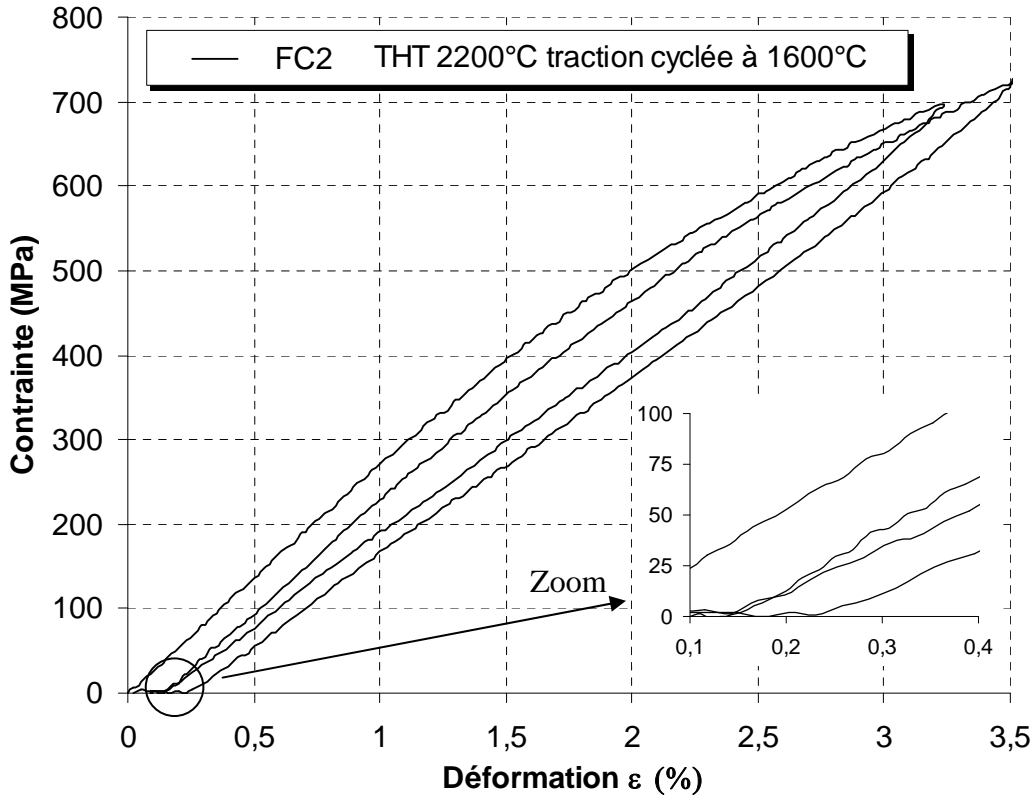


Figure. V.21: Traction cyclée à 1600°C pour la fibre FC2 THT 2200°C.

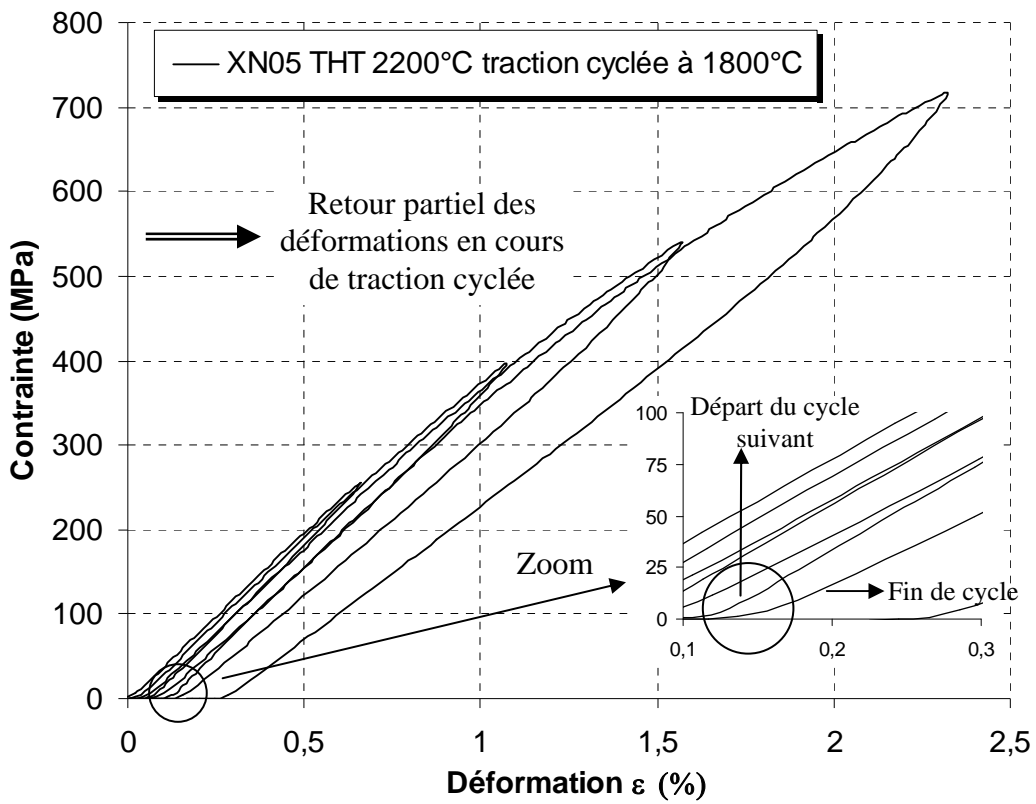


Figure. V.22: Traction cyclée à 1800°C pour la fibre XN05 THT 2200°C.

$$\tau^* = \frac{G \cdot b}{2\pi \cdot a_0} \quad (7)$$

G : Module de cisaillement

b : longueur des liaisons dans les plans de base

a_0 : d_{002}

Lorsque la température augmente la distance d_{002} croît, tandis que le module de cisaillement G diminue, donc τ^* diminue.

Lorsque $\tau_{XY} < \tau^*$, le comportement de la liaison demeure réversible, c'est le domaine viscoélastique.

Lorsque $\tau_{XY} > \tau^*$, la liaison est rompue. Les plans peuvent glisser les uns par rapport aux autres. Le comportement devient irréversible, c'est le domaine viscoplastique :

$$\tau_{XY} = \sigma \cdot \cos \phi \cdot \sin \phi > \tau^* \quad (8)$$

τ_{XY} est maximum lorsque ϕ est proche de 45° soit pour une fibre isotrope (la fonction $\cos\phi \cdot \sin\phi$ est maximum pour $\phi = 45^\circ$). Ainsi, le critère de rupture (équation 8) est réalisé plus facilement. Les glissements de plans seront plus aisés pour les fibres isotropes. Pour des fibres anisotropes ϕ est plus petit, donc τ_{XY} est plus faible. Pour que le critère de glissement soit satisfait, soit les contraintes appliquées sont plus élevées, soit τ^* est plus faible, soit les deux sont réalisés. Par conséquent la transition élastique/plastique pourra avoir lieu à des températures plus élevées qui auront permis une diminution de τ^* . Ces glissements irréversibles provoquent un endommagement qui pourrait expliquer la chute de la contrainte à rupture observée dès l'apparition de déformations plastiques et les très forts allongements à rupture consécutifs.

Il est intéressant de noter que les résultats expérimentaux montrent que la cinétique de retour à l'état initial des déformations sera d'autant plus rapide que la taille des domaines cohérents sera importante et la distance d_{002} faible. Ceci est montré par les comportements en traction cyclée des fibres FC2 et XN05 respectivement à 1600°C et 1800°C (figures V.21 et V.22), dans leur domaine de comportement viscoélastique (limite supérieure). En effet ces deux fibres ont une texture isotrope équivalente mais ont une structure différente, la fibre XN05 possédant une distance d_{002} plus faible et des paramètres L_a et L_c plus importants comme cela a été démontré précédemment §II.3.3. La figure V.22 montre que les quelques secondes de délai entre la fin d'un cycle et le début du suivant (conséquence de l'hystérésis de la table de déplacement) permettent un retour partiel des déformations viscoélastiques pour la fibre XN05. La figure V.21 démontre au contraire que ce même délai n'est pas suffisant pour un retour partiel dans le cas de la fibre FC2.

Ce résultat confirme l'interprétation ci-dessus qui attribuait les comportements

viscoélastiques à l'effet des déformations et des cisaillements dans les liaisons. Cette interprétation est aussi confirmée par les résultats expérimentaux suivants. La transition entre les domaines viscoélastiques et plastiques a lieu à plus haute température pour la fibre XN05 par rapport à la fibre FC2. Or, ces deux fibres ont la même texture mais une structure différente : d_{002} est plus petite pour la fibre XN05 (tableau V.5). Par conséquent, compte tenu du modèle ci-dessus, à une température donnée, sous une contrainte appliquée σ , τ_{XY} aura la même intensité pour les deux fibres, et τ^* sera plus grand pour la fibre XN05. Donc τ^* sera plus difficilement atteint dans les fibres XN05 (équation 8). Une température plus élevée favorisera la réalisation du critère de glissement, grâce à la diminution de τ^* due à l'augmentation de d_{002} .

3. Les matrices de carbone

3.1. Description des essais mécaniques

Les propriétés des matrices ont été déterminées par méthode indirecte (§III.3.1.) sur des microcomposites à forte fraction volumique de matrice dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.10 (§II.5).

Le nombre d'essais réalisés pour chaque microcomposite et pour chaque température est rappelé dans le tableau V.6. Tous les essais ont été effectués jusqu'à la rupture des fibres sauf indication, à une vitesse de 1%/min.

	Température d'essai	Matrices		
		LL	LL/LR	LR
Module d'Young E (GPa)	T = 24°C	15-25	15-25	12 * et 2 **
	T > 24°C	~ 5	N.D	2 †
Paramètres de rupture (L₀ = 50 mm) σ_R (Mpa), m , σ_0	T = 24°C	~ 25	N.D	N.D
	T > 24°C	~ 25 ***	N.D	N.D

N.D.: Non déterminée * brut de traitement ** après traitement à 1600 et 2200°C
* fibres traitées à 2200°C † essais non menés jusqu'à rupture

Tableau V.6 : Nombres d'échantillons utilisés pour les essais mécaniques effectués sur les microcomposites

Les microcomposites à base de matrice LL sont les seuls à avoir été étudiés de manière complète, de la même façon que les fibres FC2 et PANEX 33. En effet ils sont élaborés au laboratoire et les dépôts obtenus sont homogènes sur une grande longueur (90 mm) ce qui permet d'effectuer des tests avec une longueur de jauge de 50 mm.

