



**HAL**  
open science

# Relation microstructure et épaisseur d'une interphase BN et ses propriétés mécaniques

Héloïse Delpouve

► **To cite this version:**

Héloïse Delpouve. Relation microstructure et épaisseur d'une interphase BN et ses propriétés mécaniques. Matériaux. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0197 . tel-02446194

**HAL Id: tel-02446194**

**<https://theses.hal.science/tel-02446194>**

Submitted on 20 Jan 2020

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Héloïse Delpouve

---

**Relation microstructure et épaisseur d'une interphase  
BN et ses propriétés mécaniques**

---

Sous la direction de : Sylvain JACQUES  
(Co-encadrement : Gérald CAMUS)

Soutenue le 30/10/2019

Membres du jury :

Mr	Michel PONS	Directeur de Recherche, SIMaP, Grenoble	Président
Mme	Marie-Hélène BERGER	Directrice de recherche, MINESParistech, Paris	Rapporteur
Mr	Marc HUGER	Professeur des Universités, Université de Limoges, Limoges	Rapporteur
Mr	Sylvain JACQUES	Chargé de Recherches, LCTS, Pessac	Examineur
Mr	Gérald CAMUS	Chargé de Recherches, LCTS, Pessac	Examineur
Mme	Anne MOURET	Ingénieur de Recherche, Safran Ceramics	Invitée



**Le succès, c'est  
se promener  
d'échecs en  
échecs tout en  
restant motivé.**

Winston Churchill



# Remerciement

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de ma thèse et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier, mes encadrants de thèse, M. Sylvain JACQUES et M. Gérald Camus, chargés de recherches au CNRS, pour leur patience, leur disponibilité et surtout leurs judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie également toute l'équipe du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux ainsi que Safran Ceramics, pour avoir donné un sens concret à mes travaux de recherches.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes extérieures qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches.

Je remercie mes très chers parents, Eric et Danièle, qui ont toujours été là pour moi. Je remercie également ma sœur Gaëlle et mes amis d'enfance Faustine, Marine, Marie-Charlotte, Thomas, Hélène, Timothée pour leurs encouragements inconditionnels, leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

Enfin, je remercie William qui a réussi à supporter à la fois la rédaction de ma thèse et ma recherche d'emploi. Sa présence, sa sérénité et sa patience à mes côtés m'ont permis de relever les multiples défis qui se sont présentés.



# Table des matières

Table des matières	7
Nomenclature	9
Introduction Générale	11
Chapitre I. Repères Bibliographiques	19
I. Les composites à matrice céramique SiC/SiC	20
A. Définition	20
B. Les fibres de type SiC	21
C. La matrice SiC	30
D. L'interphase	35
II. Comportement mécanique des CMC avec interphase	44
A. Généralités	44
B. Mécanique de renforcement	48
C. « Les composites à interphase BN - Structure de l'interface F/M »	52
III. Conclusion	58
Chapitre II. Stratégie expérimentale	61
I. Choix du matériau modèle	62
A. Problématique	62
B. La multistrate	69
C. La monostrate	72
D. Synthèse et choix du matériau modèle	78
II. Choix des essais mécaniques	79
A. Essais à l'échelle macroscopique	79
B. Essais à l'échelle microscopique	84
III. Mise au point des essais mécaniques	93
A. Matériau et éprouvette mécanique	93
B. Mise au point des essais	95
C. Bilan de mise au point des essais mécaniques	111
IV. Conclusion	113
Chapitre III.: Morphologie des Matériaux	116
I. Techniques de caractérisation	117
A. Préparation des échantillons	117
B. La microscopie	120
II. Microstructures des matériaux	128
A. Renfort fibreux	128
B. Le complexe interfacial	132
C. La matrice SiC-Si	149
III. Morphologie des matériaux	154
A. Analyse d'images de sections polies	154
B. Mesure des épaisseurs des interphases	158



IV. Conclusion	161
Chapitre IV. Résultats mécaniques	162
I. Macro mécanique	163
A. Généralités	163
B. Essai de traction dans l'axe du renfort fibreux	165
C. Cisaillement dans le plan de la strate	171
II. Comportement micromécanique : Push-out	185
A. Généralités	185
B. Allure générale des courbes	186
C. Influence du degré de cristallinité à isoépaisseur	189
D. Influence de l'épaisseur à isocristallinité	191
III. Synthèse	196
A. Influence du degré de cristallinité à isoépaisseur	196
B. Influence de l'épaisseur à isocristallinité	197
IV. Conclusion	200
Chapitre V. Lien Mécanique – Morphologie structurale post-rupture	203
I. Indicateurs post-rupture	204
A. Indicateurs post-rupture et méthodes d'identification	204
B. Analyse des indicateurs	205
II. Intensité de la liaison F/M	210
A. Interphase faiblement cristallisée (BN900)	210
B. Interphase fortement cristallisée (BN1200)	213
C. Interphase faiblement et fortement cristallisées à isoépaisseur	214
III. Evolution de la fissure au cours de l'endommagement	216
A. Interphase faiblement cristallisée (BN900)	216
B. Interphase fortement cristallisée (BN1200)	228
C. Interphase faiblement et fortement cristallisées à isoépaisseur	236
IV. Conclusion	238
Conclusion	240
Perspectives	253
Publications et Communications	254
Bibliographie	255
Table des illustrations	268
Annexe	278

# Nomenclature

## ❖ Notations concernant la caractérisation mécanique :

- Essai macromécanique de cisaillement plan

$G^{\circ}_{12}$  : module initial de cisaillement plan

$Rg_{0,005}$  : seuils de non-linéarité pour l'essai de cisaillement plan

$\gamma_6^{max}$  : déformation angulaire à rupture

- Essai macromécanique de traction dans l'axe du renfort fibreux

$E^{\circ}_1$  : module initial d'élasticité

$Rp_{0,005}$  : seuils de non-linéarité pour l'essai de traction dans l'axe du renfort fibreux

$\epsilon_{rupt}$  : déformation à rupture

EA : émission acoustique

CIN : corrélation d'images numériques

- Essai micromécanique de push-out

$\tau$  : contrainte de cisaillement

$\mu$  : le coefficient de friction,

$G_i$  : l'énergie critique de propagation de fissure,

$\sigma_c$  : la contrainte radiale résiduelle à l'interface F/M.

## ❖ Notations concernant la caractérisation structurale :

t-BN : BN turbostratique

h-BN : BN hexagonal

r-BN : BN rhomboédrique

SiC<sub>CVI</sub> : matrice SiC élaborée par voie gazeuse (CVI)

SiC-Si : matrice élaborée par voie gazeuse (CVI) dont la porosité résiduelle est comblée par du silicium

SiC<sub>f</sub> : fibre SiC de troisième génération

## ❖ Notations employées pour référencer les interphases :

BN900 : interphase BN déposée à 900°C

BN1200 : interphase BN déposée à 1200°C

Liaison F/M : liaison entre la fibre et la matrice

F/BN : interface entre la fibre et l'interphase BN

BN/M et BN/SiC<sub>CVI</sub> : interface entre l'interphase BN et la matrice SiC déposée par voie gazeuse

BN900\_50nm : interphase BN d'épaisseur visée de 50 nm élaborée à 900°C

BN900\_200nm : interphase BN d'épaisseur visée de 200 nm élaborée à 900°C

BN900\_500nm : interphase BN d'épaisseur visée de 500 nm élaborée à 900°C

BN900\_1000nm : interphase BN d'épaisseur visée de 1000 nm élaborée à 900°C

BN1200\_200nm : interphase BN d'épaisseur visée de 200 nm élaborée à 1200°C

BN1200\_500nm : interphase BN d'épaisseur visée de 500 nm élaborée à 1200°C



# Introduction Générale

Les matériaux composites sont définis comme un assemblage d'au moins deux composants non miscibles (mais ayant une forte capacité d'association) dont les propriétés se complètent. Le nouveau matériau ainsi constitué, hétérogène, possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas. Ces matériaux ne sont pas forcément nouveaux puisqu'on les retrouve et les utilise dans notre quotidien depuis la préhistoire.

Ainsi, la nature nous offre quelques exemples de matériaux composites naturels comme le bois, premier matériau composite naturel utilisé, constitué de fibres de cellulose et de matière organique ; ou encore l'os à base d'une matrice en collagène et de renforts en hydroxyapatite. Dès le début, les matériaux composites ont été également employés comme matériaux de construction. Le torchis par exemple a été utilisé pour ses propriétés d'isolation et son faible coût. De nos jours, le GLARE (Glass Laminate Aluminium Reinforced Epoxy), composé principalement d'aluminium et de fibres de verre, est utilisé en aéronautique.

Le développement des matériaux composites artificiels comme le dernier exemple cité illustre parfaitement la dynamique d'innovation associée à ces matériaux. En effet, les avancées technologiques liées à ceux-ci sont fortement poussées par l'émergence de secteurs d'activités de haute technologie comme l'aérospatiale et l'aéronautique entre autres. Ainsi, les matériaux composites sont utilisés comme matériaux de structure depuis les débuts de l'aviation. En effet, les aviateurs cherchaient déjà à réduire au maximum le poids des appareils. Par exemple, l'un des pionniers de l'aviation, Clément Ader (1841-1925), utilisa un moteur à vapeur, une hélice en bambou et des ailes en toile pour construire son premier aéroplane : il se servit donc de matériaux composites naturels.

Les composites naturels ont été remplacés petit à petit par des composites à matrice organique. Ceux-ci se composent de fibres de verre ou de carbone. Ils occupent une grande place dans l'aéronautique en raison de leur faible coût de fabrication, leur légèreté et leur résistance mécanique. Néanmoins, la dégradation des matrices plastiques (thermodurcissable et thermoplastique) limite leur emploi aux basses températures.

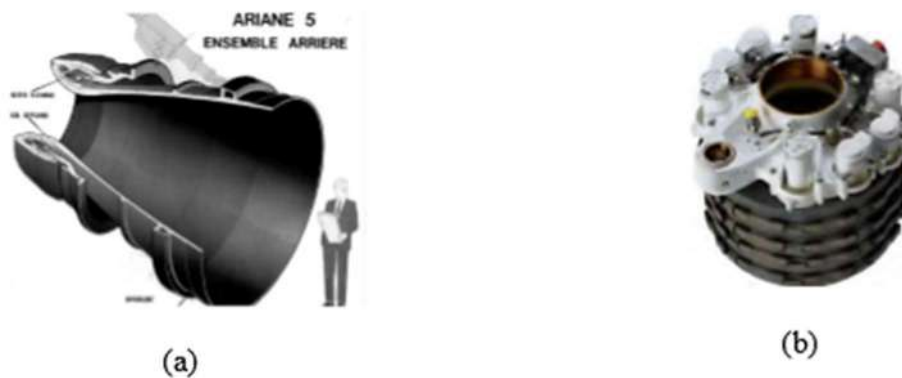
De nos jours, avec l'essor du transport aérien, cette problématique de réduction de poids est toujours d'actualité. En effet, il s'agit d'un levier d'action pour à la fois réduire la consommation d'énergie (carburant), les coûts (maintenance), et l'impact écologique (gaz à effet de serre) du transport aérien en augmentant le rendement des moteurs à travers la résistance aux hautes températures en milieu oxydant et corrosif.

L'initiative technologique conjointe Clean Sky lancée en 2008 en est le meilleur exemple. Ce partenariat européen s'est fixé plusieurs objectifs ambitieux dont la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> de 50 %, des émissions de NO<sub>x</sub> de 80 % et une réduction de la pollution sonore de 50 %. Pour ce faire, les matériaux de structure des avions doivent remplir plusieurs critères comme la légèreté, la rigidité, et la résilience (résistance aux chocs).

Pour des applications haute température, des superalliages base Ni ou Co étaient auparavant privilégiés. Cependant, ce dernier siècle a vu l'émergence et l'expansion de plusieurs générations de matériaux composites thermostructuraux oxyde et non-oxyde répondant également à ce besoin [Krenkel 98; Ohnabe 99; Christin 02; Krenkel 02; Naslain 04; Christin 05].

La première famille, la plus récente, est constituée des composites à matrice céramique (CMC) de type oxyde/oxyde. Leur défi est de diminuer le coût de fabrication et d'améliorer la stabilité thermique sous air à haute température. Ils sont constitués d'une matrice poreuse à base d'alumine qui est renforcée par des fibres de même nature. Ils présentent l'avantage de pouvoir supporter des températures très élevées ( $>1600^{\circ}\text{C}$ ) sans connaître les phénomènes d'oxydation rencontrés pour des alliages métalliques ou des composés à base de carbures ou de nitrures. Cependant, leurs performances mécaniques à température ambiante, souvent modestes par rapport aux métaux, et la chute de certaines d'entre elles avec la température telles que la résistance au fluage, souvent liée au caractère ionique des liaisons chimiques ou à leur mode de préparation par frittage, ont limité jusqu'alors leurs utilisations à des températures maximales de  $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$ .

Les composites non-oxydes forment la seconde famille des composites thermostrostructuraux. Le premier à avoir connu un développement industriel est le carbone/carbone (C/C). Ce matériau présente de bonnes propriétés mécaniques et thermomécaniques en atmosphère neutre ou réductrice. De plus, sa faible densité lui confère une légèreté certaine. Ce matériau fut d'abord employé dans l'aérospatial (**Figure 1**) avec les cols et divergents de tuyère de moteurs de fusée et les boucliers de corps de rentrée. Puis, en raison de ses bonnes propriétés en friction, il a été et est toujours utilisé dans les systèmes de freinage pour l'aéronautique militaire et civile, mais aussi, plus récemment en ferroviaire et automobile. Il est également approprié pour l'ensemble des applications industrielles à haute température comme les outillages de traitement thermique, les bols de tirage de silicium, etc.



**Figure 1 Pièces en C/C (a) Ensemble arrière fusée Ariane5 (b) Frein Airbus A340**

Cependant, ce composite montre une forte sensibilité à l'oxydation à partir de  $450^{\circ}\text{C}$ . Cela le rend donc incompatible avec des applications de longues durées à haute température en milieu oxydant.

Pour répondre à ce problème majeur, une céramique faiblement oxydable en dessous de  $1500^{\circ}\text{C}$  a été étudiée : le carbure de silicium. Cette céramique avait pour rôle de protéger les fibres de carbone de l'oxydation. Une nouvelle famille de composites thermostrostructuraux est ainsi née : les C/SiC [Heidenreich 14].

Néanmoins, quand les fibres de carbone sont apparentes à la surface du matériau ou lorsque les fissures matricielles consécutives à l'endommagement laissent libre accès à l'oxygène, les fibres deviennent une faiblesse du matériau. Dans les années 70, une nouvelle fibre à base de SiC a été développée et a permis de s'affranchir du carbone (et donc de l'oxydation pour des températures théoriques allant jusqu'à 1500°C [Naslain 03; Mei 06]) dans les matériaux composites thermostrostructuraux non-oxydes. Il s'agit d'une troisième génération de composites thermostrostructuraux exploitée industriellement : les SiC<sub>f</sub>/SiC [Muhlratzer 99; Naslain 03].

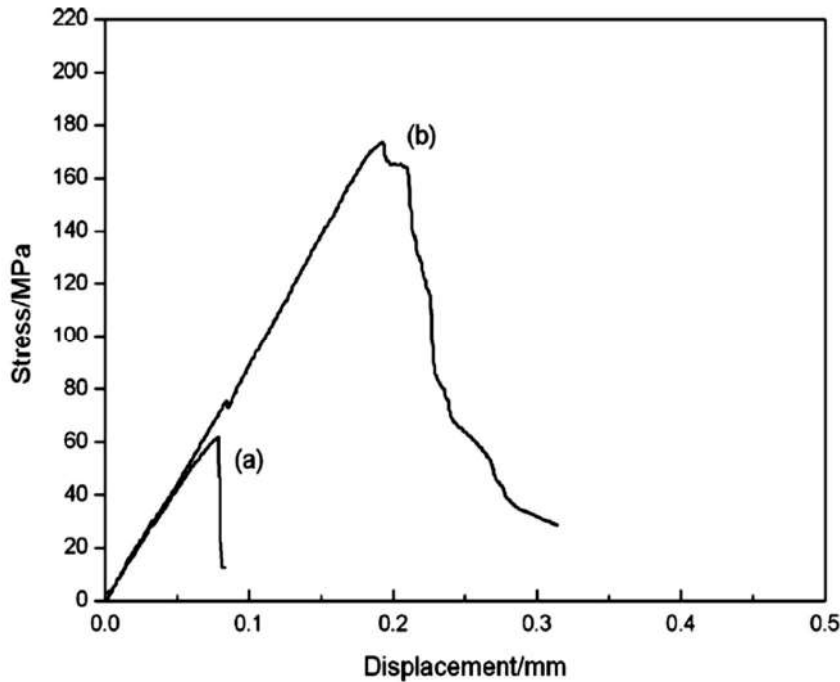
Quelques exemples d'applications actuelles et futures des composites à matrice céramique à base de SiC (renfort C ou SiC) dans l'aéronautique sont présentés ci-dessous (**Figure 2**) :



**Figure 2 Exemples de pièces en composites à matrice céramique à base de SiC (renfort fibreux carboné ou SiC) pour applications aéronautiques au niveau des turboréacteurs (domaine militaire principalement) [Christin 02; Christin 05]**

De manière générale, les CMC sont conçus pour associer aux bonnes caractéristiques des céramiques monolithiques une tolérance adéquate à l'endommagement. Pour cela, une fine couche (< 1µm) est insérée entre les fibres et la matrice : l'interphase.

De nombreux auteurs ont mis en évidence l'importance de cette interphase dans le comportement mécanique du CMC. Plus particulièrement, pour citer un cas proche du matériau étudié dans ce travail de thèse, Ding et al. [Ding 12] et Mu et al. [Mu 13] ont fabriqué des composites modèles interliés SiC<sub>f</sub>/SiC par CVI avec et sans interphase BN (cette dernière étant élaborée par dip-coating sur les fibres). Dans les deux cas, le test mécanique employé est la flexion 3 points. À chaque fois, le composite à interphase SiC<sub>f</sub>/BN/SiC présente de bien meilleures propriétés mécaniques que celui sans interphase (**Figure 3**).



**Figure 3** Courbe contrainte/déplacement de composites SiC/SiC : (a) sans interphase et (b) avec interphase [Ding 12]

Cette différence s'explique par la modification de l'intensité de liaison interfaciale fibre/matrice (F/M). En effet, sans interphase, la rugosité et la nature des fibres induisent l'accroche mécanique et chimique de la matrice et donc une liaison F/M trop forte, conduisant à une rupture fragile. La présence d'une interphase BN permet donc d'affaiblir de façon contrôlée l'intensité de la liaison interfaciale F/M et d'optimiser le comportement du CMC.

Ainsi, l'intensité de cette liaison dépend de nombreux paramètres. Parmi ceux-ci, cette thèse se consacre à l'influence du degré de cristallisation et de l'épaisseur de l'interphase BN au sein d'un composite (SiC<sub>f</sub>/BN/SiC-Si). L'étude est effectuée à l'aide de matériaux modèles à la fois adaptés au travail de laboratoire et représentatifs du composite industriel.

Ce mémoire est découpé en 5 chapitres.

Le Chapitre I permet de présenter les CMC et l'état de l'art sur leurs comportements en fonction des interphases BN, des interfaces et des fibres à base de SiC de différentes générations qui les constituent.

Le Chapitre II a pour principal objectif d'expliquer la stratégie expérimentale mise en œuvre pour la caractérisation mécanique des matériaux modèles choisis.

Le Chapitre III définit la méthodologie de caractérisation physicochimique ainsi que les caractéristiques microstructurales et morphologiques des matériaux d'intérêt.

Le Chapitre IV expose les différents résultats mécaniques macro- et microscopiques obtenus.



Le Chapitre V, quant à lui, met en évidence les différentes caractérisations post-rupture réalisées sur les matériaux après essais mécaniques.

Enfin, la conclusion générale est l'occasion de récapituler les liens entre tous ces éléments et de proposer des scénarios d'endommagement pour chaque configuration d'interphase élaborée et testée.





## Chapitre I. Repères Bibliographiques

Ce premier chapitre permet de familiariser les lecteurs aux matériaux composites à matrice céramique. Leurs descriptions, la présentation des différents constituants et leurs méthodes d'élaboration, ainsi que leurs évolutions techniques dans le temps y sont présentées. Il décrit également dans le cadre de ma thèse les choix techniques et le type de matériau étudié.

Ce chapitre est également l'occasion de définir la notion d'interphase présente dans les composites à matrice céramique : caractéristiques physico-chimiques, rôles et influence sur le comportement mécanique. Plus largement, la relation entre la microstructure et le comportement mécanique au travers d'un état de l'art sur cette thématique est expliquée.

Ces clarifications étant faites, les problématiques de mon sujet sont ensuite introduites, à savoir l'établissement de l'influence de la microstructure d'une part, et de l'épaisseur d'autre part, d'une interphase de type nitrure de bore sur les propriétés mécaniques macroscopiques d'un composite à matrice céramique.

## I. Les composites à matrice céramique SiC<sub>f</sub>/SiC

### A. Définition

Les matériaux céramiques tels que le carbure de silicium possèdent de nombreuses propriétés intéressantes. À l'état monolithique, ce sont des matériaux réfractaires, présentant une dureté importante, une masse volumique faible par rapport à la plupart des matériaux métalliques ainsi qu'une grande inertie chimique.

Leurs propriétés thermomécaniques ne sont pas non plus négligeables puisque les céramiques ont un haut module d'élasticité jusqu'à haute température, ainsi qu'une résistance à la fatigue importante.

Cependant, l'inconvénient majeur des céramiques monolithiques réside dans le caractère fragile de leur comportement mécanique [Fantozzi 13]. Cette fragilité est due au fait qu'elles ne possèdent pas un nombre suffisant de plans de glissement entre les atomes (donc pas de déformation plastique) à température ambiante. Elles sont de ce fait particulièrement sensibles aux effets d'entaille et aux défauts de fabrication. Leur rupture est caractérisée par :

- une absence de déformation permanente avant la rupture, ce qui diffère des métaux qui présentent quant à eux une plastification importante,
- un caractère brutal de la rupture : dès l'apparition de la première fissure, celle-ci se propage en s'accéléralant brutalement,
- une surface de rupture perpendiculaire à la direction principale de sollicitation,
- une grande dispersion de la résistance à la rupture : la taille et la répartition des défauts critiques générateurs de fissures sont aléatoires.

Les composites à matrice céramique (CMC) ont ainsi été développés pour concilier les bonnes caractéristiques des céramiques monolithiques, tout en leur conférant un caractère non fragile de type élastique endommageable. Ils peuvent ainsi être utilisés à haute température comme matériaux de structure tout en conservant leurs propriétés mécaniques en conditions de fonctionnement [Christin 08]. Les températures vues par ces matériaux en cours d'utilisation peuvent varier de 400°C à plus de 1500°C dans des atmosphères oxydantes (i.e. air, gaz de combustion de réacteurs dans les moteurs d'avion, etc.) et pour des durées très variables. Ils peuvent subir des efforts allant de simples vibrations à des contraintes multiaxiales.