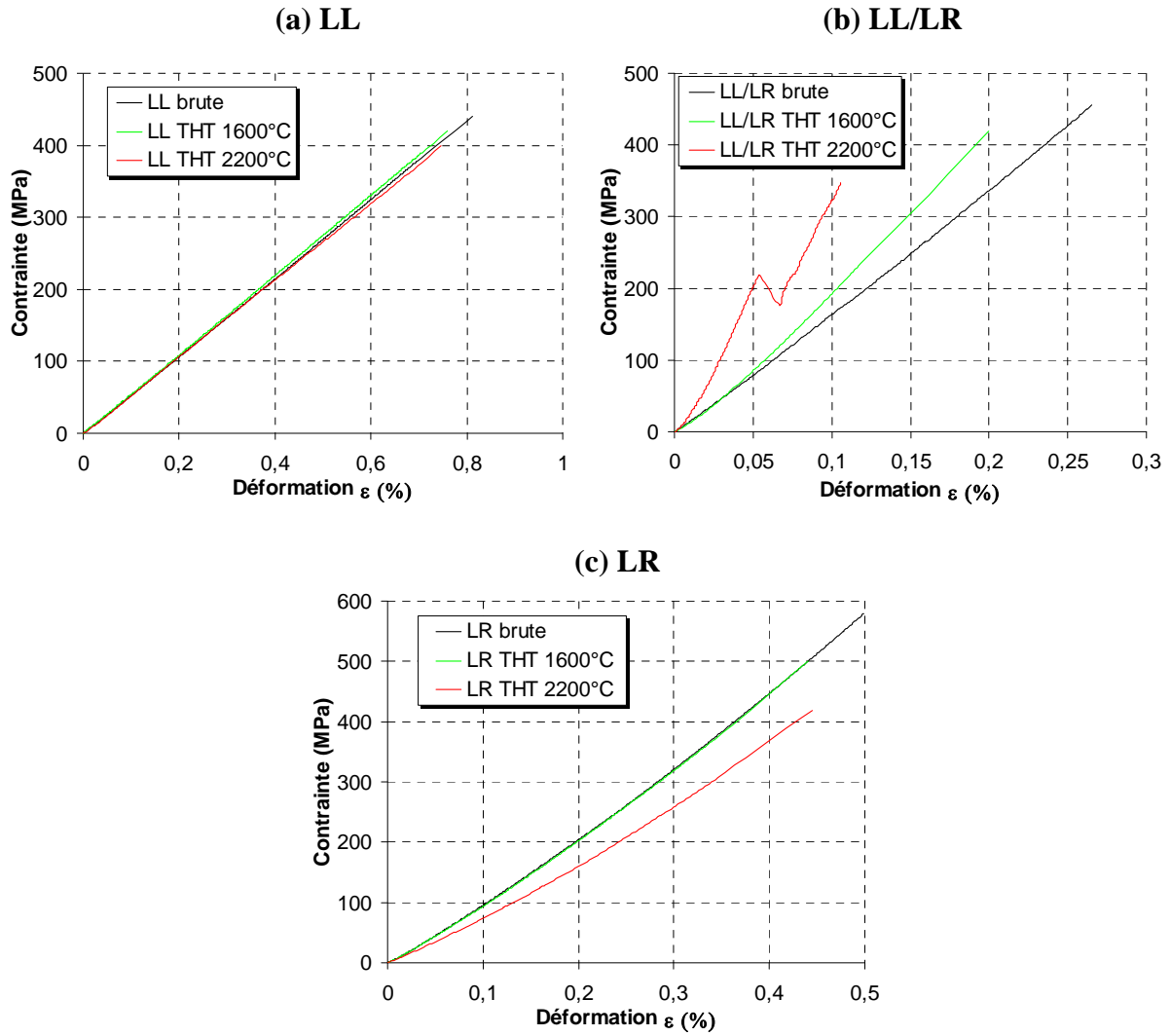


Figure. V.23: Courbes de traction suivant les THT pour des microcomposites à base de matrice: (a) LL, (b) LL/LR et (c) LR

Les microcomposites à base de matrice LL/LR sont aussi élaborés au laboratoire mais comme cela a été vu §II.4.2.1. le dépôt n'est homogène que sur 25 mm, ce qui ne permet pas d'effectuer des mesures de contrainte à rupture pour une longueur de jauge de 50 mm. De plus après traitement thermique cette matrice possède une très forte conductibilité thermique ce qui entraîne un gradient de température longitudinal à haute température sur 25 mm important et en définitive une mesure non fiable de son module. Ainsi seule l'évolution de son comportement à température ambiante avant et après traitements thermiques sera étudiée.

Enfin les microcomposites à matrice LR n'étant disponibles qu'en faible quantité (~ 25) les paramètres statistiques de rupture n'ont pu être déterminés. De plus l'étude de l'évolution du comportement à haute température a nécessité l'utilisation des mêmes échantillons, donc d'arrêter les essais avant rupture. Il a été vérifié après chaque essai à haute température que l'effet de cycles charges/décharges n'entraînait pas de déformations résiduelles et donc que le comportement était élastique ce qui a permis d'utiliser un même échantillon pour toutes les températures.

3.2. Comportement mécanique à température ambiante

3.2.1. Comportement en traction monotone

Les courbes de traction obtenues avant et après traitements thermiques pour les trois types de microcomposites sont présentées aux figures V.23a, V.23b, v.23c respectivement pour des matrices LL, LL/LR et LR.

Le comportement des microcomposites LL avant et après traitements thermiques est le même à savoir élastique linéaire.

Le comportement de la matrice LL/LR est difficilement interprétable car les déformations à rupture sont très faibles (~0,2%). Il semble qu'il y ait rigidification aux faibles déformations, mais cela n'est plus observé au delà de $\varepsilon \sim 0,15\%$. Ceci pourrait être expliqué par la mise en charge du microcomposite (alignement suivant l'axe de traction) qui étant donné sa forte rigidité se ferait plus lentement que pour la matrice LL. Une fois la mise en charge effectuée le comportement observé est le comportement réel en traction du microcomposite. Dans ce cas il n'y aurait pas réellement rigidification.

Enfin le comportement de la matrice LR est particulier puisque le comportement élastique non linéaire avec rigidification, observé précédemment (§V.2.2.1) pour la fibre PANEX 33 est retrouvé, à savoir une augmentation du module avec la déformation qui se

caractérisé par un facteur $f \sim 130$ (voir formule (1)) quel que soit le traitement thermique. Ce facteur est très élevé comparativement à celui observé pour la fibre PANEX 33.

3.2.2. Evolution des propriétés mécaniques

Microcomposites à matrice LL : Seuls les microcomposites à matrice LL ont été caractérisés en terme de contrainte à rupture. Les résultats sont présentés dans le tableau V.7 avec le rappel des propriétés de la fibre support XNO5 correspondantes.

Microcomposites à matrice LL		Module d'Young ($\varepsilon \sim 0,2\%$)	Contrainte à rupture moyenne	Allongement à rupture	Module de Weibull	Facteur d'échelle ($V_0=1\text{mm}^3$)
		E (GPa) (<i>écart type</i>)	σ_R (MPa) (<i>écart type</i>)	ε_R (%) (<i>écart type</i>)	m	σ_0
Brute	XNO5	52 (1)	1060 (180)	2,07 (0,34)	7,2	530
	microcomposite	54 (1)	430 (180)	0,80 (0,08)	11,2	348
	Matrice	54 (1)	430 (46)	0,80 (0,08)	11,2	348
	Matrice *	59 (1)	470 (50)	0,80 (0,08)	11,2	380
THT 1600°C	XNO5	52 (1)	1060 (180)	2,07 (0,34)	7,2	530
	microcomposite	54 (1)	430 (61)	0,78 (0,10)	10	322
	Matrice	54 (1)	430 (61)	0,78 (0,10)	10	322
	Matrice *	59 (1)	470 (67)	0,78 (0,10)	10	350
THT 2200°C	XNO5	53 (1)	980 (200)	1,88 (0,37)	7	510
	microcomposite	53 (2)	400 (50)	0,74 (0,10)	9,5	296
	Matrice	53 (2)	400 (50)	0,74 (0,10)	9,5	296
	Matrice *	58 (2)	440 (55)	0,74 (0,10)	9,5	330

* en considérant l'adhésion fibre-matrice nulle (charge supportée par la matrice seule)

Tableau V.7 : Résultats des tests de traction à température ambiante pour la matrice LL.

Les calculs des modules d'Young et des paramètres de rupture concernant la matrice LL seule, sont effectués en supposant qu'il existe une liaison parfaite entre la fibre et la matrice, à savoir que la loi des mélanges peut être utilisée. Etant donnée la forte fraction volumique de matrice, la rupture du microcomposite est due à la rupture de la matrice. Il a été montré (III.3.1.2 formule (25)), que la contrainte à laquelle est soumise la fibre (σ_f), après rupture de la matrice est donnée par la relation :

$$\sigma_f = \frac{F_a}{S_f} = \frac{F_a}{V_f S_c} = \frac{\sigma_{Rc} S_c}{V_f S_c} = \frac{\sigma_{Rc}}{V_f} \quad (9)$$

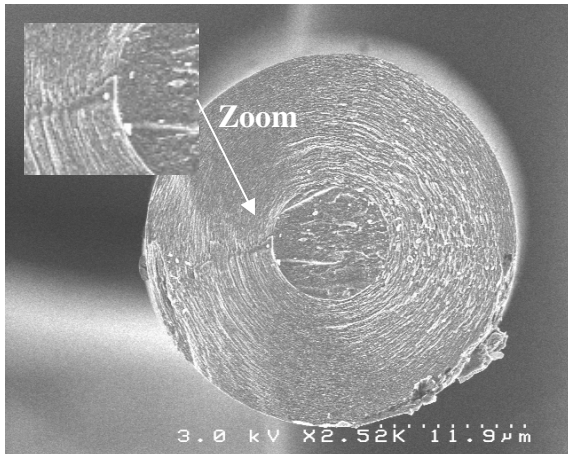
F_a : Force appliquée

S_c : section du microcomposite

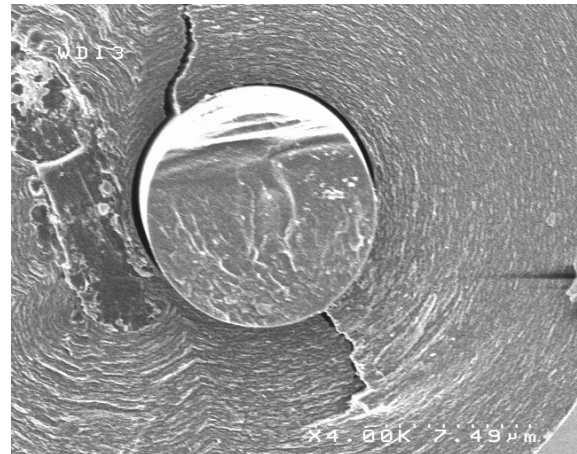
σ_{Rc} : contrainte à rupture du composite

S_f : section de la fibre

(a) LL brute



(b) LL THT 1600°C



(c) LL THT 2200°C



Figure. V.24: Faciès de rupture de microcomposites à matrice LL: (a) brute, (a) après THT 1600°C et (c) après THT 2200°C.

Dans le cas présent $V_f \sim 0,1$, donc la contrainte à laquelle est soumise la fibre (après rupture de la matrice) est 10 fois plus élevée que la contrainte appliquée au microcomposite soit $\sim 4\text{GPa}$. La contrainte à rupture moyenne de la fibre étant $\sim 1\text{ GPa}$, la rupture de la fibre se produit alors. La contrainte à rupture déduite de la contrainte appliquée caractérise bien la matrice.

Les faciès de rupture caractéristiques obtenus après les essais de traction sont présentés à la figure V.24 avant et après traitements thermiques. Avant traitement thermique il n'a pas été observé de déchaussement fibre-matrice. Après traitement thermique à 1600°C la longueur de déchaussement est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de microns. Après traitement à 2200°C cette longueur est de l'ordre de quelques millimètres.

Les valeurs des modules d'Young et des paramètres statistiques de la rupture ont été aussi calculés en considérant que seule la matrice supportait la charge, afin d'obtenir un encadrement des mesures :

(i) la limite inférieure est fournie par les résultats considérant une liaison fibre-matrice parfaite.

(ii) la limite supérieure est fournie par les résultats considérant une décohésion fibre-matrice totale (* dans le tableau V.7).

Le tableau V.7 montre que l'influence d'un traitement thermique sur les propriétés mécaniques de cette matrice LL est négligeable. En effet le module évolue très peu (valeur comprise entre 53 et 58 GPa), tout comme la contrainte à rupture et le module de Weibull m . Le paramètre qui évolue est la liaison interfaciale, qui semble plus faible après traitement thermique (figure V.24b et V.24c). Ceci suggère des coefficients différents de dilatation thermique radiale de la fibre XN05 et de la matrice LL. La connaissance de ces coefficients de dilatation radiale à haute température est donc nécessaire pour appréhender convenablement la nature des interfaces après traitement thermique et même après élaboration.

Microcomposites à matrice LR : Pour les raisons expliquées précédemment (§V.3.1) seuls les modules d'Young avant et après traitements thermiques ont été déterminés. Les faciès de rupture n'ont pu être observés en raison du très faible nombre d'échantillons disponibles. Tout comme pour le calcul des propriétés de la matrice LL, les résultats présentés dans le tableau V.8 prennent en compte la limite inférieure (liaison fibre-matrice parfaite) et la limite supérieure (totale décohésion fibre-matrice) afin d'encadrer les mesures. Le cas d'une totale décohésion fibre-matrice prendra en compte la décohésion supplémentaire F.A.O-matrice (voir §II.4.3.1.).

Le module d'Young obtenu pour cette matrice LR est supérieur au module de la matrice LL. Un traitement thermique à 1600°C n'a aucune influence alors qu'un traitement thermique à 2200°C entraîne une diminution du module d'Young.

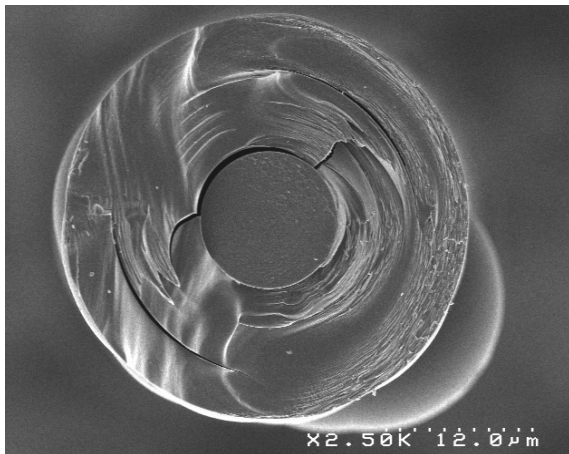
Microcomposites à matrice LR		Module d'Young($\epsilon \sim 0,2\%$)
		E (GPa) (<i>écart type</i>)
Brute	FC2	34 (2)
	microcomposite	112 (3)
	Matrice	115 (3)
	Matrice *	118 (3)
THT 1600°C	FC2	35 (2)
	microcomposite	112 (3)
	Matrice	115 (3)
	Matrice *	118 (3)
THT 2200°C	FC2	33 (2)
	microcomposite	93 (5)
	Matrice	95 (5)
	Matrice *	98 (5)

* en considérant l'adhésion fibre-FAO-matrice nulle (charge supportée par la matrice seule)

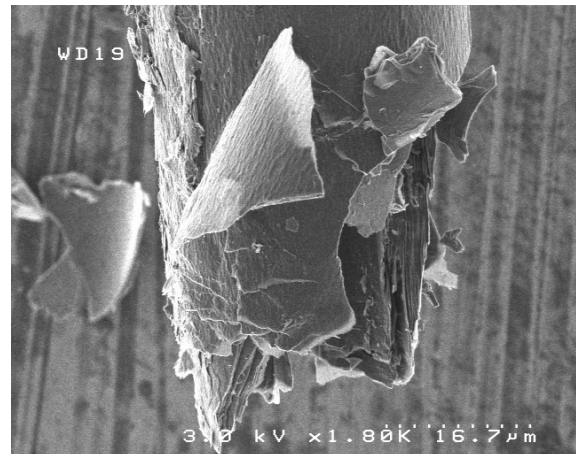
Tableau V.8 : Résultats des tests de traction à température ambiante pour la matrice LR.

Microcomposites à matrice LL/LR : Pour les raisons expliquées précédemment (§V.3.1) seuls les modules d'Young ont été déterminés. Cette matrice présentant un caractère très fragile avec de très faibles allongements à rupture ($\sim 0,2\%$), une étude complémentaire aux essais de traction classiques a été effectuée. Il s'agit de traction sous microscope électronique à balayage qui consiste à observer la déformation du microcomposite par rapport à une jauge fixe. Des photos prises à plusieurs états de contraintes permettent d'évaluer la déformation du microcomposite et donc de déterminer le module d'Young. La mesure de déformation étant directe, elle permet de s'affranchir de la correction de complaisance utilisée dans le cas d'une traction classique. Tout comme pour les deux autres matrices les valeurs calculées sont encadrées par une limite inférieure et supérieure, et présentées dans le tableau V.9. Les comportements observés pour les microcomposites montrent une rigidification en début de traction qui provient sans doute de la mise en charge (voir §V.3.2.1.), de ce fait les modules présentés ont été déterminés en fin de traction. Le comportement des microcomposites traités à 2200°C (figure V.23b) ne permettant pas de définir un module de manière précise la valeur indiquée au tableau V.9 est la valeur minimale observée.

(a) LL/LR brute



(b) LL/LR THT 1600°C



(c) LL/LR THT 2200°C

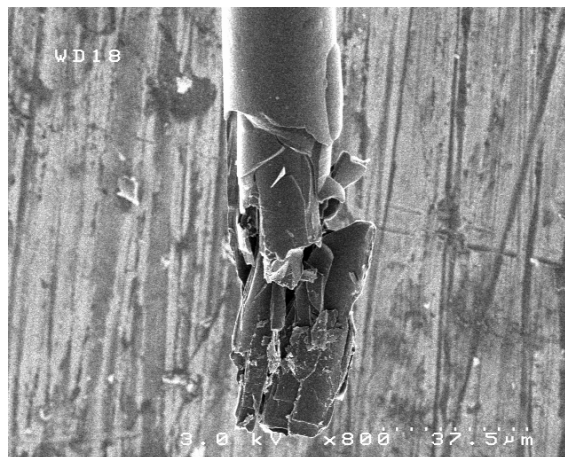


Figure. V.25: Faciès de rupture d'un microcomposite à matrice LL/LR: (a) brute, (b) THT 1600°C et (c) THT 2200°C

Microcomposites à matrice LL/LR		Module d'Young($\epsilon \sim 0,2\%$)	
		E (GPa) (<i>écart type</i>)	
		Traction simple	Traction MEB
Brute	XN05	52 (1)	-
	microcomposite	197 (7)	192 (10)
	Matrice	205 (7)	202 (10)
	Matrice*	217 (8)	212 (11)
THT 1600°C	Matrice	~ 245	250
	Matrice*	~ 270	280
THT 2200°C	Matrice	> 360	540
	Matrice*	> 400	~ 600

* en considérant l'adhésion fibre-matrice nulle (charge supportée par la matrice seule)

Tableau V.9 : Résultats des essais de traction à température ambiante pour la matrice LL/LR.

Les modules d'Young déterminés par les deux techniques sont en accord. Le module d'Young calculé pour la matrice sans traitement thermique est très élevé et bien au delà de celui mesuré pour des pyrocarbones par d'autres auteurs [Butler et al, 1973], [Sakai et al, 1986], [Trouvat et al, 1996]. En outre, ce module augmente fortement avec les traitements thermiques. Les faciès de rupture observés avant et après traitements thermiques sont présentés à la figure V.25.

3.3. Propriétés mécaniques à haute température des matrices LL et LR

3.3.1. Comportement mécanique

Les courbes de traction en fonction de la température d'essai des microcomposites à matrice LL brute, ou traitée à 1600°C et 2200°C sont présentées à la figure V.26. Quel que soit le traitement thermique l'évolution du comportement est inchangée, à température ambiante le comportement est élastique linéaire puis, à haute température, devient non linéaire de type ductile. La transition se produit de manière continue quel que soit le traitement thermique des fibres. Tout comme pour les fibres, dans le but de diminuer le nombre d'essais seules les propriétés après traitement à 2200°C seront mesurées en détail. Pour ces microcomposites (traités à 2200°C) le comportement observé est élastique linéaire jusqu'aux environs de 1600°C puis non linéaire de type ductile à des températures plus élevées. Afin de vérifier le caractère réversible ou irréversible des déformations, des cycles séparés par des paliers de relaxation à charge nulle (pendant quelques minutes) ont été effectués à 1600°C, 1800°C et 2000°C. La figure V.27 présente l'essai effectué à 2000°C. Les déformations sont réversibles, le

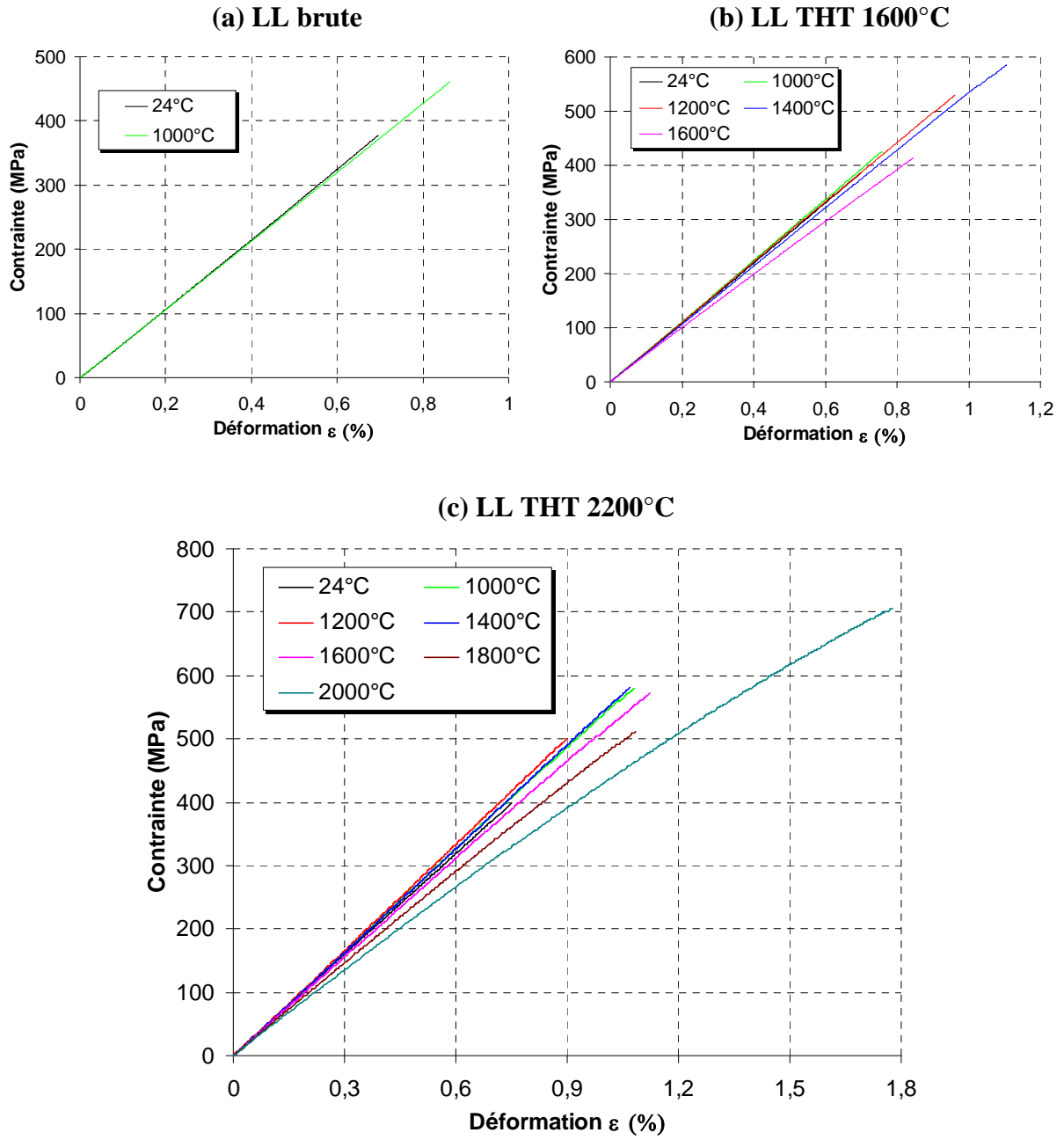


Figure. V.26 : Courbes de traction à haute température pour des microcomposites à matrice LL (a) brute, (b) THT 1600°C, (c) THT 2200°C (essais menés jusqu'à rupture)