Un matériau CMC se compose d'un renfort fibreux et d'une matrice céramique, pouvant être décrit comme un assemblage multidirectionnel de fibres densifié par une matrice, tous deux céramiques.

Pour des CMC non-oxydes comme les SiC<sub>f</sub>/SiC, une fine couche est interposée entre les fibres (F) et la matrice (M) : l'interphase. Ce matériau est déposé à la surface des fibres avant la densification ou bien formé « in situ » aux interfaces F/M.

En plus des composites à fibres longues SiC<sub>f</sub>/SiC étudiés dans ces travaux de thèse, il existe de nombreux matériaux composites CMC pouvant être classés selon :

- la morphologie du renfort : filaments, particules,
- leur architecture : fibres alignées, croisées, tressées, torsadées, tissées,
- les propriétés macroscopiques recherchées : mécaniques, magnétiques, optiques,
- la nature chimique des constituants : non-oxydes (carbures, nitrures...) ou oxydes...

## **B. Les fibres de type SiC**

Les fibres du matériau composite étudié dans cette thèse sont à base de carbure de silicium. Comme pour tout CMC, elles définissent l'ossature du matériau et lui confèrent ses bonnes propriétés mécaniques notamment la résistance aux contraintes de traction et aux chocs thermomécaniques. Elles améliorent aussi les propriétés thermiques du matériau.

Le taux de fibres d'un composite à matrice céramique est généralement compris entre 20 et 40% afin d'obtenir le comportement mécanique optimal [Xu 94].

Pour l'application finale d'un composite à matrice céramique structurel, la stabilité thermomécanique dans un environnement oxydant pendant la durée de fonctionnement est l'un des critères clé de sélection de la fibre.

Les qualités d'une fibre idéale pour un CMC sont les suivantes [Ko 89] :

- fibre continue,
- rapport longueur/diamètre élevé,
- petit diamètre,
- haute résistance en milieu oxydant et autres milieux agressifs,
- résistance au fluage,
- dilatation thermique proche de celle de la matrice.

Dans cette optique, trois générations successives de fibres à base de carbure de silicium ont été développées.

### **1. Développements successifs**

#### **a. Anciennes générations de fibres SiC**

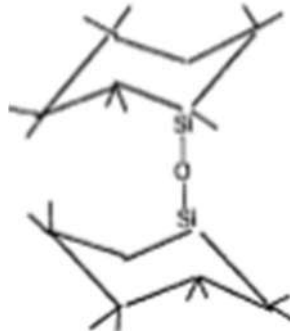
La première génération de fibres SiC a été créée par Yajima et al. dans les années 70 [Yajima 76; Yajima 78; Hasegawa 80; Hasegawa 83]. Elle est commercialisée sous le nom de Nicalon™ par la société Nippon Carbon (Japon), premier producteur mondial de fibres.

Cette fibre est élaborée en quatre étapes consécutives :

1. déchloruration par le sodium (réarrangement dit de Kumada avec un catalyseur et sous-pression) du diméthylchlorosilane (DMDC) afin d'obtenir le polydiméthylsilane (PDMC), puis réarrangement pour obtenir le polycarbosilane (PCS),
2. extrusion du polycarbocilane (PCS) fondu à 300°C sous atmosphère inerte, une fibre crue est obtenue de diamètre compris entre 20 et 30  $\mu\text{m}$ ,
3. stabilisation par réticulation sous oxydation ménagée afin d'obtenir une structure tridimensionnelle infusible (**Figure I.1**) sous air,
4. pyrolyse à une température comprise entre 1100 et 1300°C en atmosphère inerte.

On obtient une fibre céramique de diamètre compris entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ .

D'un point de vue chimique, cette fibre est constituée de grains de SiC- $\beta$  de faibles tailles (1 à 2 nm), de carbone libre (15% atomique) et d'oxygène (12% atomique). Ce dernier est intégré dans une phase amorphe d'oxycarbure de silicium ( $\text{SiO}_x\text{C}_{1-x/2}$ ). Il existe un gradient de composition chimique entre la surface et le cœur de la fibre Nicalon<sup>TM</sup> [Laffon 89; Chollon 95]. L'utilisation de cette fibre se limite à des températures inférieures à 1200°C [Mah 84; Ichikawa 00].



**Figure I.1 Structure chimique des fibres de première génération après réticulation sous oxydation ménagée [Bunsell 06]**

La seconde génération de fibres a été travaillée de manière à améliorer la stabilité thermique de la fibre Nicalon<sup>TM</sup>. Elle est commercialisée sous le nom de Hi-Nicalon<sup>TM</sup>. La différence réside dans l'étape de réticulation pendant l'élaboration : cette étape est faite par bombardement électronique sous une atmosphère exempte d'oxygène (atmosphère d'hélium ou azote) [Okamura 89]. Cette modification change la composition chimique de la fibre en évitant la formation de la phase amorphe d'oxycarbure de silicium (**Figure I.2**). Cette modification permet également d'éviter la formation d'une structure poreuse par décomposition de l'oxycarbure en  $\text{SiO}_{(g)}$  et  $\text{CO}_{(g)}$  à des températures supérieures à 1100-1200°C [Bouillon 91]. Le taux d'oxygène est abaissé à 0,5-1% atomique. À l'inverse, la quantité de carbone libre est plus importante avec environ 17% atomique. En outre, la taille des cristallites SiC- $\beta$  est également plus importante (nanocristaux de 2 à 20 nm).



**Figure I.2 Structure chimique des fibres de seconde génération après réticulation par irradiation [Bunsell 06]**

L'ensemble des modifications structurales et chimiques de la fibre lui permet d'être stable thermiquement jusqu'à 1400°C [Chollon 97], mais la rend sensible au fluage pour des températures supérieures à 1000°C.

#### b. Troisième génération de fibre SiC

Cette dernière génération de fibres SiC permet d'obtenir une « quasi-stœchiométrie » du SiC (rapport atomique C/SiC  $\approx$  1,05) tout en accroissant sa résistance au fluage. Elle est commercialisée sous le nom de Hi-Nicalon type S<sup>TM</sup> (Hi-Nicalon-S ou HNS) [Takeda 95].

La quasi-stœchiométrie de cette fibre est atteinte en diminuant le taux de carbone libre (3% atomique) par rapport à la seconde génération de fibres (17% atomique). Cette diminution est obtenue en modifiant l'étape de pyrolyse qui est effectuée à 1600°C sous atmosphère hydrogénée. La taille des cristallites SiC- $\beta$  est encore augmentée par rapport aux fibres de seconde génération, puisqu'elle est maintenant de l'ordre de 50 à 150 nm. Cette augmentation est rendue possible par la diminution de la quantité de carbone libre et d'oxygène au sein de la fibre. Ce dernier n'est présent qu'à hauteur de 0,2% atomique.

Malgré tout, cette fibre présente encore quelques points faibles, notamment une mauvaise conductivité thermique, une tenue en température n'allant pas au-delà de 1600°C [Takeda 98; Shimoo 00; Sauder 07; Sha 09; Hay 13].

On peut noter, par ailleurs, que d'autres producteurs commercialisent des fibres à base de carbure de silicium (**Figure I.3, Tableau I.1**). Le second mondial derrière Nippon Carbon est également Japonais, il s'agit d'Ube Industries [Yamamura 88; Ishikawa 92]. Cette entreprise propose une large gamme de fibres de première (Tyranno M, E, AM, etc.), seconde (Tyranno ZE) et troisième (Tyranno SA-3) génération. Dow Corning, un autre producteur, commercialise une fibre nommée Sylramic mise au point à partir de la fibre Tyranno SA-3.



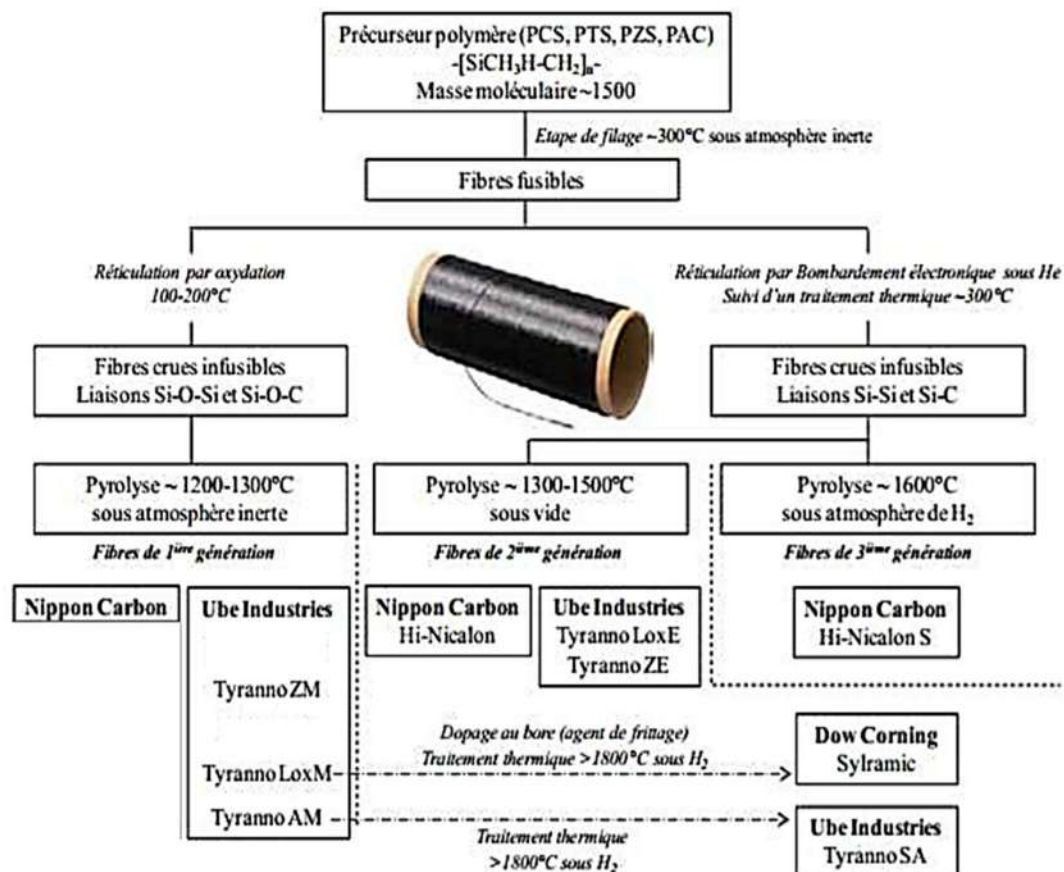


Figure I.3 Procédés d'élaboration des fibres SiC [Puyoo 12]

Tableau I.1 Comparatif des propriétés des différentes fibres SiC [Ichikawa 00; Dong 01; Bunsell 06; Hinoki 13; DiCarlo 14]

	Nicalon	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon S	Tyranno Lox M	Tyranno ZE	Tyranno SA3	Sylramic	
Diamètre de fibre (µm)	14	14	12	11	11	8	10	
Tex (g/1000m)	210	200	180					
Contrainte à rupture (MPa)	3000	2800	2600	3300	3500	2800	2800	
Module d'Young (GPa)	220	270	420	187	233	380	400	
Déformation à rupture (%)	1,4	1,0	0,6	1,8	1,7	0,7	0,7	
Conductivité thermique (W/m.K)		8	18			65	46	
Température d'utilisation maximum	1100	1200	1650			1900	1850	
Composition chimique	Si(% at.)	39,5	41,6	48,7	36,9	38,5	47,8	46,7
	C(% at.)	48,5	57,8	51,0	50,5	59	51,8	46,7
	O(% at.)	12	0,6	0,2	11,8	2,3	0,4	1
	Hétéro-élément (% at.)				Ti 0,7	Zr 0,2	Al≤1,4	Ti 0,9 B 4,2 N 0,6
	C/Si	1,31	1,39	1,05	1,37	1,54	1,08	1

Il convient de remarquer que la composition chimique des fibres est d'importance puisqu'elle influe fortement leur comportement thermomécanique et par conséquent le comportement macroscopique des CMC.

➤ Résistance à la rupture

Tout en restant élevée jusqu'à 1000°C, les fibres de première génération présentent la moins bonne résistance à rupture globale dans la mesure où cette propriété chute rapidement pour des températures supérieures à 1200°C. Les fibres de seconde et troisième générations conservent quant à elles, une part élevée de leur résistance initiale jusqu'à 1400-1600°C, voire jusqu'à 1900°C pour la Tyranno SA-3.

Ces différents comportements sont associés à la présence ou non d'oxygène dans la composition chimique finale des fibres ainsi qu'à la température finale d'élaboration. En effet, l'oxygène sous forme d'oxycarbure est instable, il est évacué sous forme d'espèces gazeuses  $\text{CO}_{(g)}$  et  $\text{SiO}_{(g)}$  dès 1100°C-1200°C. Ce dégazage entraîne la formation de défauts ponctuels dont la taille est d'autant plus importante que le taux d'oxygène est élevé. Or la résistance à la rupture des fibres est directement associée à la probabilité de présence de ces défauts.

➤ Résistance au fluage

La résistance au fluage des fibres dépend de plusieurs paramètres et augmente quand :

- le taux d'oxygène contenu dans les fibres diminue,
- la taille des grains de SiC- $\beta$  augmente,
- la quantité de phases secondaires ( $\text{SiO}_x\text{C}_{1-x/2}$ ) est faible.

L'évolution de la résistance au fluage des générations de fibres successives s'explique donc logiquement [DiCarlo 04; Bunsell 06].

## 2. *De la fibre à la préforme fibreuse SiC*

Les fibres sont associées par centaines voire par milliers pour former un fil unitaire, aussi appelé toron. Dans le cas de la fibre Hi-Nicalon type S<sup>TM</sup>, le fil comprend 500 fibres.

Une fois formé, ce fil est revêtu d'un ensimage qui consiste en une fine couche organique fugitive. Cet ensimage a pour but d'éviter l'endommagement du fil lors de l'étape de tissage en liant les fibres entre elles temporairement, d'assurer la cohésion des fils pendant le tissage et d'éviter les charges électrostatiques. Parfois, ce fil peut être guipé. Dans ce cas, un fil de nature différente au fil céramique (souvent polyacétate de vinyle) est enroulé autour de celui-ci. Cela permet de protéger le fil céramique contre l'abrasion durant le processus de tissage notamment, mais aussi d'en faciliter les manipulations. Les fils ainsi constitués sont ensuite assemblés et structurés de manière à former une préforme fibreuse suivant différentes géométries [Ko 89] (**Figure I.4**) :

- semi-produits : feutres, nappes unidirectionnelles, rubans, tresses, tissus 2D,
- préformes 2D et/ou 3D au moyen d'entrelacements.

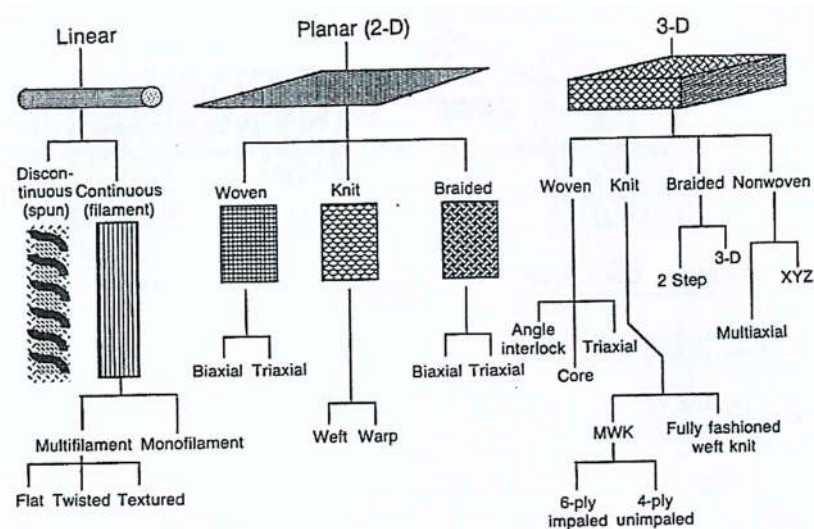


Figure I.4 Classification des armures fibreuses [Ko 89]

Ces armures textiles constituent un mécanisme de renforcement structurel puisqu'elles sont adaptables en fonction de la direction et de l'intensité des efforts vus par la pièce pendant son fonctionnement.

Ainsi, les performances structurelles des préformes, et donc du composite final, peuvent être modulées par la géométrie des fils (plats, enroulés, etc.), leur armure (satin, taffetas, sergé, etc.), mais aussi le type de confection (tissé, tricoté, tressé, etc.). Ainsi, suivant ces facteurs, la masse surfacique de la préforme, sa perméabilité, et la connectivité du réseau poral inter et intra-fil peuvent être modulées. Enfin, il est intéressant de noter qu'une armure textile adaptée, et donc un réseau poral adéquat, facilite l'élaboration des matrices par voie gazeuse notamment vis-à-vis de la perméabilité des gaz ou encore de la montée capillaire par infiltration de silicium fondu (les deux techniques d'élaboration utilisées dans le présent travail).

Différentes techniques permettent de passer du simple fil céramique à la préforme fibreuse : le tissage, le tricotage, la technique de fabrication des non-tissés et le tressage [Caramaro 06; Weidmann 10].

Les composites industriels coûtent cher et sont longs à fabriquer. Il est donc difficile d'étudier par exemple l'effet de la modification d'un constituant sur leur comportement, même au cours d'une thèse.

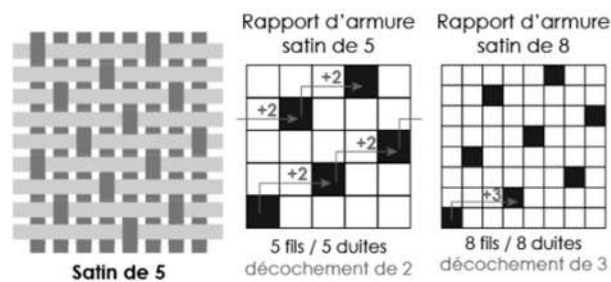
### c. La monostrate

La monostrate est une couche d'un tissu de fils disposés à 0° et 90° suivant une armure textile particulière.

Le tissage consiste à entrecroiser deux séries de fils appelés fils de chaîne dans le sens longitudinal et fils de trame dans le sens transversal. Ces deux types de fils s'entrelacent de manière à créer un motif technique, le mode d'entrelacement de ces fils est appelé armure et influe fortement sur les propriétés finales de la préforme fibreuse. Il y a trois

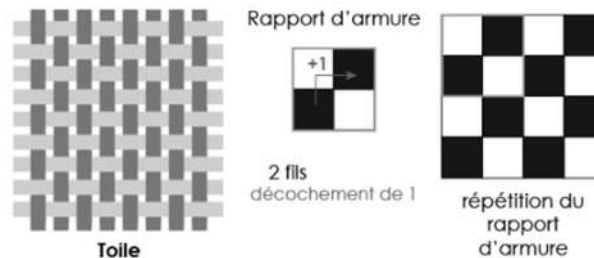
armures fondamentales qui peuvent ensuite se décliner en de nombreuses autres surfaces textiles :

- Le satin : c'est une armure qui présente des longueurs de fils de chaîne (ou de trame) qui s'allongent par-dessus deux ou plusieurs fils de trame (ou fils de chaîne) adjacents, formant ainsi certains motifs (**Figure I.5**). Il existe plusieurs rapports d'armure<sup>1</sup> pour un tissu satin, mais l'une des plus employées est celle de 8 (8 fils de chaîne x 8 fils de trame). Le satin est un tissu d'apparence non équilibré selon la face observée puisque les fils de chaîne (effet de chaîne) ou de trame (effet de trame) sont plus ou moins apparents. Ce tissu est également celui qui présente le plus fort taux volumique de fibres en raison de la grande mobilité permise par les fils.



**Figure I.5** Caractéristiques d'armure satin

- Le taffetas : c'est l'armure la plus simple et la plus ancienne où chaque fil de trame passe successivement en dessous puis au-dessus d'un fil de chaîne (**Figure I.6**).



**Figure I.6** Caractéristiques d'armure taffetas

- Le sergé : c'est une armure qui présente des lignes obliques sur l'endroit, mais qui est unie sur l'envers (**Figure I.7**).

<sup>1</sup> Le rapport d'armure est le plus petit nombre de fils de chaîne et de trame nécessaires pour le dessin d'armure.

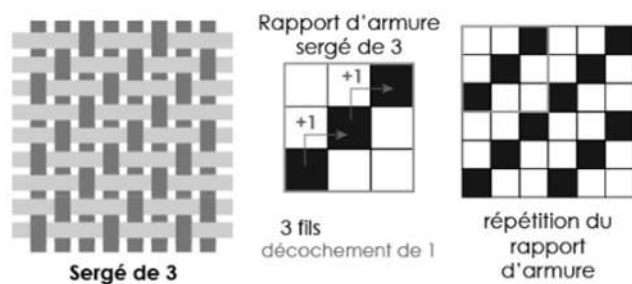


Figure I.7 Caractéristiques d'armure sergé

L'un des paramètres importants concernant les tissus est l'embuvage des fils qui est représentatif de leur ondulation dans l'armure. Il est défini comme étant la différence entre la longueur des fils tendus extraits des tissus et la longueur que ces fils occupent dans le tissu (Figure I.8). Plus il y a d'entrecroisements entre les fils de chaîne et de trame, plus l'embuvage du tissu est important. Cet embuvage doit de ce fait être le plus faible possible puisqu'il diminue les propriétés mécaniques de la préforme.



Figure I.8 Schéma représentatif de l'embuvage d'une armure taffetas

La monostrate peut être envisagée comme préforme fibreuse pour réaliser en laboratoire des CMC modèles 2D assurant une bonne représentativité des matériaux industriels.

Le tricotage représente une seconde technique de fabrication. Cela consiste en l'entrelacement curviligne de fils dont l'élément de base est la maille (Figure I.9). Le tricotage est nettement moins utilisé que le tissage dans les applications techniques et pas du tout pour les CMC.

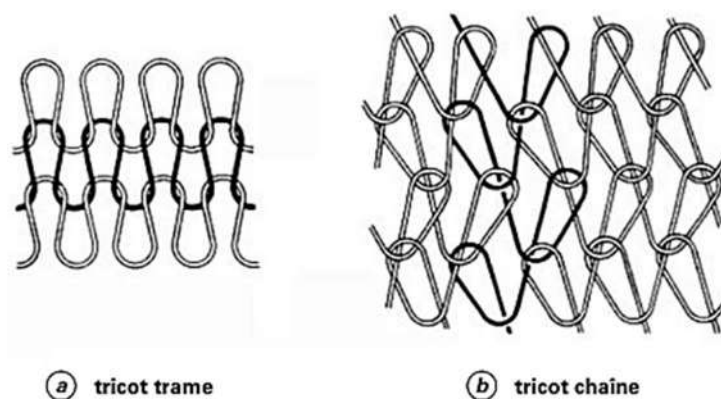


Figure I.9 Différents modes de tricotage (a) tricot trame (b) tricot chaîne [Caramaro 06]

Enfin, on peut également mentionner les surfaces textiles tressées obtenues par l'entrecroisement réciproque des fils disposés en diagonale par rapport au bord de la surface.