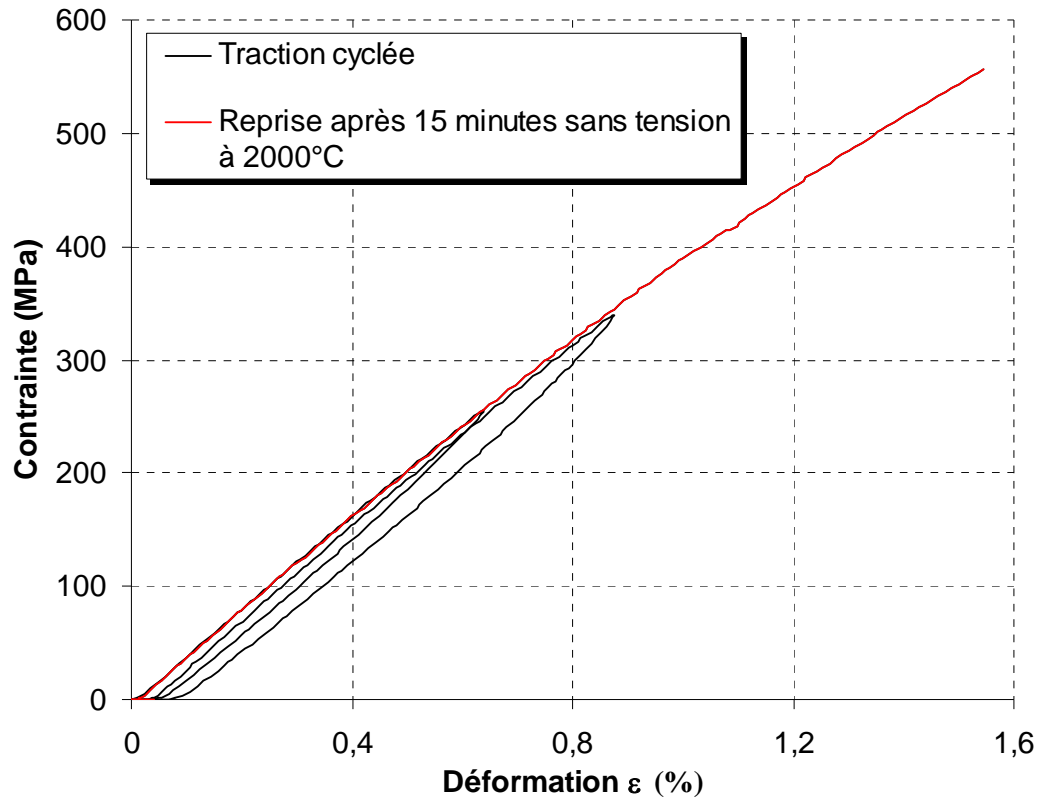


Figure. V.27: Courbes de traction cyclée à 2000°C avec arrêt sans charge pour un microcomposite à matrice LL traité à 2200°C.

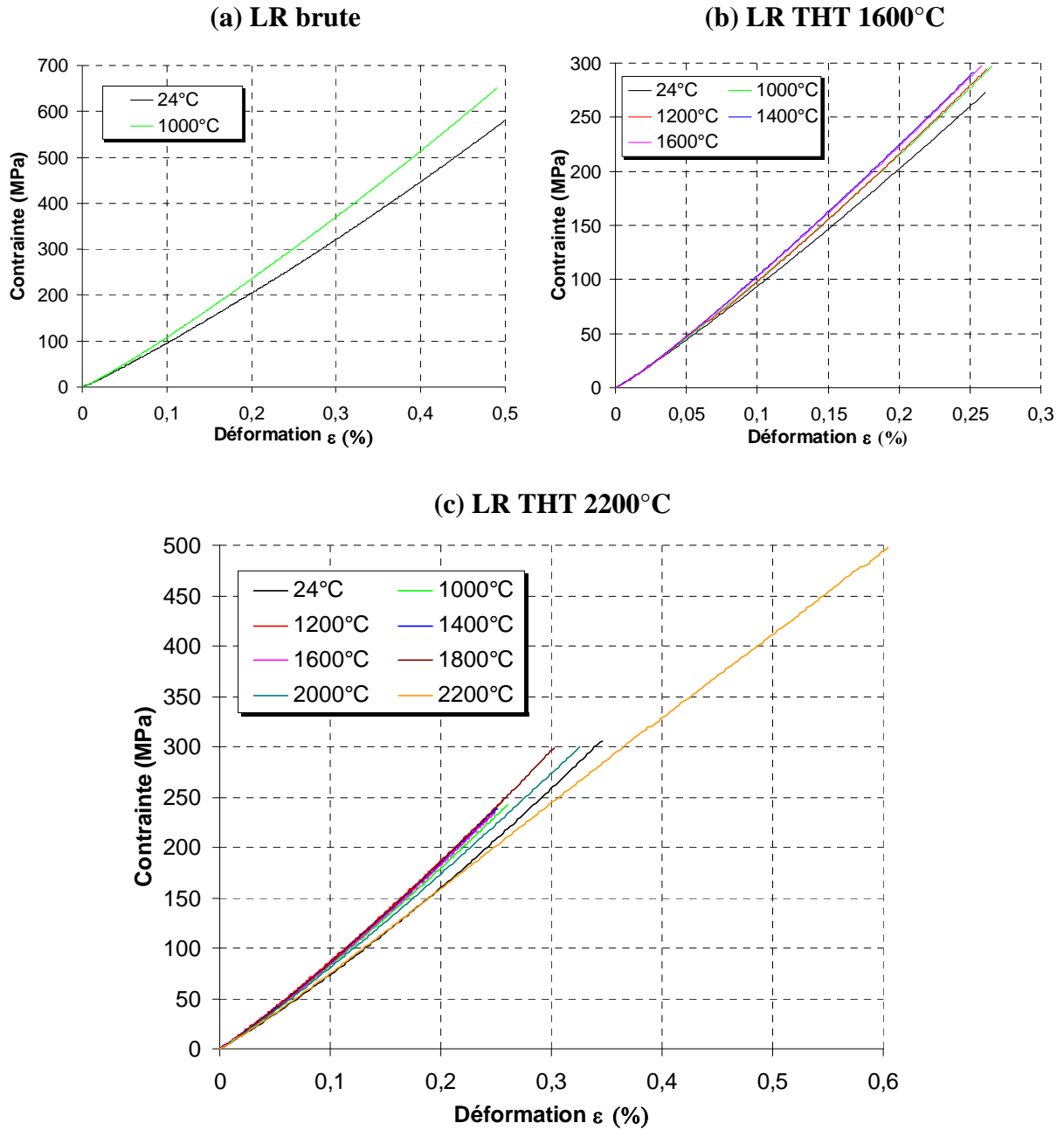


Figure. V.28: Courbes de traction à haute température pour des microcomposites à matrice LR (a) brute (essais menés jusqu'à rupture), (b) THT 1600°C (essais non menés jusqu'à rupture), (c) THT 2200°C (essais non menés jusqu'à rupture)

comportement est donc de type viscoélastique entre 1600°C et 2000°C.

Les courbes de traction des microcomposites à matrice LR brute, et traitée à 1600°C et 2200°C sont présentées figure V.28. Pour les mêmes raisons invoquées ci dessus seuls les microcomposites traités à 2200°C ont été étudiés en détail. Leur comportement est élastique avec rigidification jusqu'à 2000°C. Le facteur f caractéristique est constant (f~120) jusqu'à 1800°C alors qu'à 2000°C il chute à f = 70. A 2200°C le comportement est élastique linéaire. Des essais de cycles charges/décharges menés jusqu'à 2000°C n'ont montré l'existence d'aucune déformation résiduelle.

3.3.2. Evolution des propriétés mécaniques

Afin d'étudier l'évolution du module d'Young des matrices traitées à 2200°C en fonction de la température la loi des mélanges a été utilisée. L'évolution des modules calculés pour les matrices LL et LR THT 2200°C est présentée figure V.29.

La matrice LL se comporte comme les fibres de carbone, à savoir, le module diminue d'abord lentement puis de manière plus importante avec la température. Des déformations viscoélastiques apparaissent autour de 1600°C et aucune déformation plastique n'est apparue jusqu'à 2000°C.

La matrice LR voit son module augmenter légèrement jusqu'à 1800°C, avant de chuter au delà, dans des proportions plus faibles que pour la matrice LL.

Les mesures de contrainte à rupture sur la matrice LL sont regroupées dans le tableau V.10 et figure V.30.

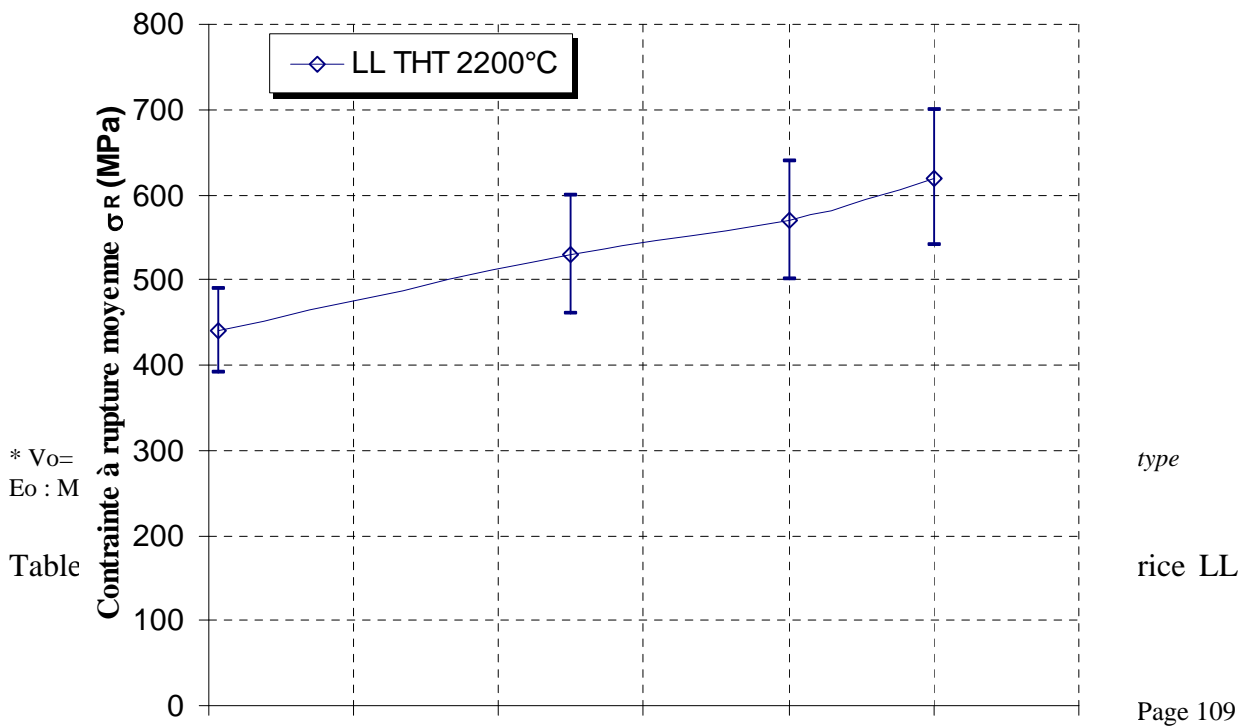


Figure. V.30 : Evolution de la contrainte à rupture de la matrice LL THT 2200°C avec la température d'essai.

* $V_{00} =$
 $E_0 : M$
 Table

type
 rice LL
 Page 109

La contrainte à rupture augmente avec la température d'essai jusqu'à 2000°C. Le module de Weibull m n'évolue pas avec la température ce qui montre que la population de défauts n'évolue pas.

3.4. Interprétation des résultats

3.4.1. Considérations générales

Les matrices de carbone, comme les fibres, font partie des carbones turbostratiques, et la structure représentée à la figure V.18 et les modèles proposés dans les pages précédentes peuvent leur être appliqués. La différence entre les fibres et les matrices provient des conditions d'élaboration.

Les distributions $I(\phi)$ (figure IV.15 et IV.16) pour les matrices LL et LL/LR ont montré que la matrice LL est la plus isotrope et qu'un traitement thermique n'améliore pas l'orientation de ses domaines cohérents par rapport à l'axe de dépôt (axe de traction). De plus ces derniers s'associent entre eux pour former un réseau particulièrement ondulé (§II.4.3.1.) où tous les angles de courbures sont permis.

Au contraire la matrice LL/LR est la matrice la plus anisotrope et la distribution $I(\phi)$ est fortement influencée (se resserre) par un traitement thermique. Ses domaines cohérents forment un réseau de domaines très droits avec, a priori, peu ou pas d'ondulations.

La distribution $I(\phi)$ pour la matrice LR n'a pu être déterminée (§II.4.3.2.), cependant on constate que son anisotropie est supérieure à celle de la matrice LL (§II.4.3.1.). Le réseau est constitué de domaines fortement plissés dont les angles semblent imposés (tous les angles de plis ne sont pas permis au contraire de la matrice LL). On peut résumer la forme de sa texture par le schéma présenté à la figure V.31.

Enfin la distance interatomique d_{002} pour les matrices traitées à 2200°C peut être classée par ordre décroissant selon la séquence : $LL \rightarrow LR \rightarrow LL/LR$ (§II.4.4.)

3.4.2. Comportement mécanique à température ambiante

Le modèle proposé pour les fibres peut être utilisé pour expliquer les résultats obtenus sur les matrices, en se fondant sur les connaissances de la structure et de la texture. Ces connaissances permettent d'appliquer le modèle et de prévoir des tendances qui sont alors confirmé par l'expérience.

empilement de 12 plans de graphène

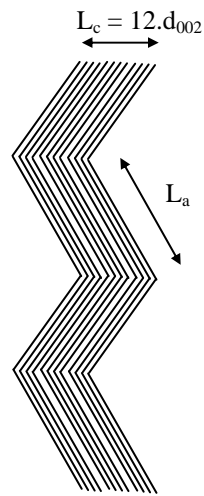


Figure. V.31: Représentation schématique de la texture de la matrice LR.

Les données sur la structure et la texture permettent d'expliquer les comportements mécaniques. Les trois matrices peuvent se classer par ordre d'anisotropie croissante selon :

$$LL \rightarrow LR \rightarrow LL/LR$$

Le modèle prévoit alors : $E(LL) < E(LR) < E(LL/LR)$

L'expérience confirme ce résultat ($E(LL) = 54 \text{ GPa} < E(LR) = 115 \text{ GPa} < E(LL/LR) = 210 \text{ GPa}$) ce qui confirme le bon accord entre la prévision et l'expérience.

La matrice LL se comporte de la même manière que la fibre XN05, à savoir son module est faible et n'évolue pas avec la température de traitement thermique. Ceci est en accord avec la distribution $I(\phi)$ qui reste inchangée (quasi-isotrope), ce qui indique que l'orientation des plans n'est pas modifiée. Donc le module doit rester constant d'après le modèle proposé pour les fibres. D'autre part le modèle ne prévoit pas de rigidification pour cette matrice LL en raison de l'isotropie de la texture ce qui est confirmé par l'expérience (comportement élastique linéaire).

La matrice LR possède un comportement élastique non linéaire dont l'origine est la même que celle présentée pour la fibre PANEX 33 (§V.2.4.2). L'amplitude du phénomène est plus importante, ce qui peut être expliqué par la nature de sa texture très plissée dont les angles mis en jeu ne couvrent qu'une faible gamme. Son module d'Young est intermédiaire entre la matrice LL et LL/LR. Il n'est pas influencé par un traitement thermique à 1600°C mais après traitement à 2200°C il diminue légèrement. D'après le modèle ces résultats indiqueraient que la distribution $I(\phi)$ ne se resserre pas après un traitement thermique ce qui n'a pu être vérifié expérimentalement (voir §II.4.3.2.). Ce phénomène (chute de module après traitement à haute température) a été observé par d'autres auteurs [Green, 1959] [Davidson, 1959] sur des graphites issus de coke. Selon ces auteurs des micro décohésions internes consécutives aux traitements thermiques apparaîtraient après refroidissement et expliqueraient la chute de module observé. Cette explication n'a pu être vérifiée ici.

Le module déterminé pour la matrice LL/LR avant traitement thermique est très élevé par rapport à ceux publiés antérieurement pour divers types de pyrocarbone [Butler et al, 1973], [Sakai et al, 1986], [Trouvat et al, 1996]. Sa valeur élevée est à attribuer à sa texture anisotrope (Z faible) et sans plis. Après traitements thermiques la distribution $I(\phi)$ se resserre fortement (Z diminue). Le modèle prévoit alors que le module d'Young augmente ce qui est vérifié par l'expérience. D'autre part le comportement observé après traitement à 2200°C (figure V.22b) s'explique par la structure de la matrice qui est feuilletée et qui manque de cohésion radiale (§II.4.5 figure II.13c et II.13d). Ainsi, sous l'effet de la contrainte de traction les feuillets frottent les uns avec les autres par glissements. L'origine de la rigidification

observée

aux

faibles déformations ($< 0,15\%$) n'étant pas clairement identifiée il est difficile d'émettre des conclusions.

3.4.3. Comportement mécanique à haute température

Les comportements mécaniques observés sont globalement les mêmes que pour les fibres de carbone avec pour différence, que les valeurs d_{002} des matrices LL (0.341nm) et LR (0,340 nm) sont faibles (valeur voisine des fibres PANEX 33 traitée à 2200°C, et P100) et les contraintes mises en jeu inférieures à 1GPa (contre plus de 2 GPa pour les fibres PANEX 33 traitée à 2200°C, et P100). Ceci explique pourquoi aucune déformation plastique n'est observée à très haute température, ce qui signifie que la cission critique τ^* (formule (7)) est trop importante par rapport à la contrainte de cisaillement τ pour permettre des glissement de plans les uns par rapport aux autres à ce niveau de contrainte et de température. Ainsi l'explication fournie pour expliquer l'évolution du comportement des fibres de carbone est confirmée par les résultats sur les matrices. Le comportement de la matrice LR à haute température (rigidification avec f constant jusqu'à 1800°C puis chute du facteur f qui s'annule à 2200°C) peut s'expliquer de la même manière que pour le comportement de la fibre PANEX 33 (§V.2.4.3).

Enfin l'augmentation de la contrainte à rupture de la matrice LL avec la température d'essai rejoint le comportement observé pour les fibres FC2 et PANEX 33 dans leur domaine de comportement viscoélastique avec cependant une plus grande amplitude. Ceci peut s'expliquer comme pour les fibres de carbone par la relaxation de contraintes internes (de tension)

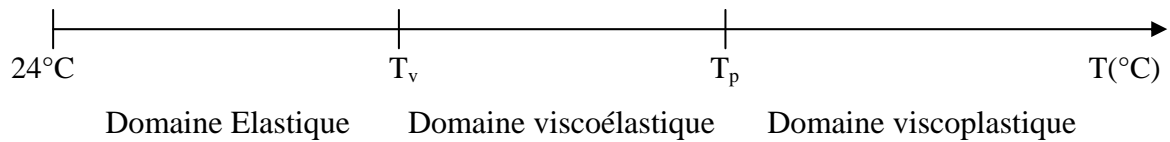
4. Conclusion

Les tests effectués ont permis de mesurer un ensemble complet de propriétés jusqu'à 2400°C (module d'Young, contrainte à rupture et paramètres statistiques de Weibull) et d'étudier les comportements mécaniques à diverses températures de fibres et de matrices de carbone.

Les tests de traction à température ambiante ont montré la très grande dépendance du module d'Young avec la texture des matériaux (distribution $I(\phi)$). Ainsi à température ambiante l'influence d'un traitement thermique est nulle sur le module d'Young des matériaux isotrope puisque $I(\phi)$ n'évolue pas (cas des fibres FC2, XN05 et de la matrice LL). Pour les matériaux dont la texture est relativement anisotrope et ondulée (fibre PANEX 33) ou plissée (matrice

LR) un comportement élastique non linéaire a été mis en évidence. Il est la conséquence d'un déplissement des plans de graphène suivant l'axe de traction qui conduit à accroître l'anisotropie de la texture et donc augmente le module d'Young au cours de la traction. Enfin, les traitements thermiques à haute température ont peu d'influence sur la valeur de la contrainte à rupture des matériaux (fibres FC2, XN05, PANEX 33 et matrices LL), sauf pour la fibre PANEX 33.

Les essais à haute température ont permis de mettre en évidence deux comportements dépendant du temps : un comportement viscoélastique suivi d'un comportement viscoplastique à plus haute température. La succession des différents comportements en fonction de la température peut être résumée selon la séquence :



Avec : T_v (Température d'apparition de déformations viscoélastique)
 T_p (Température d'apparition de déformations plastiques)

L'augmentation de la température entraîne une forte augmentation de la distance interatomique d_{002} ce qui a pour effet d'augmenter la déformation des liaisons de Van Der Waals et donc de diminuer le module d'Young. D'autre part ces liaisons se déforment en cisaillement. La réponse de ces liaisons ayant tendance à être plus lente que celles des liaisons covalentes (dans les plans de base), ceci pourrait expliquer le comportement viscoélastique. De plus à haute température la résistance théorique au cisaillement τ^* diminue (du fait de la diminution de d_{002}), il est alors possible que la composante de cisaillement τ_{xy} devienne supérieure à τ^* et que des glissements de plans les uns par rapport aux autres se produisent expliquant l'apparition de déformations plastiques.

Les températures T_v , T_p et l'étendue des domaines sont fortement dépendantes de la texture $I(\phi)$, de la structure (d_{002}) et de la contrainte σ appliquée. Pour une contrainte σ donnée l'influence de la texture et de la structure est résumée au tableau V.11. L'augmentation de la contrainte a, quant à elle, pour effet d'augmenter la contrainte de cisaillement τ_{xy} dans la liaison et donc de diminuer les températures T_v et T_p .

Ceci explique l'ensemble des comportements observés pour les fibres et les matrices de carbone. Les contraintes supportées par les matrices étant relativement faibles, l'existence de déformations plastiques n'est pas observée à haute température même pour la matrice LL dont

la texture est relativement isotrope.

d₀₀₂ faible ("structure avancée")	Texture organisée (Z faible ou I(φ) étroite)
<ul style="list-style-type: none"> - augmente la résistance au cisaillement et donc retarde la température d'apparition de déformations plastiques T_p - diminue la réponse des liaisons inter-plans (comportement viscoélastique atténué) 	<ul style="list-style-type: none"> - diminue la contrainte de cisaillement et donc retarde la température d'apparition de déformations viscoélastiques T_v - limite les déformations - augmente le module d'Young

Tableau V.11: Influence de la texture et de la structure pour une contrainte fixe.

Enfin l'augmentation des contraintes à rupture des fibres FC2 et PANEX 33 et de la matrice LL traitées à 2200°C avec la température d'essai pourrait être expliquée par une diminution consécutive des contraintes internes de traction bien que cela n'ait pu être démontré.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de déterminer les caractéristiques physiques et mécaniques de la température ambiante à plus de 2000°C de fibres et matrices de carbone en fonction de leur structure et texture. Pour cela, il a fallu développer une machine de traction à haute température et des techniques spécifiques en raison de la géométrie, et de la taille des échantillons, et des difficultés expérimentales posées par la haute température.

Plusieurs fibres et matrices de carbone différentes ont été étudiées. Les matrices devaient présenter les mêmes caractéristiques que celles déposées dans des préformes par les industriels. C'est pourquoi les échantillons de matrice se présentent sous forme de microcomposites à forte fraction volumique de matrice afin de limiter l'influence de la fibre. Ce type d'échantillons cylindriques permet de plus d'utiliser les mêmes techniques expérimentales que pour les fibres de carbone. La structure des fibres et des matrices peut être décrite comme un arrangement de domaines cohérents de plus ou moins grande taille, qui sont elles-mêmes constituées d'un empilement de plans graphènes (distance entre les plans = d_{002}). Plus la structure est dite avancée, plus cette distance est faible et plus la taille des USB est grande. La texture est caractérisée par l'arrangement des USB dans l'espace. La distribution $I(\phi)$ (ou le paramètre d'orientation Z : largeur pour $I(\phi)=0,5$) décrit leur orientation par rapport à l'axe de la fibre. Enfin, cet arrangement peut se faire de manière rectiligne (fibre P100 ou matrice LL/LR) ou de manière ondulée (fibres XN05, ARTA 13, PANEX 33, matrice LL) voire plissée (matrice LR).