#### d. La multistratée « Interliée »

Contrairement à la préforme 2D tissée qui consiste en un simple empilement de monostrates, la multistratée est un tissu dans lequel plusieurs strates sont empilées en une seule préforme renforcée dans l'épaisseur [Nemoz 03; Renaud 16], ce qui rend le composite beaucoup moins sensible au phénomène de délaminage<sup>2</sup>. Ce type de préforme peut ainsi être employé pour former des structures complexes 3D.

Selon les cas, le terme « Interliée » se définit comme l'action d'unir les couches entre elles via un troisième fil (Figure I.10) (on parle d'utilisation de trois fils de tissage) ou bien d'unir les différentes couches entre elles par un fil de chaîne (Figure I.11) (on parle d'utilisation de deux fils de tissage).

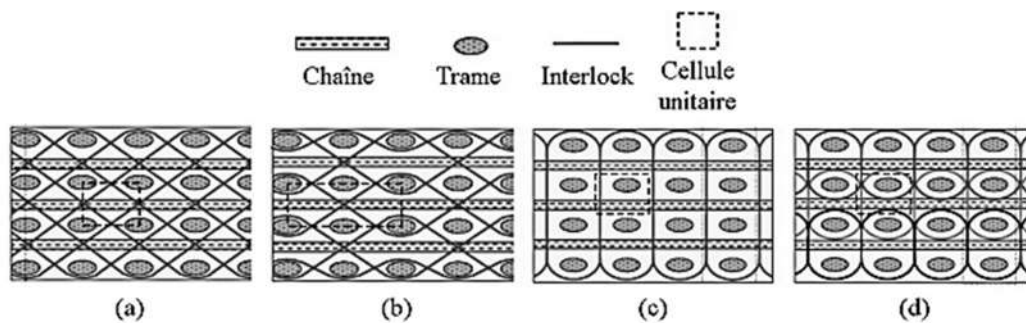


Figure I.10 Différents types de renforts 3D utilisant trois fils : « l'Interliée » à travers l'épaisseur à angle (a), couche à couche à angle (b), à travers l'épaisseur orthogonale (c) et couche à couche orthogonale (d) [Ansar 11]

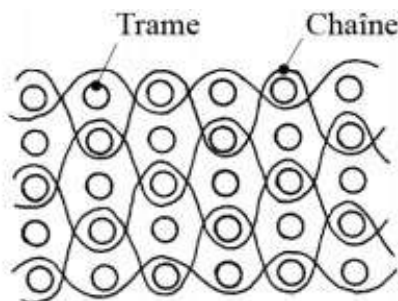


Figure I.11 Exemple de renfort 3D « Interliée » couche-à-couche orthogonale utilisant deux fils [Gu 02]

Ces deux méthodes permettant d'obtenir toutes les architectures fibreuses souhaitées, le choix de la méthode se fait par conséquent en fonction des propriétés mécaniques finales désirées.

La multistratée peut également être envisagée comme préforme fibreuse pour réaliser en laboratoire des CMC modèles, non plus 2D comme avec la monostrate mais 3D, assurant une encore meilleure représentativité des matériaux industriels.

<sup>2</sup> Le délaminage est la propriété d'un matériau à se cisailer dans son épaisseur.

### C. La matrice SiC

Il existe différentes natures de matrices céramiques, mais les plus industriellement développées sont les matrices carbone et carbure de silicium bien que des matrices oxydes commencent également à être utilisées. La matrice remplit plusieurs rôles :

- assurer la cohésion entre les fibres (densification du matériau) en donnant la forme finale au matériau et en permettant une bonne tenue en flexion et en compression,
- transmettre progressivement les efforts aux fibres lors des sollicitations mécaniques ou thermiques en évitant ainsi une rupture purement fragile,
- protéger le renfort fibreux vis-à-vis de l'environnement extérieur (par exemple l'oxydation).

Dans cette thèse, deux matrices différentes sont utilisées : SiC<sub>CVI</sub> et SiC-Si. La première consiste en une densification unique par voie gazeuse de SiC-β (voir ci-après pour la définition du SiC-β), tandis que la seconde comprend une étape supplémentaire d'imprégnation au silicium liquide dans le but de combler la porosité résiduelle laissée par le procédé voie gazeuse<sup>3</sup>. Les propriétés mécaniques de ces matrices sont données dans le **Tableau I.2**.

**Tableau I.2 Principales caractéristiques mécaniques des constituants du matériau d'intérêt [Ichikawa 00; Bunsell 06; Gowayed 10]**

<i>Constituant</i>	Type	Module d'Young (GPa) <i>E</i>	Contrainte à rupture (MPa) <i>σ<sup>r</sup></i>	Coefficient dilatation thermique <i>α</i> (10 <sup>-6</sup> /K)	Coefficient de Poisson <i>ν</i>
<i>Matrice SiC<sub>CVI</sub></i>	SiC	400 - 440	200	4-5	0,17
<i>Matrice Si</i>	Si	165	X	7-8	0,22

#### 1. Description physico-chimique

Le carbure de silicium est un candidat de choix pour la matrice, puisqu'il cumule de nombreuses propriétés avantageuses notamment :

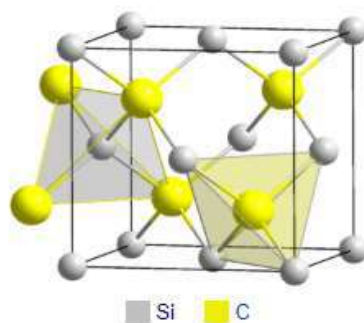
- des propriétés thermomécaniques intéressantes (contrainte à rupture et module d'élasticité élevés, stabilité thermique en dessous de 2500°C),
- une résistance à l'oxydation à haute température ( $t < 1000^{\circ}\text{C}$ , voire  $1500^{\circ}\text{C}$ ),
- une bonne conductivité thermique (360-490  $\text{w.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ ),
- une résistance aux chocs thermiques,
- une faible densité,

<sup>3</sup> La démarche logique aboutissant à l'infiltration de silicium liquide dans la préforme est détaillée dans le Chapitre II.

- une dureté élevée (9,3 sur l'échelle de mohs, juste après le diamant (10) et le carbure de bore (9,5)),
- une importante réflectivité.

Ainsi, entre environ 1000 et 2500°C, SiC s'oxyde rapidement sous air pour former une couche de silice à sa surface. Si cette couche est passivante, ce qui est possible dans l'air jusqu'à 1500 °C environ, alors elle protège ensuite la matrice, et donc le CMC, de l'oxygène en comblant les microfissures d'endommagement (voir plus loin les propriétés mécaniques). Au-dessus de ~1500 °C, l'oxydation de SiC est active dans l'air. Au-dessus de 2500°C, SiC se décompose en silicium liquide et carbone.

Déposé par CVI (Chemical Vapor Infiltration), SiC est d'une grande qualité, mais le composite final obtenu n'est pas très dense, puisque la porosité résiduelle est de l'ordre de 10-15% volumique [Naslain 05]. Il se compose de cristallites de SiC- $\beta$  (soit SiC-3C) ayant une structure cubique à faces centrées ( $a = 436$  pm), i.e. suivant un arrangement régulier de tétraèdres de Si et C (**Figure I.12**), avec cependant de nombreuses fautes d'empilement. La microstructure du dépôt de SiC est de type colonnaire. Le SiC- $\beta$  est compatible chimiquement et thermiquement avec les fibres Hi-Nicalon type S<sup>TM</sup>.



**Figure I.12 Structure cristalline du SiC-  $\beta$  [« Carbure de silicium » 19]**

Le silicium, quant à lui, est un métalloïde solide à pression atmosphérique et jusqu'à une température de 1415°C. Il cristallise dans le système cubique (structure diamant) avec un paramètre de maille  $a = 543$  pm.

L'imprégnation complète par du silicium de la préforme préconsolidée est possible grâce à la bonne mouillabilité de celui-ci sur le SiC- $\beta$  (angle de mouillage proche de 40°) [Whalen 75]. Les composites finaux à matrice SiC-Si sont alors très denses avec un faible taux de porosité. Par conséquent, le taux de silicium libre dans le matériau est important et limite son étude à des températures inférieures à 1400°C.



## 2. Méthodes d'élaboration

Plusieurs voies sont possibles pour élaborer les matrices des CMC.

### a. Voie gazeuse

La voie gazeuse, est la méthode d'élaboration des CMC la plus couramment utilisée [Krenkel 08]. Elle repose sur le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de gaz réactifs transposé aux matériaux poreux. Ce procédé consiste à décomposer un ou plusieurs gaz réactifs afin qu'ils réagissent avec un substrat massif chauffé à haute température pour y faire germer et croître un dépôt solide en surface.

Lorsque cette méthode est utilisée dans l'élaboration de CMC, elle prend le nom d'infiltration chimique en phase vapeur (CVI). Cette variante de la CVD fait intervenir une étape supplémentaire de diffusion des espèces intermédiaires dans la préforme fibreuse. Pour obtenir des couches minces, homogènes et infiltrant convenablement le réseau poreux de la préforme, on cherche à limiter la vitesse de croissance par les réactions chimiques. Ceci s'explique par le fait qu'à cœur de préforme, la diffusion des espèces réactives est difficile : le dépôt a tendance à être plus épais en surface qu'à cœur de préforme entraînant alors un bouchage de l'entrée des porosités (phénomène de *seal-coat*) et donc un gradient de dépôt entre la surface et le cœur de préforme (infiltration non optimum). La diminution du gradient d'épaisseur est possible en abaissant volontairement la réactivité du système, i.e. en abaissant à la fois la température en dessous de 1100°C pour ralentir la vitesse des réactions chimiques et la pression en dessous de 50 kPa pour favoriser la diffusion des molécules gazeuses dans la préforme. Dans ces conditions, le libre parcours moyen des molécules est augmenté et la vitesse de dépôt diminuée : le mélange gazeux initial peut infiltrer le réseau poreux et y former un dépôt plus ou moins homogène. Ces conditions ont pour conséquence d'allonger le temps de densification des CMC et donc, d'augmenter les coûts de production. La densification complète de CMC par CVI est donc lente et difficilement réalisable en laboratoire.

Un avantage certain de la voie gazeuse est la non-utilisation de pression mécanique sur les matériaux pendant l'élaboration : les renforts fibreux conservent donc leur intégrité mécanique. De plus, les matériaux obtenus par cette méthode sont d'une grande pureté, avec des caractéristiques physico-chimiques contrôlées en termes de morphologie, de structure et de composition, et de propriétés mécaniques par le contrôle rigoureux des paramètres opératoires tels que la pression, la température, les débits des gaz, la composition de la phase gazeuse, etc.

En CVI, le SiC- $\beta$  est généralement obtenu par décomposition du méthyltrichlorosilane (MTS)  $\text{SiCl}_3\text{CH}_3$ . Ce réactif, utilisé entre autres pour son prix de revient peu élevé, est sous forme liquide dans les conditions standard de pression et de température et se décompose facilement aux températures requises en CVI. Pour l'évaporer en amont du réacteur avec une pression suffisante, le MTS doit être légèrement chauffé. Cette vapeur est alors entraînée par l'intermédiaire d'un gaz vecteur afin de forcer son transport : l'hydrogène dont le mélange avec le gaz réactif se fait avant la zone chaude. L'hydrogène sert également de réducteur vis-à-vis du MTS.

Le rapport  $\alpha$  entre le débit d'hydrogène et de MTS ainsi que la température ont une influence non négligeable sur la qualité du SiC déposé. Une faible température ( $\leq 900^\circ\text{C}$ ) et/ou un rapport  $\alpha$  élevé entraînent un dépôt de SiC- $\beta$  riche en silicium libre, tandis qu'à l'inverse, une haute température ( $1200^\circ\text{C}$ ) et/ou un rapport  $\alpha$  faible aboutissent à un excès de carbone libre.

### b. Voie céramique

Une première méthode par voie céramique consiste en la mise en suspension de poudres de SiC, d'agents de frittage de type  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et de liants fugitifs dans une seule barbotine. Celle-ci est ensuite imprégnée dans la préforme fibreuse puis séchée en vue d'obtenir un cru imprégnant la préforme fibreuse. La densification du matériau se fait ensuite grâce à une opération de frittage sous pression mécanique (15-20 MPa) [Naslain 04] et en température ( $T$  compris entre  $1600^\circ\text{C}$  et  $2000^\circ\text{C}$ ).

Cette technique présente plusieurs inconvénients :

- elle n'est applicable qu'à des préformes de géométrie et architecture simples et/ou au taux de fibres final faible,
- elle nécessite un dépôt au préalable sur la préforme fibreuse d'une couche d'interphase d'épaisseur importante afin de protéger les fibres des contraintes thermiques et mécaniques appliquées lors de l'opération de frittage,
- cette technique seule est non suffisante : pour combler l'ensemble des porosités résiduelles, cette méthode doit souvent être couplée à un autre procédé dit liquide.

Une variante à cette méthode, appelée *Spark Plasma Sintering* (SPS), utilise aussi le frittage pour densifier le CMC. Cette fois, les précurseurs sont placés dans une enceinte cylindrique constituée de pistons en graphite. Un courant électrique, appliqué entre les deux pistons afin d'être converti en énergie thermique par effet Joule, permet une augmentation très rapide et homogène de la température dans la pièce. Ceci permet le frittage avec une durée de palier en température plus courte qu'en frittage classique et donc de limiter la croissance cristalline. Les matériaux ainsi obtenus ont un faible taux de porosité résiduelle (<5% volumique).

### c. Voie liquide

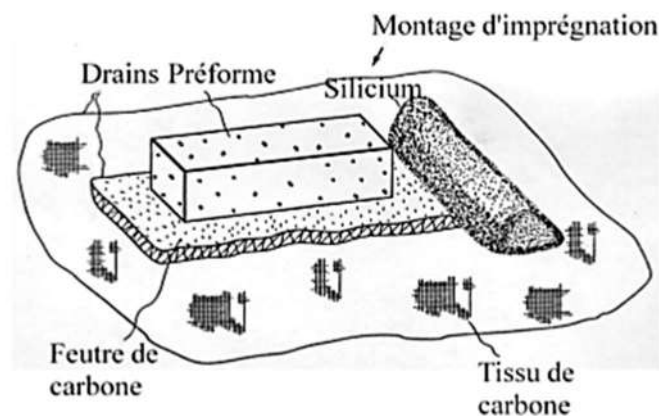
Cette voie peut se diviser en deux catégories : le procédé PIP (*Polymer Impregnation and Pyrolysis*) et le procédé MI/RMI (*Melt Infiltration/ Reactive Melt Infiltration*) [Corman 05; Krenkel 08; Bhatt 12].

Le procédé PIP (ou LPI *Liquid Polymer Infiltration*) utilise des préformes dont les fibres ont été au préalable recouvertes d'une couche d'interphase. Dans cette préforme poreuse, une résine précéramique est ensuite introduite. Les précurseurs employés sont de type polymère, i.e. polycarbosilane, polysiloxane, polysilazane. Cette résine subit ensuite une réticulation et une pyrolyse grâce à un cycle thermique convenablement choisi : on obtient ainsi la céramique désirée. Des matériaux finaux denses sont cependant difficiles à obtenir

à cause du retrait important de la résine au cours des différentes étapes de sa céramisation. Ainsi, entre 6 et 9 cycles d'imprégnation sont nécessaires selon le rendement de céramisation [Zheng 98]. De plus, la présence d'impuretés (carbone libre et oxygène) est également un inconvénient majeur. Un axe d'amélioration a été envisagé avec l'utilisation d'une charge céramique dans la résine. Cependant, celle-ci augmente la viscosité de la charge, diminuant l'imprégnation de la préforme fibreuse poreuse par le mélange résine/charge [Greil 95; Greil 98; Greil 00; Naslain 04].

Par voie liquide, une alternative au procédé PIP correspond aux procédés MI et RMI [Corman 05]. Ces deux techniques sont basées sur la densification par imprégnation d'un métal en fusion au sein d'une préforme fibreuse dont les fibres sont déjà revêtues d'une couche d'interphase et d'une couche de SiC consolidatrice et protectrice.

La mise en œuvre de l'imprégnation de silicium liquide (**Figure I.13**) nécessite l'utilisation de drains en carbone pour acheminer le silicium dans la préforme fibreuse poreuse, ainsi qu'une couche de nitrure de bore vaporisée en amont sur les outillages et les surfaces non en contact avec le métal liquide (bain, etc.) pour éviter une migration préférentielle du silicium à leur surface.



**Figure I.13 Procédé d'imprégnation du silicium liquide utilisé par GE [Brun 93]**

La différence entre les procédés MI et RMI réside dans la réactivité ou non du métal avec le milieu poreux. Aussi, dans le cas d'une MI de silicium, le matériau final SiC-Si contient une quantité importante de silicium libre, puisque celui-ci n'a pas réagi avec la matrice. Cet excès limite la température d'utilisation du matériau, ainsi que sa résistance au fluage. Dans le cas de la RMI, il y a une réaction entre le silicium et la charge (du carbone par exemple), le taux de silicium libre diminuant donc par rapport au procédé MI. Toutes ces techniques réduisent le taux de porosité résiduelle finale du matériau par rapport à la CVI.

Les préformes fibreuses peuvent également être préalablement remplies de particules de SiC et/ou de C introduites via une barbotine (procédé *slurry cast*) ou par voie céramique. On parle alors de procédé *Slurry cast/MI*. Les procédés MI, RMI et *Slurry cast/MI* sont rapides par rapport à la CVI et le *Slurry cast/MI* représente une alternative industrielle au procédé CVI.

Néanmoins, l'utilisation de silicium liquide réactif et très corrosif, et les températures élevées peuvent engendrer des dégradations importantes de l'interphase et de l'architecture fibreuse.

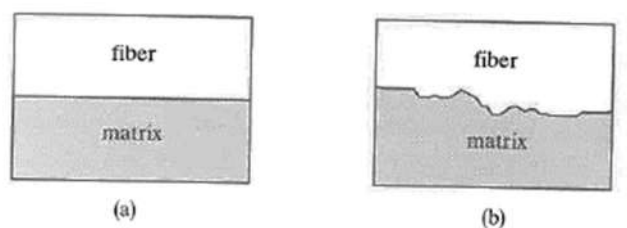
## D. L'interphase

Ce matériau, de faible résistance au cisaillement, est déposé à la surface des fibres avant la densification ou bien formé in situ à l'interface F/M. Cette interphase implique la présence d'au moins deux interfaces : une première avec la matrice BN/M et une seconde avec la fibre F/BN (bien évidemment, dans le cas d'une interphase multi-séquencée, il faut en considérer davantage). L'épaisseur de cette interphase est habituellement comprise entre environ 0,1  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ .

### 1. Types de liaison avec la matrice et la fibre

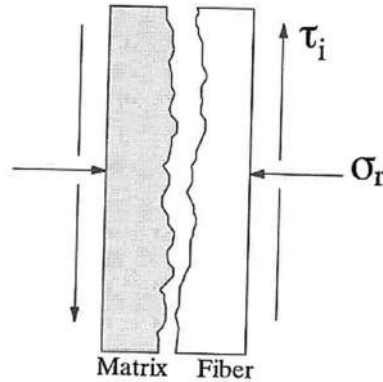
Il existe deux types de liaison pour une interface : la liaison mécanique et la liaison chimique.

Si la première, de type mécanique, est très importante dans les composites à matrice céramique, la deuxième l'est également. La **Figure I.14 (a)** montre une interface modèle et lisse, tandis que la **Figure I.14 (b)** montre une interface réelle qui est rugueuse.



**Figure I.14 Représentation (a) interface idéale, lisse (b) interface réelle, rugueuse [Chawla 93]**

Dans les configurations  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  et  $\text{SiC}_f/\text{SiC-Si}$ , la matrice rétrécit radialement plus que la fibre lors d'un refroidissement à partir d'une certaine température : l'interface F/M est mise en compression. La matrice pénètre dans les aspérités et rugosités présentes à la surface des fibres entraînant ainsi la création d'une liaison mécanique. Cela conduit à une compression plus ou moins importante de la fibre par la matrice même en l'absence de toute liaison chimique. La **Figure I.15** présente une contrainte de compression radiale  $\sigma_r$ . La rugosité de surface de la fibre et l'épaisseur de l'interphase permettent donc de moduler la compression radiale.



**Figure I.15 Représentation d'une interface réelle avec une force de compression radiale [Chawla 93]**

Celle-ci est liée à la contrainte de cisaillement interfaciale  $\tau_i$  par la relation :

$$\tau_i = \mu * \sigma_r$$

où  $\mu$  est le coefficient de frottement, généralement compris entre 0,1 et 0,6.

La liaison chimique, quant à elle, implique un transport atomique ou moléculaire effectué par des processus de diffusion. Ainsi, une solution solide et/ou un composé peuvent se former à l'interface.

La résistance d'une liaison chimique est souvent supérieure à celle d'une liaison mécanique, il s'agit, dans le premier cas, d'une liaison à forte énergie.

La cohésion finale de l'interface F/M résulte donc de réactions chimiques au cours de l'élaboration et/ou d'une accroche mécanique.

## **2. Les rôles de l'interphase dans un CMC**

Les fonctions principales de l'interphase sont [Kerans 02] : (i) agir en tant que fusible mécanique, c'est-à-dire dévier les microfissures de la matrice (voir ci-après), (ii) maintenir un bon transfert de charge entre les fibres et la matrice et (iii) dissiper l'énergie libérée lors de la propagation des fissures.

De plus, d'un point de vue physique, l'interphase peut également atténuer les surcontraintes locales en absorbant au moins partiellement les contraintes résiduelles à l'interface F/M : on parle d'accommodateur de contraintes. Pour remplir cette fonction, l'interphase doit être suffisamment épaisse. Ces contraintes résultent de la différence de coefficient de dilatation thermique entre la matrice et les fibres. Leurs influences sur le comportement mécanique macroscopique sont développées plus loin dans ce chapitre.

Ensuite, l'interphase peut également jouer le rôle de barrière de diffusion vis-à-vis des espèces oxydantes. Cela signifie qu'elle doit être thermodynamiquement et chimiquement compatible avec les fibres et la matrice jusqu'aux températures maximales d'utilisation d'une part, et assez épaisse d'autre part.

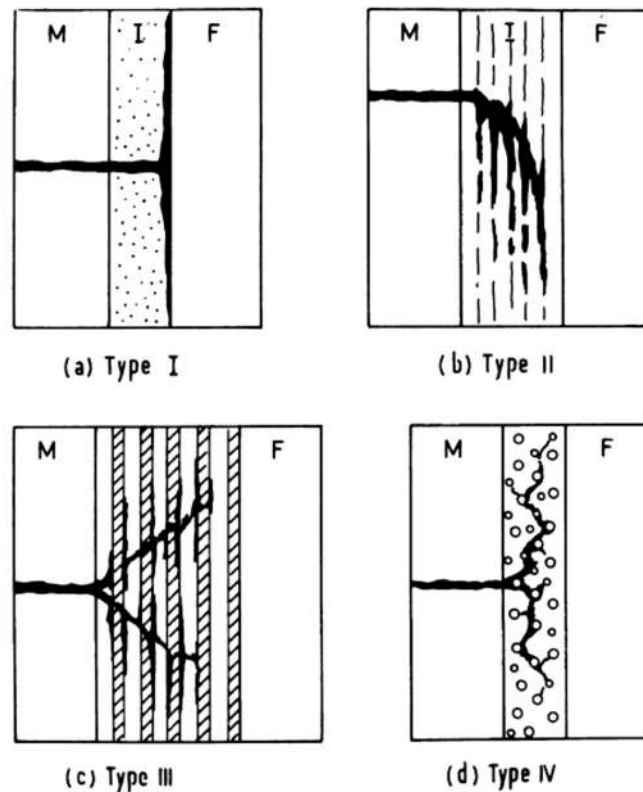
Enfin, la plupart des CMC étant utilisés à des températures élevées et dans des atmosphères oxydantes, l'interphase devrait de préférence résister à l'oxydation. Cette dernière exigence est relativement importante, puisque les CMC sont souvent microfissurés avant ou lors de leur utilisation : le réseau de microfissures facilite la diffusion en profondeur de l'oxygène vers les interphases et les fibres.

Ces différents rôles sont optimisés par le contrôle des liaisons interfaciales fibres-interphase et interphase-matrice.

### 3. Les natures des interphases

#### a. Les types d'interphases

Comme le montre schématiquement la **Figure I.16**, différents types d'interphases ont été suggérés et testés pour les CMC [Naslain 98]. L'objectif principal est toujours de moduler la liaison F/M.



**Figure I.16** Différents types d'interphases dans les composites à matrice céramique : (a) interface F/interphase faible, (b) interphase à structure cristalline lamellaire, (c) interphase multiséquentée et (d) interphase poreuse [Naslain 98].

Les interphases de type I conduisent à une simple interface faible (plus ou moins volontairement) entre la fibre et l'interphase, celle-ci jouant alors uniquement le rôle de fusible mécanique. Il s'agit, par exemple, de la couche de carbone générée in situ pendant l'élaboration dans les composites Nicalon/BN/SiC lorsque les fibres Si-C(O) ne sont pas traitées [Naslain 93].

Les interphases de type II sont les plus recherchées et couramment utilisées dans les CMC de type SiCf/SiC. C'est une couche de matériau déposée autour de la fibre et présentant une structure cristalline lamellaire : idéalement, les feuillets sont parallèles à la surface de la fibre et faiblement liés les uns aux autres. Ces interphases doivent être fortement liées à la surface de la fibre pour éviter le type I et présenter un fort degré d'anisotropie structurale. En effet, dans cette configuration, les plans de base du cristal sont bien orientés parallèlement à la surface de la fibre et permettent de ce fait une meilleure déviation des fissures matricielles dans cette direction. Ainsi, l'interface F/interphase n'est plus le principal fusible mécanique et les fissures matricielles sont déviées au sein de l'interphase elle-même. Cependant, en pratique, de telles interphases sont rarement utilisées dans cet état théorique: elles sont souvent mal cristallisées et orientées, ainsi que trop faiblement liées à la surface de la fibre. Le nombre de matériaux pouvant être déposés et présentant une structure cristalline lamellaire et anisotrope est extrêmement limité, il s'agit essentiellement du carbone et du nitrure de bore pyrolytiques turbostratiques.

Dans les interphases de type III, le concept utilisé dans les interphases de type II est étendu aux échelles nano ou micro. Ces interphases consistent en un empilement de couches de natures différentes  $(X-Y)_n$ , fortement liées à la surface de la fibre, mais avec des interfaces internes faibles pouvant être soit l'interface entre la couche X et la couche Y, soit des plans atomiques si l'une des couches a une structure cristalline lamellaire. Ce type d'interphase peut être modulé par la nature de X et Y, le nombre n de séquences X-Y ainsi que les épaisseurs des couches X et Y de la séquence. Un autre avantage important de ces interphases réside dans le fait que les fonctions de l'interphase seule peuvent être découplées. Par exemple, la couche X peut servir de fusible mécanique et la couche Y de barrière de diffusion. Des interphases de ce type sont, par exemple, des séquences  $(BN-SiC)_n$  ou  $(C-SiC)_n$  [Naslain 01].

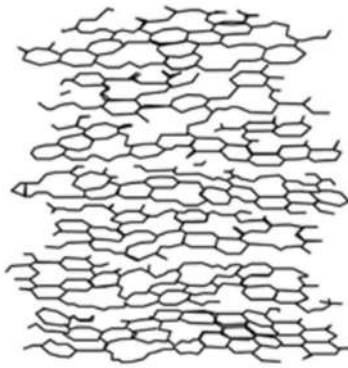
Les interphases de type IV constituent une couche d'un matériau poreux utilisée en général pour les CMC de type oxyde/oxyde [Kerans 94]. Un moyen simple de former des matériaux oxydes poreux consiste à déposer un mélange de carbone/oxyde sur la surface de la fibre, puis à enrober ces fibres revêtues dans la matrice et enfin à brûler le carbone de l'interphase [Boakye 08].

## b. Les interphases de type II

### i. Le Pyrocarbone : PyC

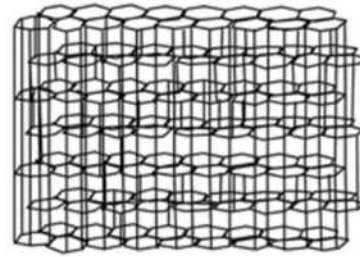
Le carbone pyrolytique ou pyrocarbone (PyC) est généralement déposé par CVD/CVI par pyrolyse d'un hydrocarbure (méthane, propane, etc.). C'est un carbone dont la structure est similaire à celle du graphite et présentant un assemblage et un empilement de couches graphéniques (feuillelet élémentaire présent dans le graphite) fautées (contenant des joints de domaines et des défauts ponctuels), empilées sans cohérence tridimensionnelle et reliées entre elles par des défauts (dislocations, atomes interstitiels). (Figure I.17). On parle de structure turbostratique.

**Structure turbostratique**



(a)

**Structure graphitique**



(b)

**Figure I.17 Structure cristalline du carbone pyrolytique (PyC) (a) et du carbone graphitique hexagonal (b) [Schimmelfennig 12]**

Le PyC présente une variété de degrés d'anisotropie structurale selon les conditions de dépôts [Reznik 02; Le Poche 03; Vallerot 04]. Sa microstructure influe sur la déviation des fissures matricielles et donc sur le comportement mécanique macroscopique du CMC. On classe la microstructure du PyC en quatre types [Vallerot 04] :

- laminaire rugueux (LR) : hautement anisotrope et couches planes,
- laminaire hautement anisotrope ou régénéré (LHA ou LRe) : hautement anisotrope et couches ondulées,
- laminaire lisse (LL) : faiblement anisotrope,
- laminaire sombre (LS) : isotrope.

Des études ont également montré que le PyC, utilisé comme interphase dans un CMC, présente une épaisseur optimale qui permet d'accommoder aux mieux les contraintes thermiques résiduelles et la rugosité de la fibre [Singh 99; Lara-Curzio 08; Sauder 10].

*ii. Le nitrure de bore*

Le nitrure de bore est une alternative au pyrocarbone traditionnellement utilisé comme interphase dans les CMC. Tout comme le PyC, les propriétés physico-chimiques du BN sont fortement corrélées à sa structure cristalline. BN présente deux états d'hybridation différents [Huang 00] qui permettent de classer ces quatre polymorphes en deux catégories selon leur dureté respective (**Tableau I.3**).

La première, dite phase douce, rassemble la forme hexagonale (h-BN) isotype du graphite, ainsi que la forme rhomboédrique (r-BN) qui est peu étudiée, donc peu connue. Dans ces deux formes allotropiques peu denses, la cohésion se fait par des liaisons d'hybridation de type  $sp^2$ . Selon les défauts cristallins, on y trouve aussi les structures turbostratiques (t-BN), voire amorphes (a-BN).

La seconde catégorie, dite phase dure, regroupe les variétés allotropiques formées par des liaisons d'hybridation  $sp^3$ , elles constituent les structures denses du BN. Ces structures peuvent être décrites comme un empilement de tétraèdres dont les liaisons entre chaque



atome sont de type  $sp^3$ . Les phases dures sont la forme de type wurtzite (w-BN), très peu décrite dans la littérature, ainsi que celle de type zinc-blende (c-BN) qui est l'analogue du carbone diamant [Wentorf 80].

Le BN utilisé dans les interphases de CMC appartient à la première catégorie. Les formes de la phase douce sont détaillées ci-après.

**Tableau I.3 Paramètres de maille du réseau cristallin de nitrure de bore hexagonal, rhomboédrique, wurtzite et cubique [Jaffrenou 08].**

		$a$ (nm)	$c$ (nm)	Distance B-N (nm)
Phases douces	h-BN	0,25038	0,661	0,1446 (dans le plan)
	r-BN	0,2504	1,002	0,145 (dans le plan)
Phases dures	w-BN	0,2536	0,4199	0,1555
	c-BN	0,3615	X	0,1565

➤ Le nitrure de bore hexagonal (h-BN)

Le nitrure de bore hexagonal noté h-BN, est un composé lamellaire très anisotrope de structure cristallographique voisine de celle du graphite [Pease 52; Liu 03; Duan 16].

Les plans de base cristallins de la phase hexagonale suivent une séquence d'empilement de schéma ABAB... La maille cristalline est constituée d'un empilement de plans d'hexagones  $B_3N_3$  suivant l'axe  $c$ . Chaque atome de bore est lié, dans le même plan, à trois atomes d'azote et réciproquement (**Figure I.18 (a)**).

À l'intérieur de chaque plan, l'hybridation entre les orbitales atomiques est de type  $sp^2$ . Les liaisons entre les atomes d'un même feuillet sont donc covalentes, ce qui assure un lien fort. À l'inverse, les liaisons entre les feuillets sont faibles puisque de type Van der Waals. Cela explique la plus grande compressibilité de h-BN selon l'axe  $c$ . Cette différence de force de liaison intra-plan et inter-plan reflète également le caractère anisotrope du BN.

➤ Le nitrure de bore rhomboédrique (r-BN)

La structure rhomboédrique, moins connue, a une structure cristalline et électronique similaire à celle de la forme hexagonale [Mirkarimi 97; Oku 03]. Elle est constituée de plans d'hexagones  $B_3N_3$  identiques à ceux du h-BN avec un empilement le long de l'axe  $c$  de type ABCABC... où les passages  $A \rightarrow B$  et  $B \rightarrow C$  sont obtenus par translation de vecteur  $(1,1,1/3)$  suivant l'axe  $c$  (**Figure I.18 (b)**). Cette variété peut facilement être confondue avec h-BN [Chubarov 18], ce qui explique certainement qu'elle soit moins connue.

➤ Le nitrure de bore turbostratique (t-BN)

En fonction des conditions de synthèse, il est possible d'obtenir du nitrure de bore turbostratique dont la structure est similaire à celle du PyC. Le t-BN est caractérisé par un empilement aléatoire avec une perte de périodicité ABAB ou ABCABC selon l'axe «  $c$  » (comme pour le passage du graphite au PyC) (**Figure I.18 (c)**) ainsi que par une distance interplanaire moyenne entre ces couches supérieure à celle de h-BN ( $d_{002}$ ) ou de r-BN ( $d_{003}$ ) [Carminati 18]. Il est à remarquer que dans la littérature portant sur les interphases BN de CMC, le nitrure de bore a souvent été qualifié de « hexagonal » ou h-BN. En fait, et à

moins que des températures de dépôt très élevées aient été utilisées, les interphases sont généralement constituées de t-BN plus ou moins ordonné. Lorsque le désordre est très prononcé, la structure peut perdre complètement son anisotropie, le nitrure de bore est alors amorphe (a-BN).

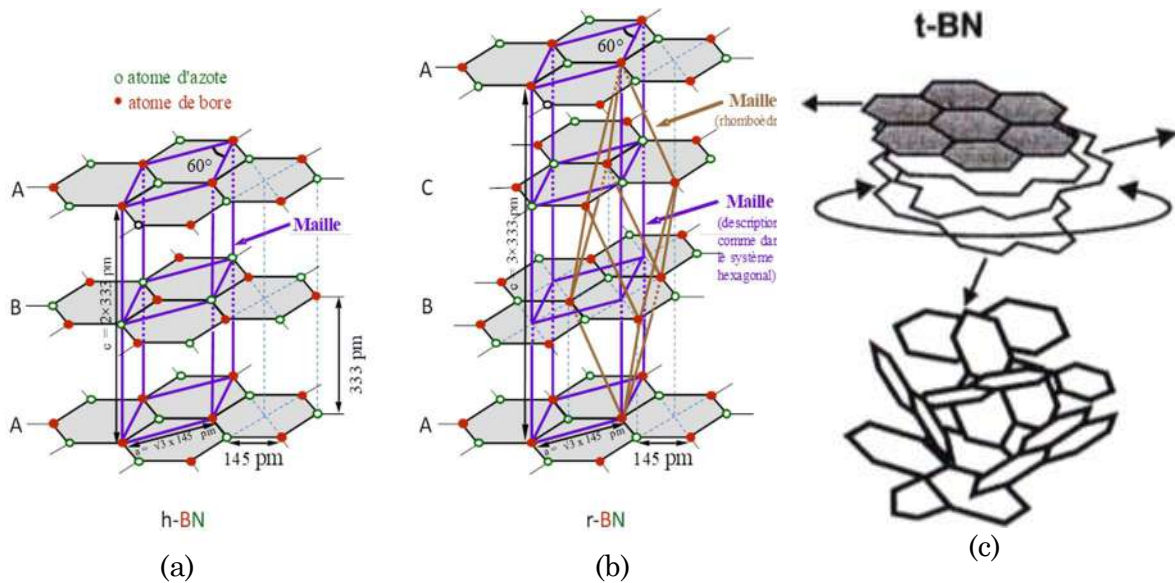


Figure I.18 Structure cristalline du BN hexagonal (a), du BN rhomboédrique (b) et du BN turbostratique (c) [Termoss 09]

### c. Comparaison PyC vs BN

Le nitrure de bore présente plusieurs avantages par rapport au PyC notamment vis-à-vis de l'oxydation. Jacques et al. ont ainsi constaté que des composites modèles de type « minicomposites »<sup>4</sup> avec des interphases BN avaient des durées de vie sous charge et sous air supérieures à celles de minicomposites à interphase PyC [Jacques 00]. Cela est à relier au fait que h-BN a une meilleure tenue à l'oxydation, puisqu'il ne commence à s'oxyder qu'à partir de 800°C (400°C pour le PyC). Pour cette problématique, non seulement l'orientation cristallographique de BN est à considérer [Jacobson 99], mais aussi son degré de cristallisation puisqu'un BN organisé (donc anisotrope) résiste mieux à l'oxydation qu'un BN peu organisé (quasi isotrope) [Cofer 95].

Cependant,  $B_2O_3$ , produit d'oxydation de BN, a également tendance à fragiliser le matériau dans une large gamme de températures puisqu'il dissout le SiC des fibres et de la matrice pour former un verre borosilicaté qui pontre les fibres, renforçant entre autres la liaison interfaciale. En effet,  $B_2O_3$  reste condensé jusqu'à 950°C en raison de sa faible pression de volatilisation en atmosphère sèche. Au-dessus de cette température et/ou en présence de vapeur d'eau,  $B_2O_3$  se volatilise sous la forme  $H_xB_yO_z$  laissant soit un espace vacant (en cas de non-réaction de  $B_2O_3$  avec SiC), soit un verre borosilicaté. Celui-ci étant plus visqueux que la silice, il permet une meilleure cicatrisation des microfissures à chaud. Cette réaction peut de ce fait être néfaste pour le matériau, puisqu'elle diminue la section

<sup>4</sup> Le matériau modèle minicomposite est défini dans le Chapitre II.

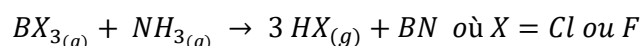
des fibres et forme des défauts à leur surface : les propriétés mécaniques du matériau dans sa globalité s'en trouvent réduites.

#### 4. L'élaboration

L'infiltration chimique (CVI) en phase vapeur est la technique la plus couramment utilisée pour le dépôt des interphases non-oxydes. Cette technique permet l'infiltration d'une interphase bien contrôlée en termes d'épaisseur, de composition et de structure. De plus, l'interphase et la matrice peuvent être élaborées de manière consécutive dans le même réacteur, sans un passage par la température ambiante avec remise à l'air.

Plusieurs systèmes gazeux sont possibles pour élaborer une interphase BN telle que celle étudiée dans ce présent travail. Certains auteurs préfèrent des précurseurs à base de borazine ou borane [Cofer 95; Jacques 08; Wu 10; Li 11]. Cependant, les précurseurs les plus utilisés restent  $\text{NH}_3/\text{BCl}_3$  [Matsuda 88; Patibandla 92; Le Gallet 04; Cholet 05] et  $\text{NH}_3/\text{BF}_3$  [Prouhet 91; Rebillat 99; Jacques 00] suivant la réaction (Équation I.1) :

**Équation I.1 Synthèse du nitrure de bore à partir d'un précurseur halogéné et d'ammoniac**



Dans les deux cas, l'ammoniac est choisi comme précurseur apportant l'azote, car sa réactivité à haute ou moyenne température est meilleure que celle d'autres précurseurs azotés comme par exemple le diazote.

Le choix du précurseur halogéné est important. En effet, si d'un côté le trifluorure de bore  $\text{BF}_3$  attaque la surface des fibres (propriétés mécaniques dégradées) lors du dépôt [Rebillat 99], il permet d'avoir une interphase BN de meilleure cristallinité et donc une meilleure résistance à l'oxydation [Rebillat 99; Jacques 00]. Le trichlorure de bore  $\text{BCl}_3$  attaque moins la surface des fibres (propriétés mécaniques maintenues), mais engendre une moins bonne cristallinité. L'interphase BN résiste donc moins bien aux agressions de l'oxygène et de l'humidité de l'air [Le Gallet 04]. De plus, dans le cas d'une utilisation de  $\text{BCl}_3$ , la réaction avec l'ammoniac forme du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en zones froides du four pouvant conduire à une obstruction des canalisations forçant l'arrêt du procédé ( $T < 300^\circ\text{C}$ ).

Le mélange gazeux initial doit contenir un excès d'ammoniac pour optimiser le rendement de la réaction [Huang 99]. Cet excès est également bénéfique pour la stabilité de l'interphase : le BN est quasi stœchiométrique avec peu de bore libre dans les dépôts susceptible de se lier à l'oxygène de l'air et d'oxyder l'interphase [Cholet 90]. Le choix du précurseur halogéné influe également sur la qualité d'infiltration de l'interphase au sein de la préforme fibreuse. Une bonne infiltration de la préforme est obtenue dans des conditions d'élaboration dites « douces » [Cholet 05] i.e. basse température ( $\approx 700\text{-}800^\circ\text{C}$ ) et basse pression (0,1 – 1 kPa). Or ces conditions ne sont pas favorables à un BN organisé (anisotrope) qui est favorisé par la haute température et la haute pression.

Un compromis a de ce fait été généralement retenu concernant le précurseur halogéné : le couple  $\text{NH}_3/\text{BCl}_3$  a été choisi, car il facilite le dépôt de l'interphase dans des conditions

infiltrantes et douces. Cependant, l'interphase moins bien cristallisée est instable vis-à-vis de l'oxygène de l'air ambiant. Une solution possible envisagée pour augmenter le degré de cristallinité de l'interphase BN est d'appliquer un post-traitement [Leparoux 95] au matériau à une température comprise entre la température d'élaboration et la température de stabilité thermique des fibres, soit 1600°C pour les HNS. Ce traitement thermique doit finir de décomposer les espèces gazeuses piégées dans le dépôt et stabiliser ainsi l'interphase vis-à-vis de l'air ambiant [Le Gallet 01; Udayakumar 11; Udayakumar 11].

## II. Comportement mécanique des CMC avec interphase

### A. Généralités

D'un point de vue mécanique, la liaison F/M gouverne principalement l'endommagement jusqu'à rupture et la ténacité des CMC et, plus localement, le mode de rupture.

#### 1. Modes de rupture

La propagation d'une fissure peut se faire selon trois modes de chargement [Labbens 80] (Figure I.19) :

- un mode de chargement plan dit « d'ouverture » : mode I,
- un mode de chargement plan dit « de cisaillement » : mode II,
- un mode de chargement anti-plan dit « de déchirure » : mode III.

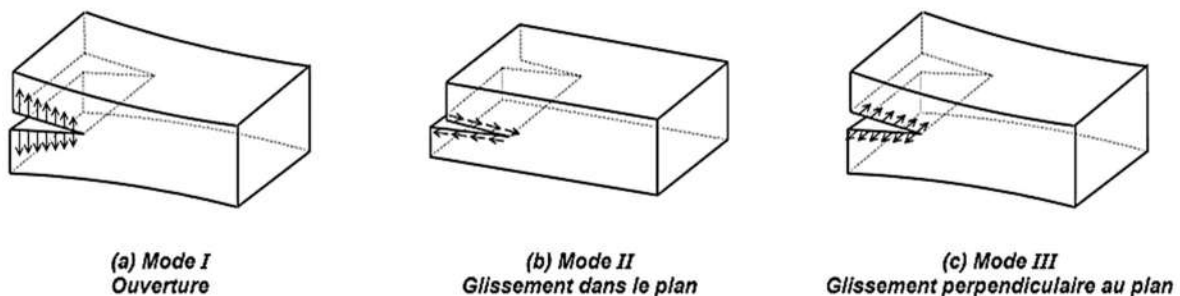


Figure I.19 Modes de rupture d'une fissure. Les flèches indiquent les déplacements des faces de la fissure [Labbens 80]

Le mode I correspond au mode le plus critique pour les matériaux céramiques puisqu'il engendre une rupture catastrophique (fragile). Ce cas est rencontré dans les CMC lorsque la liaison interfaciale F/M est trop forte : la fissure se propageant en mode I dans la matrice, se propage également en mode I dans la fibre sans consommation importante d'énergie. La fibre rompt de manière prématurée et n'assure pas son rôle de reprise des efforts.

Les modes II et III sont les cas recherchés pour obtenir des déviations de fissure puisqu'ils consomment plus d'énergie. Ceux-ci sont obtenus avec des interphases à structure lamellaire comme le carbone et le BN (interphase utilisée dans cette thèse) : leur faible résistance au cisaillement (structure lamellaire et anisotropie structurale conjuguées) et leur faible rigidité garantissent une meilleure déviation des fissures matricielles dans l'interphase et le passage du mode I au mode II.

## 2. Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont très importantes dans tous les matériaux composites, et donc également dans les composites à matrice céramique [Lamon 97]. Il s'agit de contraintes internes au matériau. Ces contraintes ont plusieurs origines :

- un gradient de température,
- une anisotropie de la structure cristalline,
- une transformation de phase entraînant un changement de volume,
- une différence de coefficient de dilatation thermique des constituants dans le cas des composites.

Une différence dans les propriétés élastiques des constituants aggrave également le problème.

La prise en compte des contraintes résiduelles dans le contrôle de la liaison F/M est importante puisqu'elles peuvent en modifier l'intensité.