La machine qui a été développée dans le cadre de cette étude pour les fibres et les microcomposites permet d'effectuer des essais à hautes températures (jusqu'à 2000°C) et de déterminer les propriétés suivantes : (i) le module d'élasticité, (ii) la contrainte à rupture, (iii) la conductivité électrique, (iv) les coefficients de dilatation, et (v) la capacité thermique. Les procédures expérimentales ont été validées par différents tests et calculs.

La mesure de la résistivité à température ambiante permet, à l'aide d'une loi empirique, d'accéder à la conductibilité thermique. L'étude de la conductivité électrique à haute température a permis de mettre en évidence un comportement de type semi-conducteur intrinsèque très marqué pour les fibres dont les domaines cohérents sont de faible taille et dont la texture est isotrope. Ces comportements ne peuvent à l'heure actuelle être reliés à l'état d'organisation structurale de manière quantitative. Cependant, l'utilisation de tels matériaux

comme conducteur électrique rend cette étude intéressante pour certaines applications industrielles.

La mesure des coefficients de dilatation a mis en évidence l'influence majeure de l'orientation des domaines cohérents décrite par $I(\phi)$. En effet, une modélisation relativement simple permet à l'aide de $I(\phi)$ d'estimer ces coefficients jusqu'aux alentours de 1400°C. Par la suite, la modélisation s'écarte de la mesure ce qui pourrait éventuellement s'expliquer par une dépendance de $I(\phi)$ avec la température au delà de 1400°C.

Enfin, une nouvelle méthode a permis de mesurer la capacité thermique de trois fibres à haute température. La tendance suivante a été observée : plus l'état d'organisation structurale de la fibre (taille des domaines cohérents importante et texture anisotrope) est avancée plus la capacité thermique à haute température est faible et tend rapidement vers une valeur constante. Ceci peut s'expliquer facilement par le nombre moins important de défauts de structure qui ont pour effet de perturber le transfert d'énergie (par une dissipation plus importante). Cette mesure de capacité thermique devrait permettre dans un futur proche et par la mesure complémentaire de la diffusivité thermique de déterminer la conductibilité thermique à haute température des fibres et matrices de carbone encore inaccessible aujourd'hui.

Enfin, l'étude des propriétés mécaniques a montré pour les matériaux isotropes (fibres ARTA 13, XN05, et matrice LL) la faible influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques (module d'élasticité, contrainte à rupture) à température ambiante. En outre, le module d'élasticité dépend de la distribution $I(\phi)$, ce qui explique son augmentation lorsque cette distribution se resserre (anisotropie augmente). De plus, certains matériaux (fibre PANEX 33 et matrice LR) présentent un comportement élastique non linéaire qui est dû à la rotation des plans graphènes lors des essais dont l'alignement suivant l'axe de la fibre (axe de traction), augmente le module d'élasticité. Ceci n'est pas observé pour les fibres et matrices isotropes dont le nombre de plans subissant une rotation de réalignement est insuffisant pour améliorer de manière significative le module d'élasticité.

Les essais à haute température ont permis de mettre en évidence deux comportements dépendant du temps : un comportement viscoélastique suivi d'un comportement viscoplastique à plus haute température. Ces comportements s'expliqueraient par l'augmentation de la distance d_{002} avec la température d'essai qui a pour effet d'augmenter la contribution des liaisons de Van der Waals (liaisons faibles) dans les déformations. Ceci expliquerait la chute du module d'élasticité avec la température mais aussi l'apparition de cisaillements dans ces liaisons qui

sont à l'origine des déformations viscoélastiques. A très haute température, la résistance théorique au cisaillement (τ^*) diminue en raison de l'augmentation de la distance d_{002} . Lorsque celle-ci est atteinte par la contrainte locale, les plans peuvent glisser les uns par rapport aux autres, conduisant à des déformations irréversibles. Ces glissements expliqueraient ainsi la chute de contrainte à rupture observée dès la transition du comportement viscoélastique vers un comportement viscoplastique. Les températures d'apparition des domaines ainsi que leur étendue sont fortement dépendantes de la contrainte appliquée, de la texture $I(\phi)$ et de la structure (distance d_{002}) du matériau considéré. Plus la contrainte appliquée σ est forte, plus la contrainte de cisaillement τ est importante ce qui permet d'atteindre plus facilement la résistance au cisaillement τ^* (domaine viscoplastique). Plus la texture est isotrope ($I(\phi)$ large), plus la contrainte en cisaillement est importante, donc plus il sera facile d'atteindre τ^* . Enfin, plus d_{002} est faible, plus τ^* est importante et donc plus il est difficile d'atteindre le domaine de viscoplasticité. Ceci explique pourquoi à contrainte identique, plus la fibre est anisotrope et de structure avancée, plus son domaine de comportement viscoplastique est repoussé aux très hautes températures (cas de la fibre P100).

Cette étude a donc permis de déterminer de nombreuses propriétés physiques et mécaniques des fibres et des matrices de carbone à haute température indispensables à l'utilisation des modèles de comportement (tels que les modèles de Guillaumat [Guillaumat et al, 1996] et Lebrun [Lebrun, 1996] pour les microcomposites, et de Lissart [Lissart et al, 1997b] pour les minicomposites). De plus, la relation microstructure-propriétés a été confirmée à haute température où les fibres et les matrices de carbone se comportent d'une manière similaire puisque de structure relativement voisine même si quelques différences existent.

Les paramètres importants des relations microstructure-propriétés ont été identifiés et leur influence plus ou moins complètement établie de manière qualitative. Néanmoins ces connaissances peuvent d'ores et déjà servir de base à l'établissement de modèles qui permettent de prévoir certaines propriétés et les comportements mécaniques non linéaires, en fonction des paramètres de texture et de structure. Ces modèles ou les tendances qu'ils indiquent serviraient de guide au contrôle des propriétés des fibres et des matrices par l'intermédiaire de leur microstructure.

Dans un futur proche, la mesure de la diffusivité thermique sur monofilament associée à la mesure de la capacité thermique déjà effectuée, devrait permettre de déterminer la conductibilité thermique à haute température qui reste une propriété fondamentale.

Enfin, les différents comportements mécaniques à haute température ainsi que les phénomènes qui en sont à l'origine ayant été mis en évidence, il serait intéressant de quantifier l'influence de chaque paramètre. Il serait ainsi possible, connaissant les paramètres structuraux (d_{002} et $I(\phi)$), la température d'essai et la contrainte, de déterminer le domaine de comportement sans avoir à effectuer d'essais mécaniques.

Références bibliographiques

[ASTM D3379-33]

ASTM D3379-33, "Test method for tensile strength and Young's modulus for high modulus single filament material", 1980

[AZAMI et al, 1991]

Azami K., Yamamoto S., Yokono T. and Sanada Y., "In-situ monitoring for mesophase formation processes of various pitches by means of high-temperature ¹³C-NMR, *Carbon*, Vol. 29, pp. 943-947, 1991.

[BACON et al, 1965]

Bacon R. et Smith W. H., "Tensile behavior of carbonised rayon filaments at elevated temperatures ", 2nd Conference on Industrial Carbon and graphite, London, pp 203-213, 1965.

[BACON et al, 1969]

Bacon R., Schalamon W.A., *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, Vol. 9, pp. 285, 1969.

[BACON, 1973]

Bacon R., "Carbon fibers from rayon precursors", *Chemistry and physics of carbon*, Vol. 9, Walker P.L., and Throver, P.A., eds., Marcel Dekker, New York, pp. 1-102, 1973.

[BAKYOUMB et al, 1994]

J.H. BAKYOUMB, D.J. LAND, "Thermal diffusivity measurements of thin wires and fiber using a dual laser photothermal technique", *Proceedings of the 22 th Thermal Conductivity Conference*, pp 646-654, 1994.

[BEETZ, 1987]

Beez Jr C. P., Private communication, 1987

[BESMANN et al, 1989]

Besmann T.M., Lowden R. A., Stinton D. P. et Starr T.L., "A method for rapid chemical vapor infiltration of ceramic composites, *Journal de Physique*, C5, 5, 50, pp. C5.229-C5.239.

[BOKROS, 1969]

Bokros J.C., "Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon", *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 5, pp. 1-118, P.L. Walker and J.M. Dekker (Eds.), New York, 1969.

[BOURRAT et al, 1986]

Bourrat X., Oberlin A. and Escalier J. C., "Sulphur behaviour during asphalt heat-treatment", *Fuel*, Vol. 66, pp. 541-550, 1986.

[BOURRAT et al, 1990]

Bourrat X., Roche E.J., Lanvin J.G., "Structure of mesophase pitch fibers", *Carbon*, Vol. 28 (2/3), pp. 435-446, 1990.

[BOURRAT, 1993]

Bourrat X., "Electrically conductive grades of carbon black: structure and properties", *Carbon*, Vol. 31, No. 2, pp. 287-302, 1993.

[BOURRAT et al, 2000]

Bourrat X., Trouvat B., Limousin G., Vignoles G., Doux F., "Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light". J. Mater. Res., Vol. 15, No. 1, pp. 92-101, 2000.

[BRUNETON et al, 1997]

Bruneton E., Narcy B. et Oberlin A., "Carbon-Carbon composites prepared by a rapid densification process I: synthesis and physico-chemical data", Carbon, Vol. 35, No. 10-11, pp. 1593-1598, 1997.

[BUNSELL et al, 1971]

Bunsell A. R., Hearle J.W.S., Hunter R.D., J. Phys. E: Scientific Instruments 4, pp. 868, 1971.

[BUTLER et al, 1973]

Butler B.L., Northrop D.A, Guess T.R., "Interfaces in carbon fiber/pyrolytic-carbon matrix composites", J. Adhesion, Vol. 5, pp.161-178, 1973.

[CASTLE, 1956]

Castle J.G., Proc. 1st and 2nd carbon conf., University of buffalo, pp.13, 1956.

[CHAWLA, 1993]

Chawla K.K., Ceramic reinforcements, in Ceramic Matrix Composites, chap. 3, pp. 45-125, Chapman and hall, London, 1993.

[CHOLLON et al, 1998]

Chollon G., Takahashi J., "La microscopie raman appliquée aux composites Carbone/Carbone"., JNC 11, 1998.

[COFFIN, 1964]

Coffin., J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 47, No. 10, pp. 473-478, 1964.

[COIMBRA et al, 2000]

Coimbra D., Greenwood R., Kendall K., "Tensile testing of ceramic fibres by video extensometry", Journal of materials Science, Vol. 35, pp. 3341-3345, 2000.

[CORY, 1970]

Cory M.T., U.S. Patent, 3, 508, 871, 1970.

[CURTIS et al, 1968]

Curtis G. J., Milne J. M., Reynolds W.N., "Non hookean behaviour of strong carbon fibres", Nature, Vol. 220, pp. 1024-1025, 1968.

[DAVID et al, 1963]

David C., Sublet P., Auriol A., Rappeneau J., "Propriétés structurales des carbonnes pyrolitiques déposés entre 1100 et 1800°C", Carbon, Vol. 2, pp. 139-148, 1964.

[DAVIDSON et al, 1959]

Davidson H. W. et Losty H. H. W., "An interpretation of the mechanical behavior of carbons", Fourth Carbon Conference, pp. 585, 1959.

[DEGAS et al, 1971]

Degas P., Micaud J.C. et Schill R., "Techniques de mesure adaptées aux fibres de carbone et à leur Composites", BIST n°155 , pp. 43-52, 1971.

[DIEFENDORF et al, 1971]

Diefendorf R.J. and Tokarsky E.W., Air force Report AF 33(615)-70-C-1530, 1971.

[DIEFENDORF et al, 1980]

Diefendorf and Riggs D. M., "Forming optically anisotropic pitches". U.S. Patent 4 208 267, 1980.