## 3. Comportement en traction

En traction quasi statique jusqu'à des températures excluant les phénomènes de viscoplasticité, le comportement du CMC est qualifié de comportement non-linéaire élastique-endommageable. Il présente différents domaines relatifs à la progression de l'endommagement, ainsi qu'une rupture non fragile (**Figure I.20**).

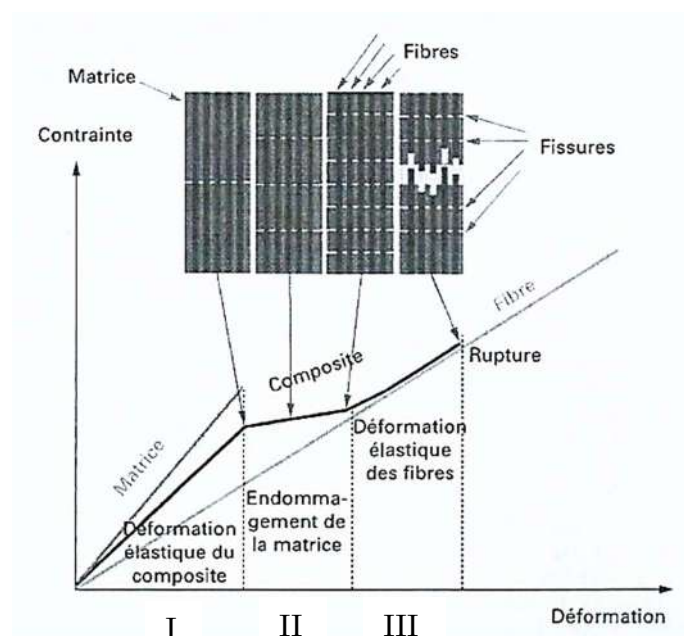


Figure I.20 Comportement théorique d'un composite CMC en traction

### a. Courbe enveloppe monotone

Le premier domaine (I) d'une courbe de traction classique, peu dépendant de l'intensité de la liaison F/M, correspond à un stade où le matériau composite n'est pas endommagé. Les

déformations enregistrées correspondent aux déformations élastiques des constituants. Par conséquent, la limite de ce premier domaine est associée à l'apparition du premier endommagement.

Dans le cas des CMC SiC<sub>f</sub>/SiC, la déformation à rupture de la matrice est inférieure à celle des fibres (composites « inverses ») : sous faible contrainte, la matrice se fissure en premier par rapport aux fibres. À partir de ce point (domaine II), le comportement mécanique macroscopique du CMC dépend fortement de la liaison F/M.

Si la liaison F/M est trop forte, la formation et la propagation des premières microfissures matricielles peuvent induire la rupture des fibres par effet d'entaille. Il est donc nécessaire d'affaiblir l'intensité de cette liaison F/M. Ainsi, les microfissures matricielles et les décohésions interfaciales F/M engendrées se propagent sur toute la section transversale du matériau sur une distance plus ou moins étendue en fonction de l'intensité de la liaison. Cette microfissuration se multiplie alors sur un domaine de déformation plus ou moins important allant jusqu'à un état de saturation.

Au-delà de ce point (domaine III), la charge appliquée est principalement supportée par les fibres. Cette nouvelle zone plus linéaire correspond à la déformation des fibres et aux interactions F/M le long des décohésions interfaciales i.e. à l'ouverture des fissures.

Cependant, la liaison F/M a également une fonction de transfert de charge qui est remplie de manière efficace lorsque la liaison n'est ni trop forte (rupture par effet d'entaille), ni trop faible (fortes longueurs de décohésion). De ce fait, la forme de la courbe de traction contrainte-déformation dépend également du transfert de charge F/M.

Certains indicateurs post-rupture permettent de qualifier l'intensité de cette liaison F/M : la densité des fissures, leur espacement (le pas de fissuration) et leur ouverture à saturation.

En effet, pour les composites ayant une liaison F/M trop faible :

- la microfissuration de la matrice se produit sur une plage de déformation relativement étroite,
- à saturation, la densité de fissure est faible et la longueur de décohésion (également appelée longueur d'extraction, visible sur le faciès de rupture) importante,
- la courbe de traction contrainte/déformation présente un plateau,
- les microfissures de la matrice s'ouvrent largement en cours d'essai, exposant la surface de la fibre à l'atmosphère utilisée. De plus, le composite rompt sous une contrainte modérée avec un arrachement important des fibres.

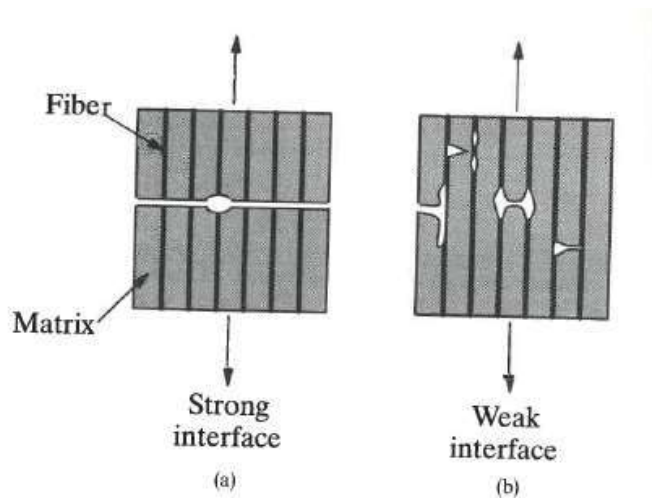
En revanche, dans le cas d'une liaison F/M trop forte, une fissure apparaît à n'importe quel point du composite et traverse rapidement sa section transversale en provoquant une rupture plane (**Figure I.21 (a)**). En d'autres termes, la présence d'une liaison F/M trop forte ne permet aucune dépense d'énergie supplémentaire dans le processus de rupture (peu consommateur d'énergie) et ne permettra aucun gain en ténacité.

Ces observations post-rupture confirment la nécessité d'avoir une intensité d'interface ni trop forte ni trop faible. Il s'agit de deux cas intermédiaires.

Le premier correspond à des composites ayant une liaison plutôt forte (**Figure I.21 (a)**). Cette fois, le transfert de charge reste adéquat jusqu'à rupture, la courbe de traction ne présente donc plus la caractéristique de plateau. À saturation, la densité de microfissures est élevée, mais l'ouverture des fissures et la longueur d'extraction de fibres sont faibles, ce qui rend plus difficile la diffusion en profondeur des constituants de l'atmosphère (en particulier de l'oxygène). La rupture se produit à un niveau de contrainte plus élevée et avec une extraction de fibres limitée.

Le second correspond au cas d'une interface F/M plutôt faible, une fissure matricielle qui apparaît à n'importe quel point du composite peut être déviée perpendiculairement à sa direction initiale (**Figure I.21 (b)**). À saturation, la densité de microfissures est faible, mais l'ouverture des fissures et la longueur d'extraction de fibres sont élevées. La rupture se produit avec une extraction de fibres importante.

Ainsi, il apparaît qu'au travers de l'intensité de la liaison F/M, c'est toute une série de micromécanismes plus ou moins consommateurs d'énergies qu'il est possible de moduler. Un réglage approprié de ceux-ci permet d'augmenter significativement la ténacité du CMC. Par conséquent, l'objectif est de contrôler la force de la liaison de l'interface F/M, puisqu'elle contrôle les performances globales du composite.



**Figure I.21 Rupture d'un CMC en fonction de l'intensité de la liaison interfaciale F/M (a) forte liaison F/M, (b) faible liaison F/M [Chawla 93]**

Néanmoins, une question importante se pose sur la caractérisation de la liaison F/M d'un point de vue quantitatif pour optimiser le comportement mécanique macroscopique d'un CMC.

### b. Courbe cyclée

Des cycles de charge/décharge peuvent être appliqués pendant l'essai afin de mettre en évidence la présence de l'endommagement du matériau.

Sur la courbe, le premier signe d'endommagement est la chute du module apparent qui traduit directement une perte de rigidité causée par la prolifération de fissures.



À cela s'ajoute l'ouverture des hystérèses rendant compte des phénomènes de glissement et frottement au niveau des décohésions interfaciales F/M. Plus ces boucles sont larges, plus le matériau est endommagé.

Enfin, les derniers indices de l'endommagement sont les déformations résiduelles. Elles aussi sont essentiellement dues à l'énergie irrécupérable dissipée lors de l'endommagement, i.e. aux frottements et glissements entre la fibre et la matrice. Elles témoignent également de la fermeture progressive des fissures pendant la décharge du cycle et des contraintes résiduelles thermiques.

Normalement, les cycles de décharge se rejoignent en un point de concours qui est défini comme une contrainte seuil de re-fermeture des fissures.

## **B. Mécanique de renforcement**

### **1. Amorçage des fissures**

Les fissures peuvent apparaître soit à cause d'un défaut préexistant dans le composite, soit à cause d'une propriété d'un de ses constituants.

Le défaut le plus couramment rencontré dans les matériaux composites céramiques est la porosité. Il en existe une grande variété notamment la porosité fermée qui représente un problème majeur. Cependant, d'autres types de défauts peuvent amorcer les fissures comme des entailles, des coins aigus, des trous induits par l'usinage par exemple.

En ce qui concerne les propriétés des constituants possiblement amorceurs de fissures, il s'agit essentiellement de la résistance à rupture de la matrice et de la résistance au cisaillement interfacial.

### **2. Micromécanismes de fissuration**

Comme mentionné précédemment, les CMC à fibres longues peuvent mettre en jeu une série de micromécanismes plus ou moins consommateurs d'énergie dans leur processus d'endommagement (ruptures locales) et devenir par conséquent plus tolérants à cet endommagement [Marshall 85; Charalambides 89; Evans 89; Curtin 91]. La rupture finale du composite n'est donc pas le résultat du passage d'une seule fissure, mais plutôt d'un réseau de fissures proliférant dans le matériau grâce à ces micromécanismes.

Quand une fissure matricielle se propage dans un composite, selon la valeur de contrainte de cisaillement interfacial  $\tau_i$  et l'épaisseur de l'interface  $e_i$ , plusieurs micromécanismes peuvent intervenir [Evans 95] (**Figure I.22**) :

- la rupture de la matrice,
- la décohésion en fond de fissures puis la déviation des fissures,
- la décohésion le long des fissures,

- le glissement et le frottement entre les fibres et la matrice,
- la rupture progressive des fibres,
- l'extraction des fibres.

Ces micromécanismes dépendent essentiellement des défauts dans les fibres et de la qualité mécanique et chimique des interfaces : différents comportements apparaissent selon les différentes valeurs de contraintes de cisaillement interfacial.

Les micromécanismes de décohésion et de glissement sont particulièrement importants puisqu'ils provoquent la déviation de la fissure avec localement des ruptures en mode II. La ténacité est alors contrôlée par la résistance au glissement qui influence la longueur d'extraction des fibres. L'ampleur de ce phénomène de glissement dépend de la longueur de déliaison, de la rugosité de surface et des contraintes résiduelles de compression dans la matrice.

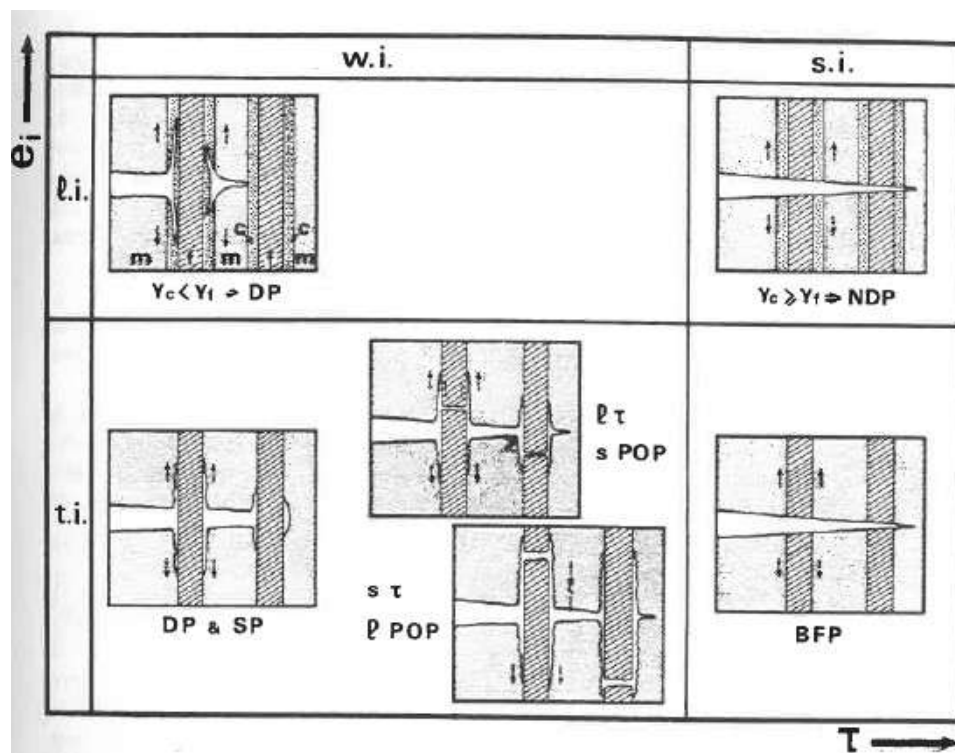


Figure I.22 Différents mécanismes intervenant lors de la déformation et de la rupture d'un CMC en fonction de l'épaisseur de l'interface (l.i. interface large ; t.i. interface fine) et de la contrainte de cisaillement interfacial (w.i. interface faible ; s.i. interface forte). DP : décohésion ; SP : glissement ; l ou s  $\tau$  : forte ou faible valeur de  $\tau$  ; s ou l POP : extraction de fibres forte ou faible ; BFP : rupture fragile ; NDP : sans déchaussement ni extraction de fibres [Chawla 93].

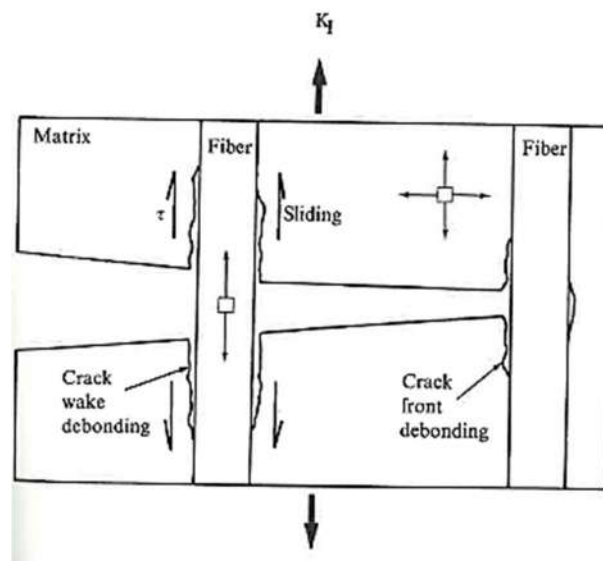
Ces micromécanismes opèrent plus ou moins simultanément, et de manière plus ou moins intense en fonction du système F/M sélectionné. Souvent, une ou deux de ces contributions dominent la résistance à la rupture totale du composite.

En plus de ces micromécanismes, un autre phénomène consécutif à l'endommagement peut opérer : la microfissuration secondaire. Il s'agit de la ramification d'une fissure principale qui répartit à son tour l'énergie de déformation sur une plus grande surface.

Une telle microfissuration peut ainsi diminuer le facteur d'intensité de contrainte au fond de la fissure. La ramification de fissures peut également améliorer la ténacité puisque la contrainte requise pour créer un certain nombre de fissures est supérieure à celle nécessaire pour conduire une seule fissure.

### 3. *Phénomènes liés à la décohésion*

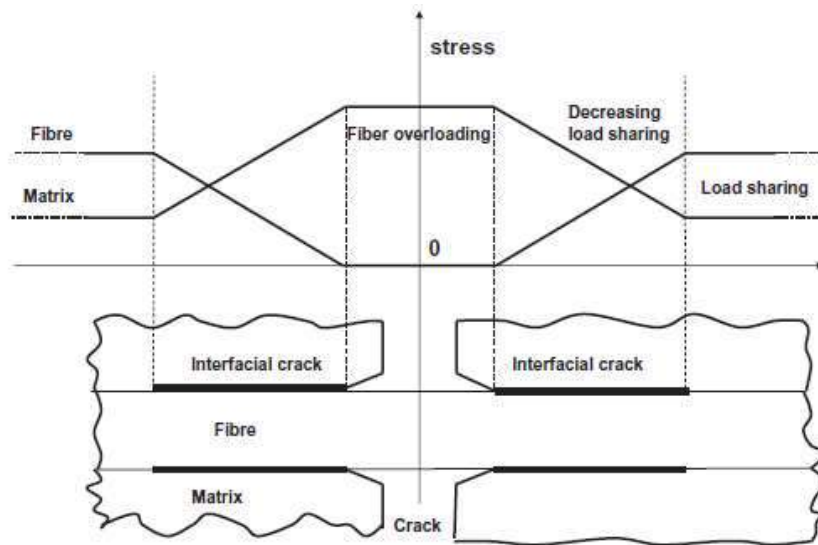
La décohésion en fond de fissure est une condition préalable pour que les autres micromécanismes prennent place. En effet, l'interface sépare deux matériaux de propriétés élastiques différentes. Cette différence de propriétés provoque un cisaillement des surfaces de fissure (**Figure I.23**). Cela entraîne un état de contrainte en mode mixte, i.e. à la fois de traction et de cisaillement, en fond de fissure.



**Figure I.23** Front et décohésion en fond de fissure dans un CMC [Chawla 93]

Ainsi, sous sollicitation mécanique croissante, les discontinuités créées par la propagation des fissures interfaciales induisent des phénomènes locaux. Ceux-ci sont principalement des perturbations dans la répartition des champs de contraintes, par exemple une surcharge ponctuelle des fibres.

En effet, au droit de la fissure matricielle, les fibres sont localement soumises à des contraintes plus élevées (**Figure I.24**). En fonction de l'intensité de la liaison F/M, la contrainte exercée localement sur la fibre diminue progressivement, la répartition de la charge restant inchangée en dehors de la partie décohérée. Si les fibres rompent, les sollicitations mécaniques provoquent un glissement supplémentaire des interfaces décohérées. L'ampleur de ces phénomènes dépend fortement de la surface de la fissure.



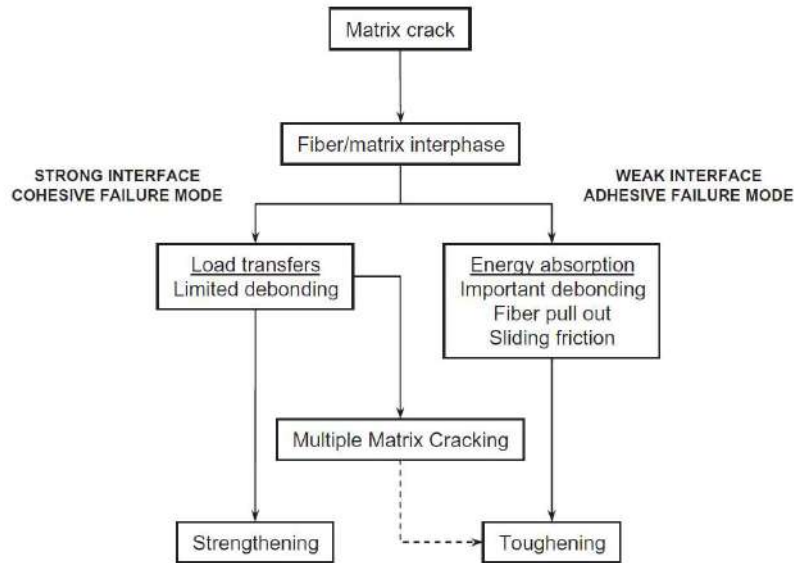
**Figure I.24 Modifications du champ de contraintes à l'interface F/M causées par la déviation d'une fissure matricielle [Chawla 93]**

Ainsi, la longueur de décohésion aux interfaces influe sur la répartition locale des contraintes :

- longueur de décohésion forte : domaines étendus de sur-contraintes dans les fibres et de sous-contraintes dans la matrice,
- longueur de décohésion faible : domaines réduits de sur-contraintes dans les fibres et de sous-contraintes dans la matrice.

Cette répartition a plusieurs implications sur les propriétés mécaniques et la forme des courbes de traction. En présence de longueurs de décohésion importantes, le composite est affaibli à cause de la surcharge locale de la fibre et de l'effet d'entaille engendré, tandis que la dissipation d'énergie associée au glissement est renforcée. A l'inverse, en présence de longueurs de décohésion faibles (**Figure I.25**), le composite peut supporter des contraintes plus élevées puisque la matrice remplit mieux son rôle de répartition de la charge aux fibres. Le volume de matrice soumise à une sollicitation mécanique étant augmenté, la densité de fissure matricielle est elle aussi augmentée. Dans cette configuration, les phénomènes d'absorption d'énergie conduisent à une résistance à la rupture accrue, tandis que la meilleure répartition de la charge par la matrice entraîne de meilleures propriétés à rupture.

Des longueurs de décohésion importantes nuisent donc à la résistance du composite par comparaison avec des longueurs de décohésion plus faibles : la faiblesse de l'interface varie inversement avec la longueur de décohésion. La contrainte de cisaillement interfacial est donc une caractéristique permettant de juger de l'intensité de la liaison interfaciale F/M. Pour privilégier la déviation de fissure, cette contrainte doit être suffisamment faible mais cependant pas trop pour conserver un bon « écrouissage d'endommagement » (i.e. une courbure nettement supérieure à un plateau).



**Figure I.25** Diagramme résumant les mécanismes associés à la résistance du domaine interfacial : interface F/M faible vs interface F/M forte [Chawla 93]

### C. « Les composites à interphase BN - Structure de l'interface F/M »

À l'échelle du composite industriel, la liaison F/M peut être très complexe et variable puisque de nombreux paramètres tels que la composition chimique des composants, la nature cristallographique et chimique des interfaces, l'effet des conditions de traitement, etc. peuvent affecter les propriétés et les performances du composite de manière significative. Par conséquent, en jouant sur la nature physico-chimique de l'interface F/M, on peut faire varier les caractéristiques de l'adhésion interfaciale et obtenir des matériaux présentant une résistance à la propagation de fissure plus ou moins importante.

#### 1. Première génération des fibres SiC : Nicalon

Une approche globale de l'influence de l'épaisseur d'interphase BN sur les propriétés mécaniques a été privilégiée par Prouhet et al. [Prouhet 94].

Cette équipe a élaboré des matériaux composites à préforme tissée 2D SiC/BN/SiC par CVI avec des épaisseurs d'interphase BN allant de 150 nm à 2700 nm, et les a ensuite testés en traction quasi statique à température ambiante.

Les auteurs ont extrait des courbes obtenues les paramètres mécaniques macroscopiques classiques comme le module élastique, le seuil de premier endommagement et la contrainte et déformation à rupture.

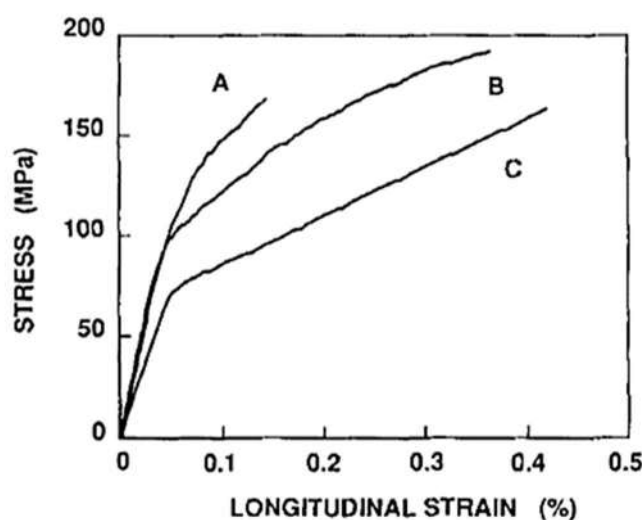
Il s'avère que les variations d'épaisseur de l'interphase de BN affectent les différentes propriétés mécaniques des CMC (Figure I.26, Tableau I.4). Parmi les trois matériaux SiC/BN/SiC testés, celui ayant une épaisseur de BN de 500 nm présente les meilleures propriétés mécaniques. Cependant, des analyses en microscopie électronique en transmission et par spectroscopie des électrons Auger ont révélé la présence d'une double couche de SiO<sub>2</sub>/C à la surface de la fibre. Ceci résulte de la décomposition de la fibre SiC(O) Nicalon pendant l'élaboration, entraînant une interphase de type I avec une simple interface faible entre la fibre et l'interphase BN. Il est donc probable que les propriétés

mécaniques enregistrées résultent de la combinaison de variations d'accommodation des contraintes résiduelles radiales qui modifient les conditions de transfert de charge à l'interface F/M, mais également des effets de la décomposition thermique subie par la fibre Si-C(O).

**Tableau I.4 Propriétés physiques et de traction des composites SiC<sub>f</sub>/BN/SiC mesurées [Prouhet 94]**

Property	Material A	Material B	Material C
BN interphase thickness ( $\mu\text{m}$ )	$0.15 \pm 0.05$	$0.50 \pm 0.07$	$2.70 \pm 0.1$
Apparent density ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$2.74 \pm 0.03$	$2.69 \pm 0.03$	$2.45 \pm 0.02$
Interphase content, $V_i$ (vol%)	$1.7 \pm 0.1$	$5.2 \pm 0.3$	$27.0 \pm 1.5$
Matrix content $V_m$ (vol%)	$55.3 \pm 0.7$	$51.8 \pm 0.5$	$30 \pm 0.3$
Young's modulus, $E_i$ (GPa)			
Measured	$230 \pm 5$	$230 \pm 5$	$140 \pm 10$
Calculated	280	240	135
Poisson's ratio, $\nu_{12}$			
Measured	$0.15 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.02$	$0.13 \pm 0.02$
Calculated	0.14	0.12	0.09
Stress at first damage $\sigma_{1D}$ (MPa)	$65 \pm 5$	$65 \pm 5$	$50 \pm 5$
Stress to rupture, $\sigma_{1R}$ (MPa)	$172 \pm 8$	$187 \pm 5$	$162 \pm 5$
Strain to rupture, $\epsilon_{1R}$ (%)	$0.15 \pm 0.01$	$0.34 \pm 0.05$	$0.42 \pm 0.02$
Range of average pullout length ( $\mu\text{m}$ )	50 – 200	150 – 400	300 – 1000
Matrix crack spacing, $d$ ( $\mu\text{m}$ )	$330 \pm 10^*$	$170 \pm 10^*$	$270 \pm 10^*$

\*Measured inside fiber bundles. \*Measured between fiber bundles.



**Figure I.26 Courbes contrainte-déformation à la température ambiante des composites SiC<sub>f</sub>/BN/SiC: comparaison entre les trois matériaux A, B et C décrits dans Tableau I.6 [Prouhet 94]**

Leparoux et al. [Leparoux 95] ont, quant à eux, travaillé avec cette première génération de fibres SiC-Nicalon pour leurs composites 2D à interphase BN entièrement élaborés par CVI (i.e FULL CVI). Dans cette étude, les auteurs ont utilisé une fibre dont l'état de surface a été modifié par un traitement spécifique effectué par la Société Européenne de Propulsion. Ainsi, la fibre non traitée a une surface irrégulière composée de silice et de carbone libre, tandis que la fibre traitée présente une surface lisse riche en carbone libre. Le test mécanique déterminant était un test de traction monotone dans le sens des fibres réalisé sous air et à température ambiante. Les propriétés mécaniques de ces deux lots de composites sont données dans le **Tableau I.5** :

**Tableau I.5 Propriétés mécaniques de composites 2D-Nicalon/BN/SiC élaborés par CVI avec des fibres traitées et non traitées [Leparoux 95]**

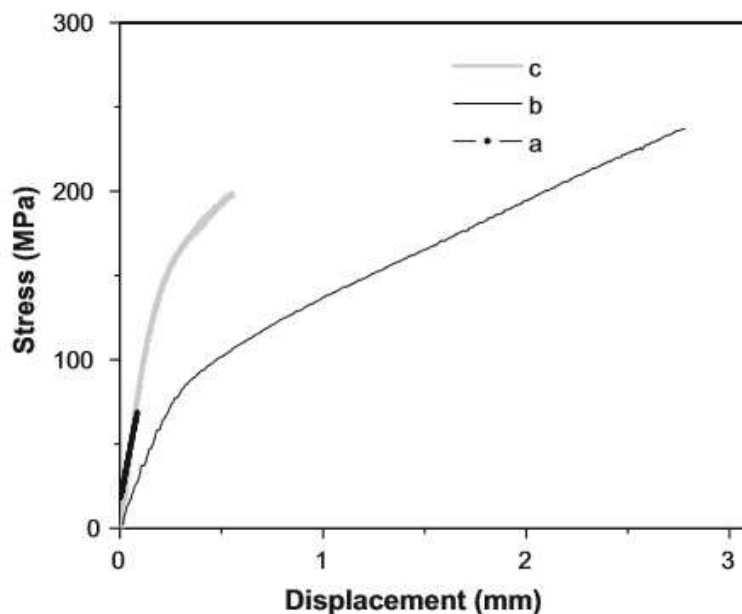
BN thickness	Nicalon™ fibers	Failure properties			density
		$\sigma$ MPa	$\epsilon$ %	E GPa	
0.5 $\mu\text{m}$	untreated	170 {20}	0.3 {0.1}	180 {10}	2.20 {0.07}
	treated	290 {10}	1.1 {0.2}	175 {5}	2.24 {0.04}
0.7 $\mu\text{m}$	treated	300 {30}	1.3 {0.1}	155 {5}	2.13 {0.04}
0.4 $\mu\text{m}$	treated	320 {30}	1.1 {0.1}	205 {5}	2.55 {0.05}
0.2 $\mu\text{m}$	treated	305 {35}	1.0 {0.2}	220 {10}	2.55 {0.05}

Il apparaît que le composite dont les fibres ont subi un traitement particulier présente une augmentation de contrainte et de déformation à rupture. Les auteurs relient cette amélioration des propriétés mécaniques à la présence de la fine couche de carbone libre à la surface de la fibre et, par conséquent, à l'absence de silice et d'irrégularités à cette surface. Ils indiquent également que cette étude ne démontre pas de réel effet de l'épaisseur de l'interphase BN sur les propriétés mécaniques macroscopiques des CMC (excepté pour l'interphase la plus fine). Aucune caractérisation poussée de la composition de surface de fibre n'a été faite post-essai mécanique (i.e. après rupture).

Enfin, une étude réalisée par Udayakumar et al. [Udayakumar 11] traite de l'influence de la cristallinité de l'interphase BN modulée par traitement thermique sur le comportement mécanique d'un composite 2D SiC<sub>f</sub>/BN/SiC<sub>CVI</sub>.

Pour ce faire, les auteurs ont commencé par élaborer une interphase BN de faible cristallinité (température d'élaboration de 850°C) puis ont remis à l'air ambiant pendant 2h les composites afin d'en abaisser la température de cristallisation comme préconisé par Le Gallet et al. [Le Gallet 04]. Suivant les cas, le traitement thermique (5h à 1200°C sous atmosphère argon) a ensuite été appliqué après ou avant l'infiltration de la matrice SiC (respectivement composites B et C, le composite sans traitement est noté A).

Plusieurs essais mécaniques à température ambiante et sous air ont ensuite été réalisés sur ces matériaux, comme le test de push-through ou encore de la traction monotone (Figure I.27), des tests de flexion 3 points classiques et à appuis rapprochés.



**Figure I.27** Courbe typique de contrainte en fonction du déplacement obtenue lors d'essais de traction de composites SiC/SiC: (a) composite A, (b) composite B et (c) composite C [Udayakumar 11]

Les résultats obtenus montrent que les propriétés mécaniques des composites ayant subi un traitement thermique sont améliorées par rapport à un composite non traité. Ce comportement est directement mis en relation avec la qualité de la liaison interfaciale. En effet, ces auteurs supposent que le traitement thermique intermédiaire a affaibli la liaison F/M, et a ainsi facilité l'apparition d'extraction de fibres et autres processus de rupture comme le retrait de fibres et le pontage entre fibres. Cependant, cette étude n'a pas été menée à iso-épaisseur d'interphase, l'origine des différences d'épaisseur n'apparaissant pas clairement et les auteurs n'expliquent pas si ces meilleures propriétés proviennent de la stabilisation de BN vis-à-vis de l'hydrolyse ou bien du meilleur état cristallin en lui-même. De plus, les auteurs mentionnent la présence d'une couche intermédiaire de carbone entre la fibre et l'interphase dans les trois types de composites issue de la décomposition thermique de l'ensimage (alcool polyvinylique) de la fibre, ce qui peut interférer sur les propriétés de l'interphase.

Les études menées sur la première génération de fibres SiC Nicalon mettent en évidence une problématique d'importance pour l'étude de l'influence de la microstructure et de l'épaisseur de l'interphase elle-même sur les propriétés mécaniques macroscopiques des CMC. En effet, pour cette génération, la rugosité et l'instabilité thermique des fibres induisent des interphases de type I qui empêchent d'interpréter convenablement les résultats obtenus. Des améliorations en ce sens ont été apportées grâce à la deuxième génération de fibres SiC Hi-Nicalon.



## 2. *Seconde génération des fibres SiC : Hi-Nicalon*

Le Gallet et al. ont étudié l'influence de l'épaisseur de l'interphase allant cette fois-ci de 200 nm à 500 nm et du degré de cristallisation du BN [Le Gallet 04]. Ce dernier est augmenté grâce à un post-traitement appliqué en présence d'oxygène dans le dépôt de BN (Min3) qui est initialement faiblement cristallisé et quasi isotrope (Min1). Sans oxygène, le post-traitement (Min2) a peu d'effet. Le post-traitement Min3 a bien un effet sur le comportement mécanique à température ambiante : limite d'élasticité augmentée, partie non linéaire à plateau,  $\tau$  diminuée par rapport à Min1 et Min2 (**Tableau I.6**). Toutes les données sont cohérentes avec une interphase plus faible dans le cas de Min3. Cependant, l'analyse des faciès de rupture montre que dans tous les composites testés la décohésion se produit aux interfaces, soit côté fibre (Min1 et Min 2) soit côté matrice (Min3). Dans le premier cas, le comportement d'interphase de type I s'explique par la présence d'une fine couche de silice et/ou d'une meilleure organisation locale des premiers plans de base de BN. Dans le second cas, c'est la formation d'une couche épaisse de silice côté matrice qui est responsable de l'affaiblissement de la liaison. Lorsque l'épaisseur de l'interphase en nitrure de bore est réduite (0,2  $\mu\text{m}$  au lieu de 0,5  $\mu\text{m}$ ), les contraintes de cisaillement interfacial  $\tau$  augmentent. L'explication avancée par Le Gallet et al. est qu'une épaisseur de BN plus importante diminue le transfert de charge interfacial par rapport à une interphase de plus fine épaisseur. Cependant, dans le cas des post-traitements Min2 et Min3, l'atténuation de leurs effets et de la teneur en oxygène peut en être la cause.

**Tableau I.6** Contrainte de cisaillement interfacial  $\tau$  calculée à partir de l'ouverture de la boucle d'hystérésis à l'aide du modèle micromécanique Lamon-Rebillat-Evans des différents types de minicomposites [Le Gallet 04]

	Average BN thickness = 0.5 $\mu\text{m}$			Average BN thickness = 0.2 $\mu\text{m}$		
	Min1	Min2	Min3	Min1	Min2	Min3
$\tau$ (MPa)	85 $\pm$ 37	67 $\pm$ 13	52 $\pm$ 4	220 $\pm$ 56	149 $\pm$ 17	212 $\pm$ 60

Encore une fois, l'instabilité thermique de la fibre Hi-Nicalon ou les effets inattendus lors des traitements (formation de phase(s) parasite(s) aux interfaces) induisent la formation d'interphases de type I ou des décohésions côté matrice. Ces effets involontaires empêchent de conclure convenablement sur l'influence véritable de la microstructure et de l'épaisseur de l'interphase sur les propriétés mécaniques macroscopiques du CMC.

## 3. *Troisième génération des fibres SiC : Hi-Nicalon S*

Morscher et al. ont étudié des composites SiC<sub>f</sub>/BN/SiC-Si élaborés par General Electric Power Systems Composites (Newark, DE) avec des fibres de 3<sup>ème</sup> génération dont la fibre HNS [Morscher 04]. Ces composites ont la particularité de présenter après essais mécaniques une décohésion qui se produit préférentiellement à l'interface entre l'interphase BN et la matrice SiC ("*outside debonding*") contrairement au cas habituel où c'est la surface de la fibre qui est le maillon faible (type I). L'affaiblissement de l'interface a pu être provoqué soit par la présence de carbone produit involontairement à cette

interface extérieure lors de la fabrication, soit à un état de contrainte résiduelle particulier aux composites MI.

Enfin, Chanson, dans sa thèse, a étudié l'influence de la microstructure (cristallinité) d'une interphase BN sur les propriétés mécaniques de composites modèles 1D de type minicomposites<sup>5</sup> SiC<sub>f</sub>/BN/SiC<sub>CVI</sub> élaborés en laboratoire [Chanson 15]. Pour ce faire, deux températures d'élaboration de BN ont été utilisées : 900°C et 1200°C. En effet, à isoépaisseur ( $\approx 250$  nm), des différences de texture et de degré de cristallisation très nettes se sont révélées être visibles entre ces deux interphases de nitrure de bore, un BN déposé à 1200°C étant mieux organisé qu'un BN déposé à 900°C.

Trois types d'essais mécaniques ont été réalisés : l'essai de traction monotone pour extraire des paramètres mécaniques macroscopiques et des essais de traction cyclés et de push-out pour calculer des contraintes de cisaillement interfacial sous air et à température ambiante.

Les résultats des essais de push-out montrent une différence significative d'intensité de liaison F/M : le composite à interphase BN déposé à 900°C a présenté une liaison globale F/M plus forte qu'un composite à interphase BN déposé à 1200°C. La localisation de la décohésion diffère puisque dans le cas d'un BN déposé à 900°C la décohésion a lieu entre la fibre et l'interphase BN (type I), tandis que pour un BN déposé à 1200°C, la décohésion a lieu préférentiellement du côté de la matrice ("*outside debonding*"). Les maillons faibles étant encore une fois situés aux interfaces, il était difficile de conclure sur le rôle exact du degré de cristallisation de l'interphase. Chanson a toutefois réussi à obtenir des déviations dans une interphase BN à gradient de microstructure (type II), mais au prix d'une élaboration complexe et difficilement transposable à des composites industriels.

Cette dernière étude soulève également une interrogation importante concernant le choix du matériau modèle et de l'essai mécanique approprié.

---

<sup>5</sup> Voir note 4 page 24

### III. Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis de mettre en avant les multiples études et progrès réalisés sur les constituants (fibres, interphase et matrice), mais également de présenter les paramètres interfaciaux d'importance pour le comportement mécanique macroscopique d'un composite à matrice céramique.

Les propriétés du CMC dépendent des trois constituants (fibres, matrice et interphase) connectés entre eux, chimiquement ou mécaniquement, par des interfaces : il s'agit du complexe interfacial. Cette région spécifique a donc une grande importance puisqu'elle occupe une très grande surface dans les composites. De nombreux efforts, décrits dans ce chapitre, ont été consacrés à l'optimisation de ce complexe interfacial dans les composites CVI SiC<sub>f</sub>/SiC obtenus par infiltration chimique en phase vapeur (CVI).

En effet, les travaux cités soulignent bien la difficulté de « contrôler » l'intensité d'une liaison interfaciale F/M au travers de micromécanismes d'endommagement, et par conséquent les propriétés mécaniques d'un matériau composite SiC<sub>f</sub>/BN/SiC-Si qui est l'objet de la présente étude. Il est donc évident qu'après avoir sélectionné les fibres et la matrice en fonction de l'application finale du matériau, le domaine de loin le plus important à optimiser est le complexe interfacial agissant sur les micromécanismes consommateurs d'énergie qui contribuent à améliorer la ténacité.

En s'intéressant à l'influence de paramètres de premier ordre que sont l'épaisseur de l'interphase et la cristallinité, les divers auteurs mentionnés ont mis en évidence une difficulté de ce sujet : la corrélation étroite entre les multiples paramètres du complexe interfacial (l'état de surface de la fibre, la composition chimique de la fibre, etc). D'autres paramètres indirects tels que les contraintes résiduelles peuvent également influencer l'intensité de la liaison interfaciale F/M.

L'objectif principal de cette thèse est de comprendre l'influence de la microstructure et de la cristallinité du système interfacial dans un composite SiC<sub>f</sub>/SiC-Si à interphase BN sur les propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux composites. Cependant, la synthèse bibliographique a aussi mis en lumière la complexité du choix du test mécanique et du matériau modèle à utiliser pour caractériser au mieux le complexe interfacial. Suite à ces constats, deux volets principaux ont été définis :

- première partie : Mise en place d'une méthodologie pour caractériser, comparer et classer les différents systèmes interfaciaux sur matériaux modèles,
- deuxième partie : Evaluation de l'impact d'une variation de cristallinité et d'épaisseur du système interfacial sur le comportement mécanique macroscopique d'un composite CMC SiC<sub>f</sub>/BN/SiC-Si.

La première partie est l'objet du prochain chapitre.





## Chapitre II. Stratégie expérimentale

La synthèse bibliographique menée au chapitre précédent a montré l'importance du type de sollicitation mécanique pour exacerber au mieux le rôle du complexe interfacial. L'importance du choix de l'échelle d'étude d'un matériau modèle (i.e. réalisable dans un laboratoire de recherche dans un temps raisonnable) représentatif du CMC massif industriel est également apparue. Ce point n'a été qu'effleuré dans le Chapitre I, il est détaillé ici.

La première partie de cette thèse présentée dans ce chapitre doit permettre de :

- trouver un matériau modèle adapté,
- trouver au moins un essai discriminant pour caractériser le comportement du complexe interfacial,
- trouver au moins un essai permettant de relier les propriétés du complexe interfacial au comportement mécanique des matériaux en diminuant si possible la dispersion de mesure entre éprouvettes d'une même configuration.

Un objectif sous-jacent de cette première partie est donc de trouver une ou des caractéristiques permettant de qualifier la liaison interfaciale F/M.

Ce chapitre a de ce fait pour but d'expliquer la logique derrière la stratégie expérimentale mise en œuvre pour la caractérisation mécanique des matériaux modèles. Pour cela, plusieurs essais mécaniques, mais aussi plusieurs variantes de matériaux et éprouvettes, sont testés afin de sélectionner les couples matériaux/essais répondant le mieux aux problématiques.

## I.Choix du matériau modèle

### A. Problématique

#### 1. Définition du matériau modèle

Un composite modèle se définit par rapport à plusieurs critères [Naslain 99] :

- rapidité et simplicité d'élaboration à l'échelle du laboratoire,
- reproductibilité des matériaux élaborés,
- gradient d'épaisseur minime au sein du matériau,
- représentativité du comportement par rapport au composite massif,
- adaptabilité aux procédés d'élaboration.

Selon les échelles retenues, les matériaux modèles se rapprochent plus ou moins du matériau industriel cible. Jusqu'ici, les matériaux modèles les plus couramment employés pour les CMC étaient les micro- et les mini- composites, respectivement à l'échelle de la fibre et du fil.

#### a. Le microcomposite

Le microcomposite représente la cellule la plus élémentaire d'un composite à fibre longue (et donc d'un CMC) puisqu'il n'est constitué que d'une fibre, d'une interphase et d'une matrice (**Figure II.1**). La mise en œuvre par voie gazeuse de ce matériau est facile, rapide et peu coûteuse [Naslain 99].



**Figure II.1** Schéma représentatif d'un microcomposite [Jacques 00]

Cette échelle de CMC est souvent employée pour l'étude d'une nouvelle matrice ou interphase puisqu'elle permet, en connaissant les propriétés de la fibre et en utilisant des modèles micromécaniques pertinents, de déterminer les propriétés physiques et mécaniques du constituant nouvellement employé (module d'élasticité, coefficient de dilatation, etc.). Ce composite unidirectionnel se prête donc à une modélisation simple du comportement mécanique élémentaire sans pour autant être représentatif du CMC final.

#### b. Le minicomposite

Le minicomposite est le composite modèle unidirectionnel le plus couramment utilisé en laboratoire. Il s'agit d'un ensemble de plusieurs fibres continues et rectilignes revêtues d'une interphase et de la matrice, soit donc un composite unidirectionnel (**Figure II.2**).

La mise en œuvre de ce matériau est également relativement facile, rapide et peu coûteuse. Cette échelle de matériaux, pour un CMC, tient compte de certaines problématiques d'infiltration des gaz pendant l'élaboration par CVI, de la porosité résiduelle intra-fil et de l'effet statistique de la rupture des fibres. Néanmoins, en raison de sa définition, le taux de porosité est inférieur à celui des pièces industrielles, puisqu'il ne prend pas en compte la porosité inter-fil.

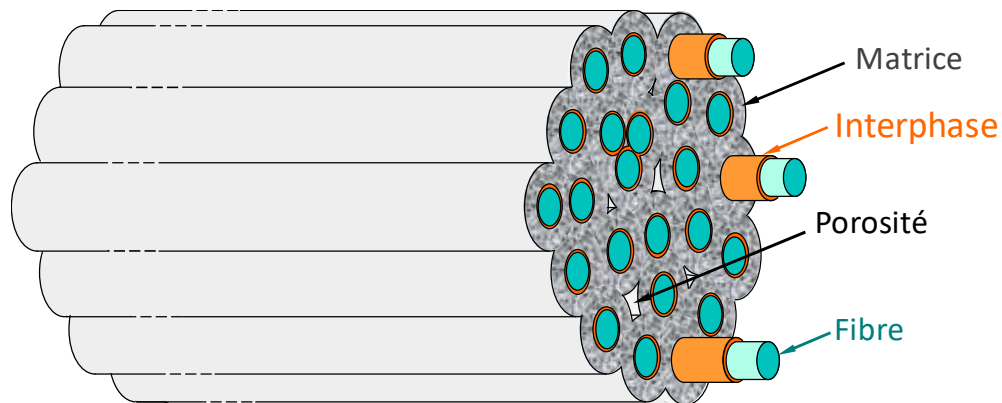


Figure II.2 Schéma représentatif d'un minicomposite [Jacques 00]

Par comparaison avec le microcomposite, le minicomposite se rapproche plus d'un matériau industriel par le fait qu'il s'agit d'un fil infiltré, donc d'un mésoconstituant du composite final. De plus, les différentes modélisations du comportement mécanique du minicomposite existant dans la littérature, plutôt qualitatives à défaut d'être quantitatives, aident à la compréhension du comportement mécanique du composite final [Morscher 99; Rapaud 04; Almansour 15]. Cependant, tout comme le microcomposite, le minicomposite ne rend pas compte de phénomènes macroscopiques inévitablement présents dans les composites industriels tels que l'inhomogénéité de l'interphase et de la matrice, les macropores inter-fils, les interactions et le désalignement entre fils ou encore l'ondulation des fils présente dans les architectures à fibres tissées [Naslain 99]. De plus, les micro- et mini-composites peuvent difficilement être élaborés selon les nouveaux procédés mis au point (MI et slurry cast).