[DOUX, 1989]

Doux F., "Les carbones en lumière polarisée", Rapport interne SNECMA, 1989

[DRESSELHAUS et al, 1988]

Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain I. L., Goldberg H.A., "Graphite fibers and filaments", Springer Series in Materials Science 5, 1988.

[DUMONT, 2001]

Dumont M., "Composites C/C 3D densifier par impregnation/carbonisation de brai mésophasique", Thèse Université Bordeaux I, 2001.

[DUPEL et al, 1995]

Dupel P., Pailler R. et Langlais F., "Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross-sections: part I - Study of the pulsed process of deposition, part II – Study of the infiltration, Journal of materials Science, Vol. 29, pp. 1056-1066 et pp. 1341-1347, 1995.

[EDIE et al, 1993]

Edie D. D. et Diefendorf R.J., "Carbon fiber manufacture", in Carbon-carbon materials and composites, Buckley J. D. et Edie D. D., eds, chap. 2, pp. 19-40, Noyes Publ., Park Ridge, NJ(1993).

[EDIE et al, 1993b]

Edie D.D., et Stoner E.G., "Effect of microstructure and shape on carbon fiber properties, in Carbon-Carbon Materials and composites, Buckley J.D. et Edie D.D., eds, chap. 3, pp. 41-70, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1993.

[EDIE, 1998]

EDIE D. D. "The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers", Carbon, Vol. 36, No. 4, pp. 345-362, 1998.

[EN 1007-4, 1998]

EN 1007-4, "détermination des propriétés en traction du filament à température ambiante", norme européenne 1007 partie 4, 1998.

[ENDO, 1975]

Endo M., Physical Thesis, University of Orleans, 1975.

[FANNING, 1971]

Fanning R.C., Fleck J.N., 10th Biennial Conference on Carbon, pp. 47, 1971.

[FELDMAN, 1988]

Feldman L. A., "Creep of carbon yarns and composites at high temperature", Aerospace Report No. ATR-88(3728-02)-2, 1988

[FERON, 1998]

Feron O., "CVD/CVI du pyrocarbone. Analyse in-situ de la phase gazeuse. Etudes cinétique et structurale" Thèse, Université Bordeaux I, n° 1867, 1998.

[FILLION, 2000]

Fillion A., "Composites C/C et C/C-SiC pour applications tribologiques", Thèse Université Bordeaux I, 2000.

[FRANKLIN, 1951]

Franklin R.E., "Croissance des cristallites dans les carbones graphitables et non graphitables", Mémorial des services chimiques de l'état, 37, 2^{ème} fascicule, pp. 173-199, 1951.

[GAGNAIRE et al, 1986]

Gagnaire P. "Etude de la morphologie des fibres de carbone par analyse de leurs images", Thèse Université de Bordeaux I, n°2145, 1986.

[GOLECKI et al, 1997]

Golecki I., Morris R.C., Narasimhan D., "Carbon-carbon composites inductively-heated and rapidly densified by thermal-gradient chemical vapor infiltration: density distributions and densification mechanism", Advan synt. & Proces. Of composites, Vol. 79, pp 135-142, 1997.

[GOLECKI et al, 1997b]

Golecki I., Signal A., "Recent advances in rapid vapor-phase densification of high-temperature fiber-matrix composites", Ceramic Engi. & Scien. Proc., Vol. 18, No. 4, pp. 720-731, 1997.

[GOYHENECHÉ, 1997]

Goyhénèche J.-M., "Modélisation et caractérisation thermique à très haute température de matériaux poreux en carbone destinés à l'isolation des corps de rentrée dans l'atmosphère", Thèse de doctorat, INSA de Lyon, n° 97ISAL0043, 1997, 268 p.

[GOYHENECHÉ et al, 2000]

Goyheneche J. M., Sauder C., "Caractérisation thermique de filaments à très hautes températures", Rapport interne CEA/LCTS, 2000.

[GREEN, 1959]

Green L., Jr, "Observations on the high-temperature elastic and inelastic properties of polycrystalline graphites", Fourth carbon conference, pp.497, 1959

[GUIGON, 1985]

Guigon M., "Relation entre la microtexture et les propriétés mécaniques et électriques des fibres de carbone ex-polyacrylonitrile", Thèse université technologique de Compiègne, 1985.

[GUILLAUMAT et al, 1996]

Guillaumat L., Lamon J., "Fracture statistics applied to modelling the non linear stress-strain behavior in microcomposites : influence of interfacial parameters.", *Int. J. Fracture*, Vol. 872, pp. 297-316, 1996.

[HEREMANS et al, 1988]

Heremans J., OLK C.H., Eesley G. L., Steinbeck J., Dresselhaus G., "Observation of Metallic Conductivity in liquid Carbon", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 60, N° 5., pp. 452-455, 1988.

[HUANG et al, 1994]

Huang Y., Young R.J., "Microstructure and mechanical properties of pitch-based carbon fibres", *Journal of Materials Science*, Vol. 29, pp. 4027-4036, 1994.

[HUANG et al, 1995]

Huang Y., Young R.J., "Effect of fibre microstructure upon the modulus of PAN-based carbon fibres", *Carbon*, Vol. 33, No. 2, pp. 97-107, 1995.

[HUGHES, 1986]

HUGHES J. D. H., "Strength and modulus of current carbon fibres", *Carbon*, Vol. 24, No. 5, pp. 551-556, 1986.

[HUGHES, 1988]

HUGHES J. D. H., "A review of techniques for Evaluating stiff fibres", *Br. Ceram. Trans. J.*, Vol. 87, pp. 181-188, 1988.

[HUTCHENSON et al, 1991]

Hutchenson K. W., Roebbers J.R. and Thies M. C., "Fractionation of petroleum pitch by a supercritical fluid extraction", *Carbon*, Vol. 29, pp. 215, 1991.

[HUTTINGER, 1998]

Huttinger K. J., "CVD in hot wall reactors: The interaction between homogeneous gas-phase and heterogeneous surface reactions". *Chem. Vap. Deposition*, Vol. 4, No. 4, pp. 151-158, 1998.

[JIAN et al, 1986]

Jian N., Zeng H. et Zhang M., *Proceedings of the international symposium on composite materials and structures*, pp. 925-935, Zurich, 1986.

[JOHNSON, 1987]

Johnson D. J. "Structure property relationships in carbon fibers", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 20, N. 3, pp. 287-291, 1987.

[KAEE, 1975]

Kaee J. L., "Microstructures of isotropic pyrolytic carbons", *Carbon*, Vol. 13, pp.55-62, 1975.

[KARLIN, 1996]

Karlin S., "Analyse chimique et mécanique, ex-situ & in-situ, de fibres et composites céramiques (CMC). Apport de la microscopie RAMAN". Thèse de l'Université Montpellier II, n° 96MON2211.

[KAWABATA, 1988]

Kawabata S., "Measurements of anisotropic mechanical properties and thermal conductivity of single fiber for several high performance fibers", Proc. Fourth Jap. US Conf. On Comp. Mater. (Technomic Publishing Co, Eds), Washington, June 27-29, pp. 253-262, 1988.

[KAWABATA et al, 1995]

Kawabata S., Kotani T., Yamashita Y., "Measurement of the longitudinal mechanical properties of high-performance fibres", J. Text. Inst., Vol. 86, No. 2, 1995.

[KELLY, 1981]

Kelly B.T., Physics of graphite (Applied Science, London), pp. 196-222.

[KLEIN, 1962]

Klein C. A., J. of Appl. Phys., Vol. 33, No. 11, pp. 3343, 1962.

[KLEIN, 1962b]

Klein C. A., Rev. Of Modern Phys., Vol. 34, No. 1, pp. 56, 1962.

[KNIGHT et al, 1989]

Knight D.S., White W.B., "Characterization of diamond films by Raman spectroscopy", J. Mater. Res., Vol. 4, No. 2, pp. 385, 1989.

[KO, 1989]

Ko F.K., "Preform fiber architecture for ceramic-matrix composites", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 68, No. 2, pp. 401-414.

[KOTLENSKY et al, 1963]

Kotlensky W.V., Martens H.E., Proc. Vth Carbon Conference, Vol. 1, pp. 625-638, 1963.

[KRUCINSKA et al, 1991]

Krucinska I., Stypka T., "Direct measurement of the axial poisson's ratio of single carbon fibres". Composites Science and Technology, Vol. 41, pp. 1-12, 1991.

[KUMAR et al, 1986]

Kumar S., Adams W. W. et Helminiak T. E., "Uniaxial Compressive strength of high modulus fibers for composites", Proc. Amer. Soc. Comp. 1st Tech. Conf., pp. 8-19, 1986.

[LAVIN et al, 1993]

Lavin J.G., Boyington D.R., Lahijani J., Nysten B. et Issi J. P., Carbon, Vol. 31, pp. 1001, 1993.

[LEBRUN, 1996]

Lebrun G. A., "Comportement thermomécanique et durée de vie de composites à matrices céramiques : Théorie et expérience", Thèse Université Bordeaux I, 1996.

[LI et al, 1990]

LI C.T., Tietz, J.V, " Improved Accuracy of the laser Diffraction Technique for diameter Measurement of small fibers". Journal of Materials Sciences, Vol 25, p4694 – 4698, 1990.

[LISSART et al, 1997]

Lissart N., Lamon J., "Statistical analysis of failure of SiC fibres in the presence of bimodal flaw populations", Journal of Materials Science, Vol. 32, pp. 6107-6117, 1997.

[LISSART et al, 1997b]

Lissart N., Lamon J., "Damage and failure in ceramic matrix minicomposites : experimental study and model.", Acta Mater., Vol. 45, No. 3, pp. 1025-1044, 1997.

[LOZIER et al, 1961]

Lozier W. W., Stroup R. C., Bushong R. M., Semi-annual meeting of the special projects office of U.S. Navy at aerojet general corporation, Sacramento, Californie, 1961.

[MAIRE et al, 1972]

Maire J. et Rogue J., "Evolution du paramètre « c » du carbone en fonction de la température, Colloques internationaux C.N.R.S., n°205 – Etudes des transformations cristallines à haute température", 1972.

[MENESSION et al, 1989]

Menessier E., Dumont J.P., Guette A., Pailler R., Rabardel L., Naslain R., "Axial and radial coefficients of thermal expansion of carbon fibers in the 20°-430°C température range as derived from the thermal Expansion of 1-D-C-SiO₂ (B₂O₃) composites. Ceram. Eng. Sci. Proc., Vol. 10, N. 9-10, pp.1426-1439, 1989.

[MESCHI, 1988]

Meschi C., "Etude de l'insertion de chlorures dans les fibres de carbone, en vue de la réalisation de conducteurs électriques", Thèse Université de Bordeaux I, 1988.

[MORGAN, 1972]

Morgan W.C., "Thermal expansion coefficients of graphite crystals", Carbon, Vol. 10, pp. 73-79, 1972.

[MOSTOVOI et al, 1977]

Mostovoi G. E., Dergunov N. N., Rabotnov Y.N., Anufriev Y. P., "A study of the physicomechanical properties of carbon fibers at high temperatures", Translated from Mekhanika Polimerov, N. 4, pp. 626-630, 1977.

[MROZOWSKI, 1956]

Mrozowski S., "Mechanical strength, thermal expansion and structure of cokes and carbons", Proc. 1st and 2nd Carbon Conf., University of Buffalo, pp. 31-45, 1956

[NASLAIN, 1979]

Naslain R., "Introduction aux matériaux composites. 2- matrices métalliques et céramiques". Ecoles d'été du CNRS, Ed. CNRS/IMC, 1979.

[NELSON et al, 1945]

Nelson J.B. and Riley D.P., "The thermal expansion of graphite from 15°C to 800°C :Part I. Experimental", Proc. Phys. Soc., London, Vol 57, 1945.

[NYSTEN, 1991]

Nysten B., "Microstructure et propriétés de transport : Les fibres de carbone", Thèse à l'université catholique de Louvain, 1991.

[OBERLIN, 1984]

Oberlin A., "Carbonization and graphitization", Carbon, Vol. 22, pp. 521-541, 1984.