Les micro- et les mini-composites présentent l'avantage de la facilité et de la rapidité d'élaboration puisqu'il est possible d'obtenir des matériaux composites complètement densifiés par dépôt chimique en phase vapeur en four de laboratoire en moins d'une journée.

L'utilisation de nouveaux matériaux modèles, fabriqués à partir de préformes tissées relativement simples comme la monostrate (i.e. constituée d'un seul pli) ou la multistrata (constituée de plusieurs plis) semble être plus pertinente. En effet, les deux types de matériaux obtenus se rapprochent du matériau industriel en prenant en compte les caractéristiques citées ci-dessus tout en alliant une relative simplicité et rapidité d'élaboration indispensables à l'échelle du laboratoire de recherche. De plus comme pour



les CMC massifs, leur matrice devrait pouvoir être élaborée par les nouvelles voies alternatives comme les voies MI/RMI (Melt Infiltration / Reactive Melt Infiltration).

Plus précisément, dans le cadre de cette thèse les deux préformes envisagées sont : une toile 2D Hi-Nicalon-S (satin de 8) et une interliée 5 plis Hi-Nicalon-S. Après dépôt de l'interphase et infiltration de la matrice, ces deux préformes donneront des composites modèles appelés de façon abrégée respectivement « monostrate » et « multistrate » dans la suite de ce manuscrit. Comparées entre eux, chacun de ces matériaux présente des avantages et inconvénients (**Tableau II.1**).

**Tableau II.1 Avantages et inconvénients des deux matériaux modèles pressentis dans cette thèse**

CMC modèle	Avantages	Inconvénients
Monostrate	<p>Pas de problème d'infiltration de BN aux hautes températures</p> <p>Moins long à élaborer</p>	<p>Possible non compatible avec les procédés MI et RMI</p> <p>Moins représentatif d'un matériau composite massif (pas d'endommagement inter-strates)</p>
Multistrate	<p>Plus représentatif d'un matériau composite massif</p> <p>Compatible avec les procédés MI et RMI</p>	<p>Problème d'infiltration de BN aux hautes températures</p> <p>Plus long à élaborer</p>

Avant de choisir la stratégie mécanique à mettre en place pour caractériser au mieux les complexes interfaciaux, il est important de choisir le matériau d'étude le plus approprié (i.e. permettant un compromis) vis-à-vis de l'infiltration (gradient d'épaisseur minimale), du temps d'élaboration et de la représentativité par rapport aux composites massifs.

## **2. Élaboration par voie gazeuse : CVI**

L'élaboration de l'interphase et de la matrice SiC des composites de cette thèse est effectuée en deux étapes consécutives. Ainsi, tout de suite après l'élaboration de l'interphase BN par voie gazeuse, une première couche de SiC, appelée SiC<sub>conso</sub>, est déposée par la même voie pour consolider le matériau. Cette couche protège également l'interphase BN d'éventuelles dégradations de type hydrolyse corrosion ou chocs physiques.

Cependant, au vu du caractère très corrosif du silicium liquide et de la fine épaisseur de la première couche de SiC<sub>conso</sub> (entre 2 et 3  $\mu\text{m}$ ), une deuxième couche appelée SiC<sub>mini</sub>, plus épaisse, est déposée par-dessus la première pour mieux protéger l'interphase et les fibres [Berdoyes 18]. Les deux couches de matrices, SiC<sub>conso</sub> (élaborée dans le réacteur BN<sub>batch</sub>) et

SiC<sub>mini</sub> (élaborée dans le réacteur CVI  $\phi_{120}$ ) sont déposées au LCTS par voie gazeuse avec les mêmes gaz précurseurs, mais dans deux réacteurs CVI différents.

Les deux réacteurs BN<sub>batch</sub> et CVI  $\phi_{120}$  sont identiques sur le principe (réacteurs à parois chaudes) et se composent des trois mêmes parties, i.e. l'alimentation en gaz en amont du réacteur, la zone réactive chaude, et celle d'évacuation/traitement des gaz en sortie de réacteur.

Dans cette configuration, les parois internes et le substrat poreux sont portés simultanément à haute température. Cela permet d'obtenir des phases gazeuses plus homogènes, mais le dépôt se fait à la fois sur le substrat et les parois du réacteur. La consommation des gaz réactifs est de ce fait augmentée. Ces réacteurs peuvent être vus comme des enceintes ouvertes à leurs deux extrémités dans lesquelles un flux gazeux contenant le ou les gaz réactifs est entraîné par un gaz vecteur dans la zone chaude des fours, zone de dépôt.

Le chauffage se fait par induction : un suscepteur (cylindre creux) en graphite est chauffé par induction via un solénoïde parcouru par un courant électrique haute fréquence. Le solénoïde entoure le suscepteur où se crée un champ électromagnétique variable de même fréquence. Les courants induits dans le suscepteur permettent son chauffage par effet Joule. La zone chaude du réacteur se situe à l'intérieur du suscepteur. Le courant haute fréquence quant à lui est généré par un générateur électrique Celes®. Le contrôle et l'asservissement de la température à l'intérieur du réacteur se font respectivement par l'utilisation d'un thermocouple coincé entre le tube en graphite et l'isolant qui l'entoure ainsi qu'avec un régulateur Eurotherm®.

La partie amont du réacteur est constituée d'un ensemble de vannes manuelles et pneumatiques et de débitmètres massiques (Brooks Instrument®) permettant l'introduction des gaz de manière contrôlée.

La partie traitement des gaz est composée d'une pompe à palette (Adixen®) permettant d'établir un vide jusqu'à  $10^{-3}$  mbar ainsi que de pièges cryogéniques en acier inoxydable refroidis à l'azote liquide pour protéger la pompe en piégeant des produits de réactions et les gaz n'ayant pas réagi.

Le réacteur BN<sub>batch</sub> en lui-même est constitué (**Figure II.3**) :

- d'une double enceinte contenant de l'azote ( $\approx 100$  mbar) pour éviter les arcs électriques au niveau de l'inducteur et confiner les gaz explosifs en cas de rupture du tube en graphite (mentionné ci-après),
- d'un tube en graphite vertical de diamètre interne 40 mm servant à la fois de suscepteur et de parois chaudes de réacteur,
- d'un système de refroidissement par circulation d'eau en périphérie de la double enceinte du réacteur,

- d'une vanne motorisée couplée à un capteur de pression (MKS Instruments®) en sortie de réacteur pour réguler la pression totale dans la zone réactionnelle.

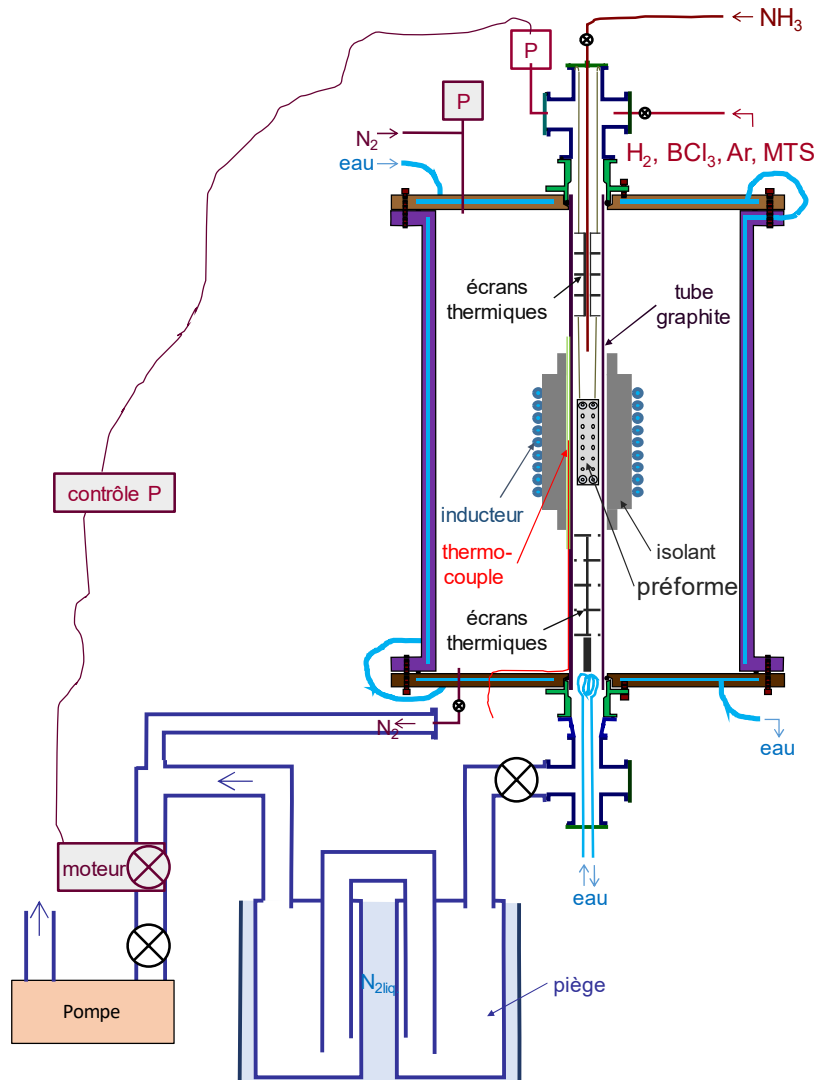


Figure II.3 Schéma du réacteur CVD pour interphase BN et  $SiC_{conso}$ .

Les dimensions du tube en graphite du réacteur  $BN_{batch}$  et de la zone chaude (5 cm de hauteur<sup>6</sup>, soit  $63cm^3$ ) ne permettent d'élaborer qu'un seul matériau par jour, qu'il soit monostrate ou multistrate.

La seule différence entre le réacteur  $BN_{batch}$  et le réacteur CVI  $\phi_{120}$  réside dans la paroi interne du réacteur : dans le réacteur  $BN_{batch}$  le suscepteur en graphite constitue lui-même la paroi tandis que dans le réacteur CVI  $\phi_{120}$  la paroi est un tube en silice de 12 cm de diamètre chauffé en partie centrale par le suscepteur en graphite qui l'entoure [Verdon 14]. Le volume de la zone chaude générée dans le deuxième réacteur est de  $1131cm^3$  (soit

<sup>6</sup> La hauteur de zone chaude est déterminée suite à un profil thermique. Elle correspond à la température maximale atteinte plus ou moins  $5^\circ C$ .

10 cm de hauteur et 6 cm de rayon). La plus grande taille du réacteur CVI  $\phi_{120}$  permet de ce fait de densifier quatre matériaux en un seul cycle.

### 3. Infiltration

#### a. Contraintes techniques

Pour établir des comparaisons cohérentes entre deux microstructures différentes, il est largement préférable de se placer à isoépaisseur d'interphase sur l'ensemble de la préforme fibreuse (gradient d'épaisseur le plus faible possible).

Or, alors que la température d'élaboration de l'interphase a été identifiée comme un moyen permettant de modifier la cristallinité [Le Gallet 04], certains auteurs [Leparoux 99; Suzuki 03; Nyutu 06] ont montré que l'augmentation de cette température diminue fortement l'infiltration des précurseurs gazeux au sein de la préforme fibreuse. De ce fait, un gradient d'épaisseur d'interphase BN entre l'intérieur et l'extérieur de la préforme a été systématiquement constaté. Une infiltration correcte d'une interphase BN dans une préforme de fibres tissées n'est pas rapportée dans la littérature pour des températures excédant 1000 °C. Ainsi même dans le cas d'un simple fil, l'infiltration de BN est difficile lorsque la température extrêmement élevée de 1580°C est utilisée [Suzuki 03].

Un autre paramètre influant l'infiltration des gaz est la présence de part et d'autre de la préforme de deux plaques de conformateur. Cet outillage en graphite est indispensable pour calibrer l'épaisseur globale de la préforme, garantir la planéité de l'échantillon et un taux volumique de fibres pertinent tout en maintenant dans la bonne position la préforme fibreuse en milieu de zone chaude du réacteur. Ceux utilisés dans cette thèse sont montrés ci-après (Figure II.4) :

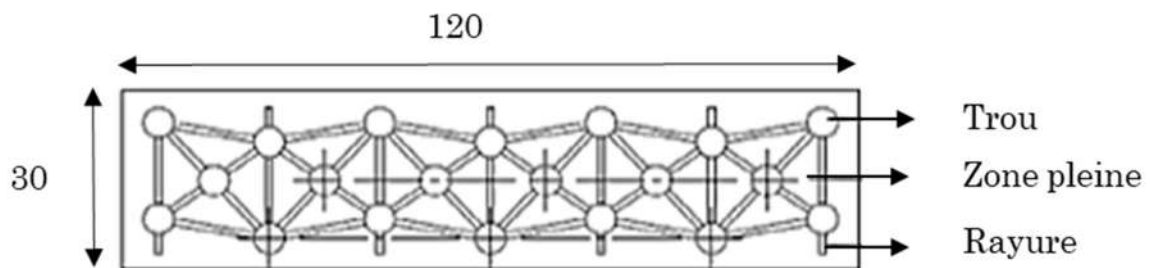


Figure II.4 Plan d'une plaque d'un conformateur en carbone employé avec les monostrates dans cette thèse (dimensions en mm)

Les trous et rainures usinés dans l'outillage en graphite doivent permettre une meilleure répartition des gaz dans l'ensemble de la préforme fibreuse. Par conséquent, deux inconvénients ne peuvent être évités :

- au droit d'un trou et/ou proche d'une rainure, le dépôt est favorisé,
- en zone pleine, c'est-à-dire éloignée à la fois d'un trou et d'une rainure, le dépôt est ralenti par une longueur de diffusion des gaz augmentée.

Par ailleurs, la monostrate est pincée entre les deux plaques du conformateur vissées entre elles : ceci implique que les torons sont plus ou moins écrasés, ce qui modifie ainsi l'accessibilité des gaz en cœur de toron.

Ces conformateurs ont été employés uniquement lors du dépôt de l'interphase BN et du SiC<sub>conso</sub> dans le four BN<sub>batch</sub>. En effet, lors du dépôt du SiC<sub>mini</sub> dans le four CVI $\phi$ <sub>120</sub>, les préformes sont déjà consolidées et ne sont maintenues en position verticale que par le haut et le bas, permettant ainsi une meilleure accessibilité des gaz sur l'ensemble de la préforme.

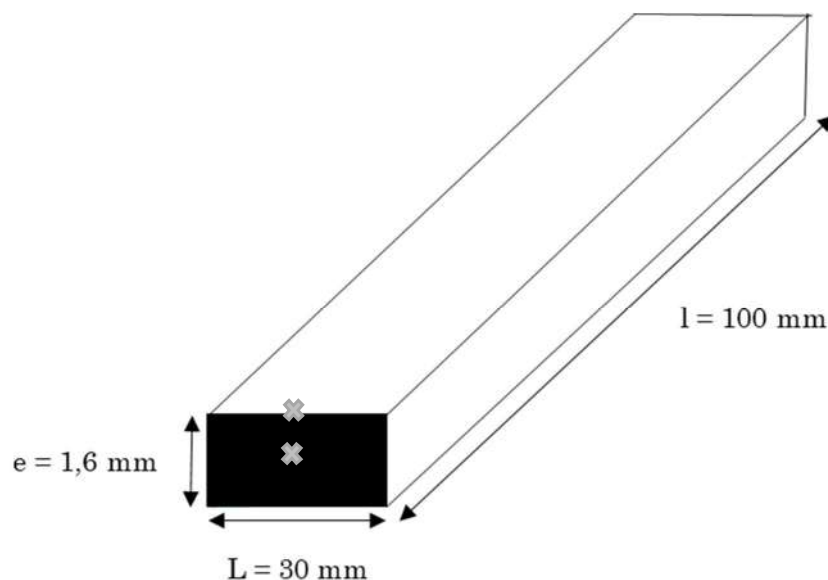
#### b. Mesure des gradients d'épaisseur

Afin d'être comparables, les essais d'infiltration ont été réalisés sur des préformes, monostrate et multistrate, de même taille : 30 mm de large sur 100 mm de long. Bien évidemment, l'épaisseur des préformes diffère :  $\approx 0,5$  mm d'épaisseur pour la monostrate (1 pli) et  $\approx 1,6$  mm pour la multistrate (5 plis).

La multistrate ayant plusieurs plis, l'homogénéité des dépôts peut être évaluée par le rapport des épaisseurs d'interphase BN en bord et en cœur de préforme (mesurées à chaque fois en bord de fil) (**Figure II.5**) selon l'**Équation II.1** :

**Équation II.1** Définition du gradient d'épaisseur au sein d'une multistrate

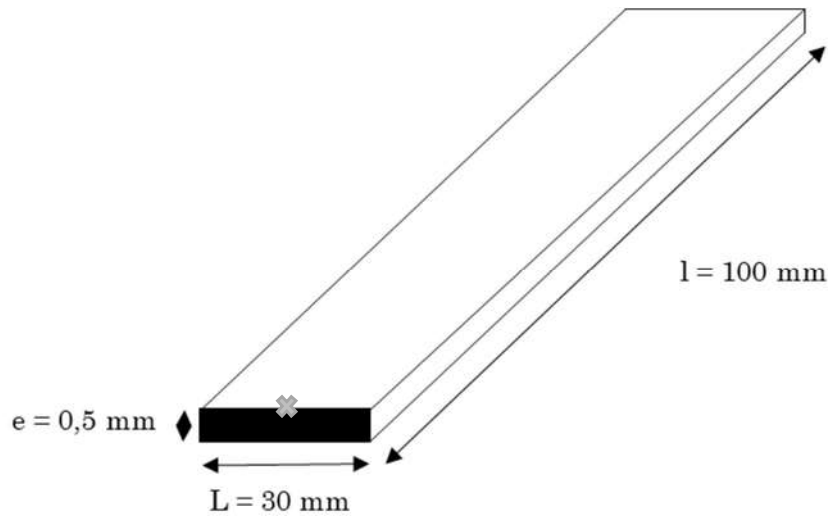
$$\text{Gradient} = \frac{e_{\text{phase bord de préforme}} (\mu\text{m})}{e_{\text{phase coeur de préforme}} (\mu\text{m})}$$



**Figure II.5** Représentation schématique d'une multistrate en section. La croix représente un point de mesure des épaisseurs de dépôt.

La monostrate étant constituée d'un seul pli, la mesure d'un gradient dans l'épaisseur de la préforme n'a donc pas de sens physique. Il a de ce fait été décidé de mesurer uniquement

l'épaisseur en bord de fil, bord de préforme pour évaluer les cinétiques de dépôt sur les monostrates (**Figure II.6**).



**Figure II.6** Représentation schématique d'une monostrate en section. La croix représente le point de mesure de l'épaisseur de dépôt.

## B. La multistrates

La principale interrogation concernant la multistrates porte sur l'infiltration des gaz à haute température.

### 1. *Élaboration de BN basse température (900°C)*

Comme mentionné précédemment, la préforme multistrates de  $30 \times 100 \text{ mm}^2$  est installée dans des conformateurs en graphique, puis insérée dans la zone chaude du réacteur  $\text{BN}_{\text{batch}}$ . Le cycle thermique appliqué au cours des infiltrations est le suivant (**Figure II.7**) :

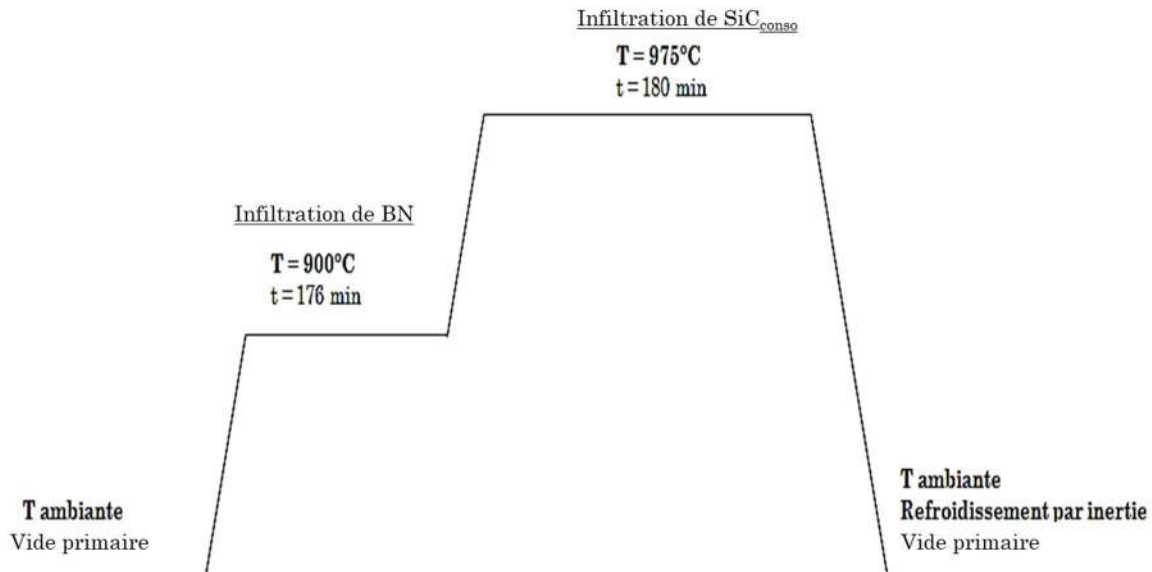


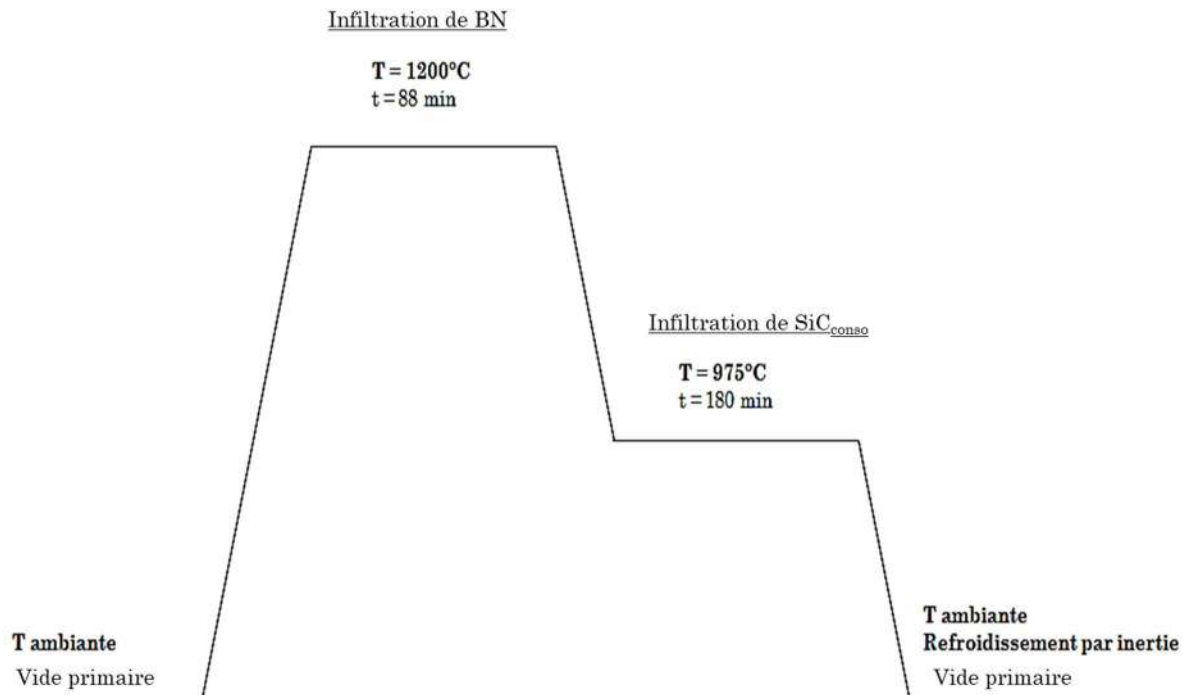
Figure II.7 Cycle thermique au cours d'une infiltration de BN basse température et de SiC<sub>conso</sub> pour multistraté

Suivant ce cycle, l'interphase et une première couche de SiC<sub>conso</sub> sont infiltrées dans l'ensemble de la préforme fibreuse. Deux cinétiques de dépôts en bord de fil, bord de préforme sur multistraté ont été définies : la première est d'environ 3 nm.min<sup>-1</sup> pour l'interphase BN tandis que la seconde est d'environ 4 nm.min<sup>-1</sup> pour le SiC<sub>conso</sub>. Dans ces conditions, l'élaboration de l'interphase sur multistraté peut se faire en une seule journée.