[OBERLIN et al, 1984]

Oberlin A., Goma J. et Rouzand J.N., "Techniques d'étude des structures et textures (microtextures) des matériaux carbonés", J. Chimie Physique, Vol. 81, No. 11/12, pp. 701-710, 1984.

[PACAULT et al, 1965]

Pacault A., in Les Carbones Tome 2, Masson&Cie, 1965.

[PAPPIS et al, 1961]

Pappis J., Blum S. L., J. of the Am. Ceramic. Soc., Vol. 44, No. 12, pp. 592, 1961.

[PLAISANTIN, 1999]

Plaisantin H., "Etude de la carbonisation de fibres cellulosiques", Thèse Université Bordeaux I, 1999.

[RAM et al, 1972]

Ram M. J. and Riggs J.P., Process for production of acrylic filaments. U.S. Patent 3 657 409, April 1972.

[REYNOLDS , 1971]

Reynolds W.N., In Gregory J.C., Rawlins C.J. (eds): 3rd Conference on Industrial Carbons and graphite, London (Society of Chemical Industries, London), pp. 427, 1971.

[REYNOLDS et al, 1974]

Reynolds W. N., Sharp J. V., Carbon, Vol. 12, pp. 103, 1974.

[RICHTER et al, 2000]

Richter A., Ries R., Smith R., Henkel M., Wolf B., "Nanoindentation of diamond, graphite and fullrène films", Diamond and Related Materials, Vol. 9, pp. 170-184, 2000.

[ROUZAUD et al, 1983]

Rouzand J.N. et Oberlin A., "Carbon films: structure and microtexture (optical and electron microscopy, raman spectroscopy)", Thin Solid Films, Vol. 105, pp. 75-96, 1983.

[ROWE et al, 1977]

Rowe C. R., Lowe D. L., In extended Abstracts of the 13th Biennial conference on carbon, Irvine, CA (American Carbon Society, University Park, PA), p. 170, 1977.

[ROZPLOCH et al, 1986]

Rozploch F., Marciniak W., "Radial thermal expansion of carbon fibers", High Temperature – High pressure, Vol. 18, pp. 585-587, 1986.

[RULAND, 1967]

Ruland W., "X-Ray studies on preferred orientation in carbon fibers". J. Appl. Phys., Vol. 38, N. 9, pp. 3585-3589, 1967

[SAKAI et al, 1986]

Sakai M., Bradt R.C., Fischbach DB, "Fracture toughness anisotropy of a pyrolytic carbon", Journal of Materials Science, 21, pp. 1491-1501 (1986).

[SHEAFFER, 1987]

Sheaffer P.M., "Transverse Thermal Expansion of the carbon Fibers". In extended Abstracts of the 18th Biennial Conference on Carbon, pp. 20-21, 1987.

[SHINDO et al, 1969]

Shindo A., Nakanishi Y., Sema I., "Carbon fibers from cellulose fibers", Appl. Polymer Symposia, No. 9, pp. 271-284, 1969.

[SHINOHARA et al, 1993]

Shinohara A. H., Sato T., Saito F., Tomioka T., Y. Arai. "A novel method for measuring direct compressive properties of carbon fibres using a micro-mechanical compression tester". Journal of Materials Science, Vol. 28, pp. 6611-6616, 1993.

[SHIOYA et al, 1996]

Shioya M., Hayakawa E., Takaku A., "Non-hookean stress-strain response and changes in crystallite orientation of carbon fibres", Journal of Materials Science, Vol. 31, pp. 4521-4532, 1996.

[STRONG, 1971]

Strong S. L., "Small-scale heat treatment of rayon precursors for stress-graphitization", Am. Chem. Soc., Div of Organic Coatings and Plastic Chemistry prepr., Vol. 31, pp. 426, 1971.

[SUTTON et al, 1962]

Sutton A. L. et Howard V. C., "The role of porosity in the accommodation of thermal expansion in graphite", Journal of Nuclear Materials, vol. 7, N°1, pp. 58-71, 1962.

[TANABE et al, 1991]

Tanabe Y., Yasuda E., Bunsell A.R., Favry Y., Inagaki M., Sakai M., "The strength of pitch-based carbon fibre at high temperature", Journal of Materials Science, vol. 26, pp. 1601-1604, 1991.

[TANABE et al, 1991b]

Tanabe Y., Yasuda E., Inagaki M., "Change of Weibull modulus in strength of carbon fibres with heat treatment", Journal of Materials Science letters, vol. 10, pp. 756-759, 1991.

[TARDIF, 1999]

Tardif F., "Analyse des mécanismes d'endommagement dans les composites 3D C/C. Mesures optiques des champs de déformation par corrélation d'image", Thèse Université de Bordeaux I, 1999.

[TESSNER, 1984]

Tessner P.A., "Kinetics of pyrolytic carbons formation", Chemistry and physics of carbons, Vol. 19, pp. 65-161, edité par P.A. Thrower, M. Dekker, New York, 1984.

[TIBBETTS et al, 1987]

Tibbetts G. G., Beetz Jr C. P., "Mechanical properties of vapor-grown carbon fiber", J. Phys., Vol. 20, pp. 292-297, 1987.

[TRINQUECOSTE et al, 1996]

Trinquecoste M., Carlier J.L., Derré A., Delhaes P. et Chadeyron P., "High temperature thermal and mechanical properties of high tensile carbon single filaments". Carbon, Vol. 34, N. 7, pp. 923-929, 1996.

[TROUVAT, 1996]

Trouvat B., "Analyse et optimisation des interfaces dans les composites Carbone/Carbone a renfort fibreux", Thèse université Bordeaux I, 1996.

[TZENG et al, 1995]

Tzeng S.S. Tzeng et Diefendorf R.J., "Transverse properties of carbon fibers: Thermal expansion", 22nd Biennial conference on carbon, pp. 16-21, 1995

[VAN DER ZWAAG, 1989]

Van der Zwaag S., "The concept of filament strength and the Weibull Modulus", journal of Testing and Evaluation, Vol. 17, No. 5, 1989, pp. 292-298.

[VAN SCHOONEVELD et al, 1980]

Van Schooneveld H.G. et Diefendorf R.J., "Transverse thermal expansion characteristics in carbon fibers and their composites, In proceeding of the Baden-Baden Carbon Conference, pp. 606-607, 1980.

[VIDANO et al, 1977]

Vidano R., Fischbach D.B., "New lines in the Raman spectra of carbons and graphite". J. of the Am. Ceram. Soc., Vol. 61, pp. 13-17, 1977.

[VIGOLO et al, 2000]

Vigolo B., Penicaud A., Coulon C., Sauder C., Paillet R., Journet C., Bernier P., Poulin P., "Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes". Science, N° 290, pp. 1331-1334, 2000.

[VILLENEUVE, 1991]

Villeneuve J. F., "Etude de la dilatation thermique et du comportement thermomécanique en traction et en torsion de quelques fibres céramiques monofilamentaires", Thèse, Université de Bordeaux I, 1991.

[WAGONER et al, 1989]

Wagoner G. et Bacon R., "Elastic and thermal expansion Coefficients of various carbon fibers", In extended abstracts of the 19th Biennial Conference on Carbon, pp. 296-297, 1989.

[WARREN, 1941]

Warren B.E., "X-Ray diffraction in random layer lattices", The Physical Review, Vol. 59, No. 9, pp. 693-698, 1941.

[WI 116-4, 2000]

WI 116-4, "Determination of tensile properties of filament at high temperature", norme européenne WI 116 partie 4, 2000.

[YAMANE et al, 1990]

Yamane T., Katayama S., Todoki M., Hatta I., Proceeding advisory comitee on standardisation of carbon phenolic – test method ans specifications, Elisabethton Tenesse, rapport Nasa Grant NAG 8-545, 1990.

[YAMANE et al, 1994]

Yamane T., Katayama S., Todoki M., Hatta I., "The measurements of thermal conductivity of carbon fibers", Proceedings of the 22 th Thermal Conductivity Conference, 1994, pp 313-323.

[YAMANE et al, 1996]

Yamane T., Katayama S., Todoki M., Hatta I., "Thermal diffusivity measurement of single fibers by an ac calorimetric method", Journal of Applied Physics, 1996, vol. 80, No 8, pp. 4358-4365.

[YANG, 1971]

Yang K.T., "The determination of the interlayer spacings in carbons at high temperature", Proceedings of the conference on carbon, pp. 492-508, 1971.

[YASUDA et al, 1987]

Yasuda E., Tanabe Y., Machino H., Takaku A., "Thermal expansion behaviour of various types of carbon fibers up to 1000°C". In extended abstracts of the annual meeting of the japan Ceramic society, Nagoya, pp. 77, 1987

[ZIMMER et al, 1977]

Zimmer J.E., White J.L., "Disclinations in the Carbonaceous Mesophase", Molec. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 38, pp. 177-193, 1977.

Propriétés	Température d'essai	Fibres				Matrices		
		FC2	PANEX 33	XN05	P100	LL	LL/LR	LR
Module d'élasticité E (GPa)	T = 24°C	15-25	15-25	15-25	fournisseur	15-25	15-25	12
	T > 24°C	~ 5	~ 5	~ 5	3	~ 5	N.D.	2
Contrainte à rupture (L ₀ = 50 mm) σ _R (Mpa)	T ≥ 24°C	~ 25 **	~ 25 **	~25 *	N.D.	~ 25	N.D.	N.D.
résistivité électrique ρ (Ω.m)	T < 24°C	1 **	1 **	N.D.	1 **	N.D.	N.D.	N.D.
	T = 24°C	~ 25	~ 25	~ 25	10	N.D.	N.D.	N.D.
	T > 24°C	2	2	2	2	N.D.	N.D.	N.D.
Coefficient de dilatation longitudinal α _l (K ⁻¹)	T ≥ 24°C	2	2	2	2	2	1 ***	1 ***
Capacité thermique C (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	T ≥ 600°C	N.D.	1 **	1 **	1	N.D.	N.D.	N.D.

N.D : non déterminée * à T=24°C uniquement ** fibre traitée à 2200°C *** matériau brut seulement (sans traitement thermique)

Tableau III.2: Nombre d'échantillons utilisés pour chaque propriété mesurée

Résumé

Un des problèmes posés par les composites C/C, en particulier, est le manque de données expérimentales sur les propriétés de leurs constituants aux hautes températures d'utilisation (jusqu'à 3000°C). Ces données sont nécessaires pour les modèles de comportement. L'objectif de ce travail était donc, de déterminer les caractéristiques physiques et mécaniques, depuis la température ambiante jusqu'à plus de 2000°C, de fibres et matrices de carbone, en fonction de leur structure et de leur texture. Pour cela il a fallu développer une machine et des techniques spécifiques en raison de la géométrie, de la taille des échantillons, et des difficultés expérimentales posées par la haute température. Enfin, les résultats obtenus sur différentes fibres et matrices ont été corrélés aux paramètres décrivant la structure et la texture.

Mots Clés

Fibres, matrices, carbone, carbone/carbone, microcomposites, mécanique, thermique, haute température, rupture, contrainte, structure, texture.

Relation between microstructure and high temperature properties within carbon fibers and carbon matrix

Summary

One of the main difficulties encountered with C/C composites, is the lack of data on their constituent's properties at high temperatures (up to 3000°C). This information is of interest to using models of mechanical behavior for prediction or optimization of composition and structure of these composites. The main objective of this work was to measure physical and mechanical properties of carbon fibers and matrix with different structures and textures from room temperature to at least 2000°C. This needed the development of a specific device and specific techniques because of the shape and dimension of samples as well as the experimental difficulties involved in high temperature testing. At last, results obtained from different fibers and matrix were discussed in relation to their structure and texture.

Key words

Fibers, matrix, carbon, carbon/carbon, high temperatures, damage, resistance, stress, failure, mechanical properties, thermal properties, structure, texture.

Discipline. Sciences chimiques

Laboratoire des Composites Thermostructuraux

UMR 5801 CNRS-Snecma-CEA-UB1

Domaine universitaire,

3 allée de la Boétie, 33600 Pessac, France