Les gradients d'épaisseur calculés pour l'interphase BN et le SiC<sub>conso</sub> sont respectivement de 2,5 et de 1,6. Ces valeurs signifient que bien que les dépôts soient infiltrant, il existe tout de même une différence d'épaisseur entre l'extérieur et l'intérieur de la préforme multistraté (très nette en ce qui concerne le BN).

## 2. *Élaboration de BN haute température (1200°C)*

Pour le BN haute température et le SiC<sub>conso</sub>, le cycle thermique appliqué au cours des infiltrations est le suivant (Figure II.8) :



**Figure II.8 Cycle thermique au cours d'une infiltration de BN haute température et de  $\text{SiC}_{\text{conso}}$  pour multistraté**

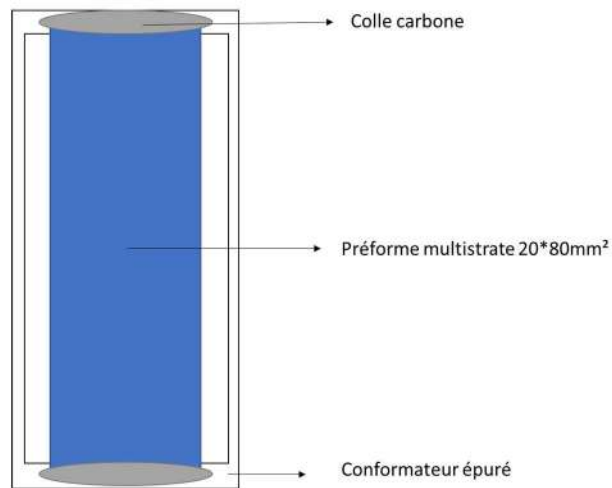
Un premier essai de dépôt a été réalisé dans les conditions classiques d'une multistraté de  $30 \times 100 \text{ mm}^2$  installée dans des conformateurs en graphique puis insérée dans la zone chaude du réacteur  $\text{BN}_{\text{batch}}$ . Dans ces conditions, l'interphase déposée s'est avérée ne pas être observable (problème de limite de résolution du microscope à balayage électronique). Ce manque de dépôt peut être dû à un appauvrissement important de la phase gazeuse dès l'entrée de la zone chaude.

Toujours dans le but de réaliser un dépôt suffisamment infiltrant en une seule journée, un deuxième essai a été fait sur une préforme multistraté plus petite de  $20 \times 10 \text{ mm}^2$  non maintenue dans les conformateurs<sup>7</sup>. Cette fois, les dépôts d'interphase BN et de  $\text{SiC}_{\text{conso}}$  se sont révélés être bien présents. Cependant, l'utilisation de conformateurs étant indispensable, cette configuration de dépôt n'est donc pas envisageable dans le cadre de la thèse.

Un troisième essai de dépôt de BN a été réalisé sur une préforme de taille intermédiaire par rapport aux deux précédentes ( $20 \times 80 \text{ mm}^2$ ) collée sur un cadre comme le montre le schéma ci-après (Figure II.9) :

<sup>7</sup> La multistraté est suspendue dans le réacteur par une tresse carbone attachée au bouclier thermique situé à l'entrée du réacteur.





**Figure II.9 Schéma représentatif du montage d'une multistrature collée sur un cadre en carbone graphite**

Les deux cinétiques de dépôts en bord de fil, bord de préforme sur multistrature dans ces conditions ont été définies, soit environ  $4 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour l'interphase BN et environ  $11 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le  $\text{SiC}_{\text{conso}}$ . Ainsi, l'élaboration de l'interphase et de la couche protectrice peut se faire en une seule journée.

Dans cette configuration les dépôts d'interphase BN et de  $\text{SiC}_{\text{conso}}$  sont bien présents en bord de fil et à cœur de préforme avec un gradient de 2,6 pour le BN et de 1,8 pour le  $\text{SiC}_{\text{conso}}$ . Comme pour le BN basse température, bien que les dépôts soient infiltrants, il existe tout de même une nette différence d'épaisseur entre l'extérieur et l'intérieur de la préforme multistrature (plus que dans le cas précédent).

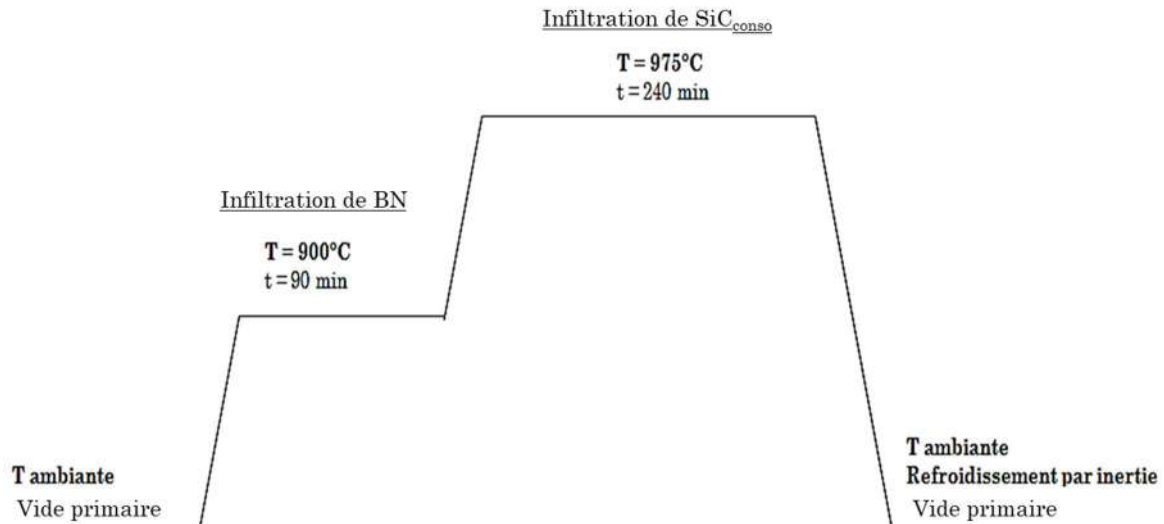
Un moyen possible pour diminuer le gradient d'épaisseur serait d'enrichir le mélange gazeux initial en gaz précurseurs pour un même débit total de gaz. Cependant, les débits de gaz précurseurs employés dans les points de fonctionnement utilisés dans cette thèse se situent déjà dans la gamme haute des débitmètres. Il n'est donc pas possible de jouer sur les débits pour tenter de diminuer les éventuels gradients d'épaisseur.

## **C. La monostrate**

### **1. Élaboration de BN basse température (900°C)**

La monostrate tissée de dimensions  $30 \times 100 \text{ mm}^2$ , pincée entre deux conformateurs en graphite, est insérée dans le réacteur. Le cycle thermique (**Figure II.10**) appliqué pour élaborer l'interphase BN basse température et le  $\text{SiC}_{\text{conso}}$  sur monostrate est semblable à celui appliqué à la multistrature, seules les durées changent.

Les cinétiques de dépôts sont respectivement d'environ  $5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $7 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le BN et de  $\text{SiC}_{\text{conso}}$ . Dans ces conditions, l'élaboration de l'interphase et de la couche protectrice sur monostrate peut se faire en une seule journée.



**Figure II.10** Cycle thermique au cours d'une infiltration de BN basse température et de SiC<sub>conso</sub> pour monostrate

## 2. *Élaboration de BN haute température (1200°C)*

La monostrate tissée de dimensions 30\*100 mm<sup>2</sup>, pincée entre deux conformateurs en graphite, est insérée dans le réacteur. Le cycle thermique appliqué (**Figure II.11**) pour élaborer l'interphase BN haute température et le SiC<sub>conso</sub> sur monostrate est semblable à celui appliqué à la multistrature, seules, encore une fois, les durées changent.

La cinétique de dépôt pour le BN est d'environ 12 nm.min<sup>-1</sup>. Les conditions de dépôt de SiC<sub>conso</sub> étant les mêmes que celles utilisées pour le BN basse température, la cinétique de dépôt est identique (environ 7 nm.min<sup>-1</sup>). Dans ces conditions, l'élaboration de l'interphase sur monostrate peut se faire en une seule journée.

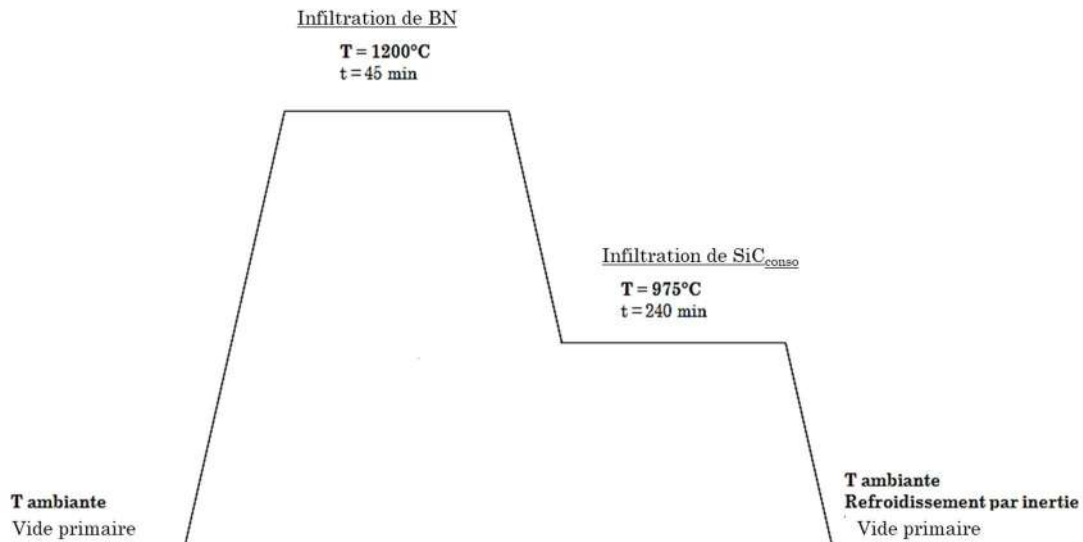


Figure II.11 Cycle thermique au cours d'une infiltration de BN haute température et de SiC<sub>conso</sub> pour monostrate

### 3. Procédés complémentaires à la voie gazeuse

Dans le cadre de cette thèse, trois possibilités de densification complémentaires sont envisageables :

- Matrice SiC<sub>CVI</sub> totale (procédé dit « FULL CVI »),
- Matrice Si (procédé MI, partiel : infiltration de silicium liquide),
- Matrice Slurry cast – MI (infiltration de poudre SiC et silicium liquide).

Chacune de ces matrices a ses points forts et faibles à l'échelle du laboratoire qui sont résumés dans le **Tableau II.2**.

**Tableau II.2 Avantages et inconvénients des trois méthodes de densification envisagées pour le matériau modèle monostrate**

	Points forts	Points faibles
Matrice SiC <sub>CVI</sub>	Représentatif de matériaux CMC industriels Connaissance du comportement du CMC correspondant sur monostrate Connaissance en élaboration	Élaboration longue sur monostrate Forte dépendance au matériel (réacteur, pompe, vanne, ...) Mise au point procédé faible sur monostrate Forte porosité résiduelle sur monostrate
Matrice Slurry cast – MI	Représentatif du matériau CMC industriel A600 Connaissance du comportement du CMC correspondant sur monostrate Connaissance en élaboration Faible porosité résiduelle	Élaboration longue sur monostrate Forte dépendance au matériel (réacteur, pompe, vanne, ...) Mise au point procédé importante sur monostrate
Matrice Si	Faible porosité résiduelle Élaboration rapide sur monostrate	Forte dépendance au matériel (réacteur, pompe, vanne, ...) Mise au point procédé sur monostrate Peu de connaissance du comportement du CMC correspondant sur monostrate Peu de connaissance en élaboration sur monostrate Moins représentatif du matériau CMC industriel A600

a. Matrice SiC<sub>CVI</sub> totale (procédé dit « FULL CVI »)

Pour rappel, une matrice SiC<sub>CVI</sub> totale consiste en une matrice entièrement élaborée par voie gazeuse (CVI). Cette matrice doit être réalisée en plusieurs étapes. La première, commune à tous les matériaux, consiste au dépôt du SiC<sub>conso</sub> dans le réacteur BN<sub>batch</sub> au

LCTS juste après celui de l'interphase BN. La seconde étape, répétée N fois jusqu'à obtenir un taux volumique de fibres approprié, consiste au dépôt du reste de la matrice SiC.

Deux possibilités s'offrent alors : élaborer la matrice SiC entièrement au LCTS dans le réacteur CVI $\phi_{120}$ , ou élaborer la matrice chez le partenaire industriel du LCTS, Safran Ceramics (SCe). La première possibilité est la plus chronophage, et nécessite une mise au point du procédé.

La taille du réacteur CVI $\phi_{120}$  permet de densifier simultanément quatre préformes. Néanmoins, cela nécessite une mise au point importante puisque le fait d'introduire plusieurs préformes modifie à la fois le passage et la consommation en gaz précurseurs. Il faut également s'assurer que toutes les préformes sont exposées de la même manière au mélange gazeux afin d'obtenir un dépôt de matrice le plus homogène possible sur l'ensemble de la zone chaude du réacteur, et donc de la longueur de la monostrate. Cette manière de faire a cependant l'avantage de permettre un suivi et un ajustement adéquat de la densification et donc du taux volumique de fibres.

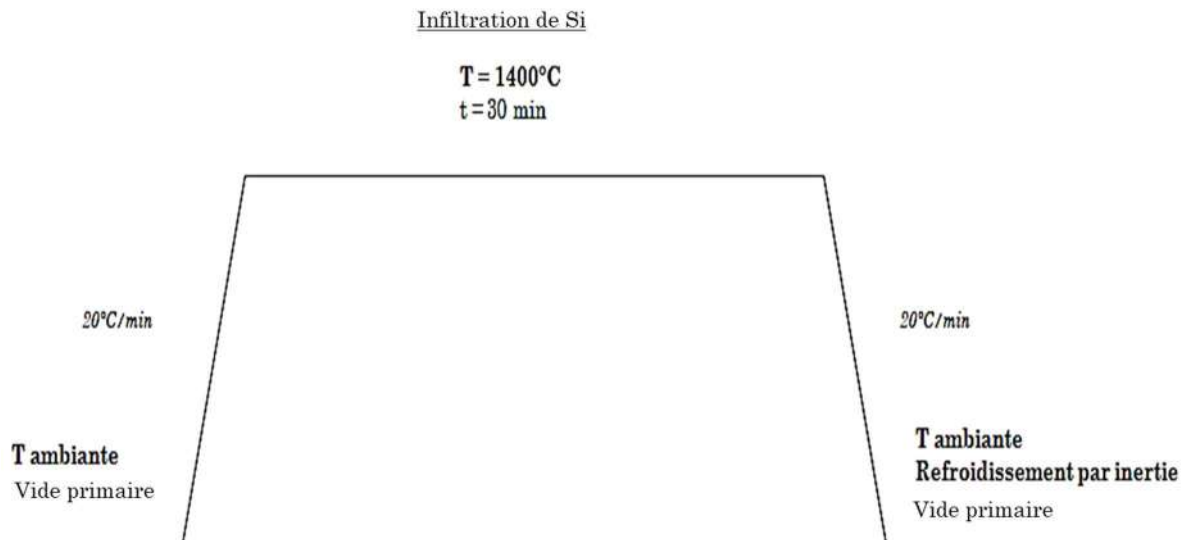
Dans le cas d'une densification réalisée par SCe, les monostrates seraient positionnées en « passager » pendant un cycle de densification dédié à d'autres pièces CMC industrielles. Cette procédure, plus rapide que la précédente, ne permet cependant pas de suivre et d'ajuster de manière aussi précise le taux volumique de fibres.

D'une manière ou d'une autre, la densification des monostrates entièrement par voie gazeuse est donc réalisable.

#### b. Matrice Si (procédé MI, partiel)

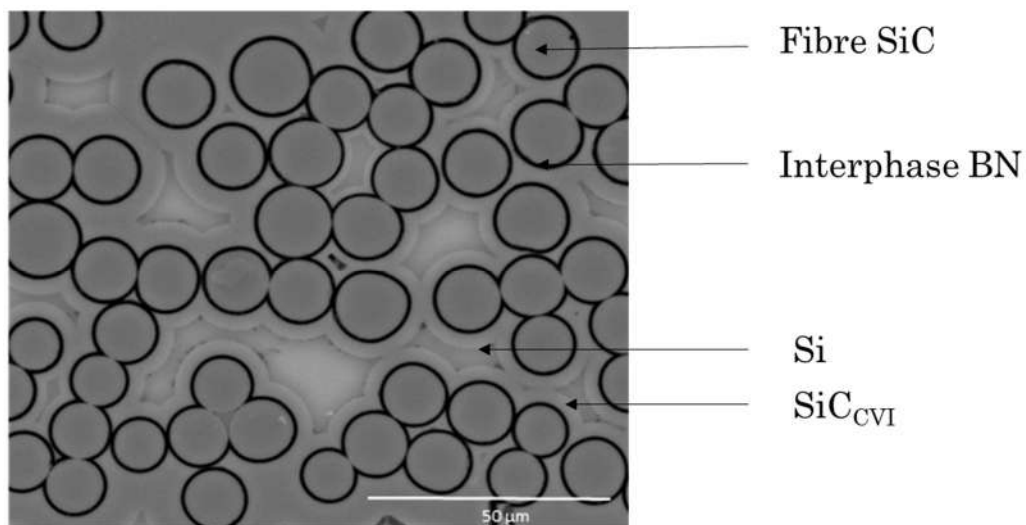
Si, pour les multistrates fines, l'utilisation du procédé MI ne pose pas de problème à priori, il n'en est pas de même pour les monostrates. L'une des interrogations concernant ces monostrates porte sur la faisabilité de réaliser des éprouvettes mécaniques par procédé MI, notamment sur le fait d'élaborer des éprouvettes saines, sans attaque de fibres trop importante.

Pour valider ce point, une monostrate a été densifiée par du silicium selon le procédé MI. Le cycle thermique ayant été appliqué (**Figure II.12**) est le suivant :



**Figure II.12 Cycle thermique de l'infiltration au silicium liquide**

Des observations MEB ont été faites afin de vérifier l'endommagement des constituants (fibres, interphase et SiC<sub>conso</sub>) après densification. La micrographie présentée en **Figure II.13** montre que, même si de légères attaques de fibres à certains endroits sont visibles, les fibres et l'interphase BN ne sont globalement pas endommagées, la matrice correspondant donc à une association de SiC et de Si.



**Figure II.13 Micrographie du composite SiC/BN/SiC-Si en section**

Il a donc été montré que le procédé d'infiltration de silicium liquide est réalisable sur monostrate. De plus, la montée capillaire du silicium se faisant dans un réacteur SCe de grande taille, il est possible d'infiltrer tous les matériaux en une seule et unique fois. Cette étape n'est donc pas chronophage.

### c. Matrice Slurry cast – MI

Le procédé complet, i.e. comprenant le slurry cast, nécessite une mise au point du procédé d'élaboration sur monostrate plus importante. En effet, la très fine épaisseur du tissu rend l'introduction et le maintien de la poudre SiC dans l'embuvage de la préforme difficile : il

faut optimiser les caractéristiques de la barbotine employée. De plus, une fois introduite, la poudre SiC réagit fortement avec le silicium liquide infiltré, entraînant de nombreux dommages aux monostrates dont des attaques de fibres : il faut une fois encore optimiser le cycle thermique de l'infiltration au Si alors que le temps d'exposition est déjà très court (30 min).

Pour tenter de remédier à ces problèmes un stage a été réalisé. Cependant, il n'a pas permis d'obtenir une mise au point suffisante du procédé pour densifier des monostrates selon cette voie dans cette thèse.

#### **D. Synthèse et choix du matériau modèle**

Pour rappel, le choix du matériau modèle a été effectué en fonction de trois critères importants. Le premier concerne la possibilité d'obtenir un dépôt d'interphase BN homogène dans l'épaisseur de la préforme fibreuse (même si un léger gradient est acceptable), ce point particulier permettant par la suite d'obtenir des comparaisons directes entre deux cristallinités de BN différentes. Le second critère est la possibilité d'élaborer la matrice à l'aide des différents procédés alternatifs propres aux CMC industriels de type A600. Le dernier critère concerne le temps de réalisation d'une monostrate dans son intégralité i.e. du dépôt de l'interphase BN à la densification finale.

D'une part pour la multistrature, que ce soit à haute ou basse température, le dépôt d'une interphase BN ainsi que d'une première couche de SiC<sub>conso</sub> protectrice sont réalisables en une seule journée. Alors que le dépôt basse température est infiltrant avec un certain gradient d'épaisseur entre le bord et le cœur de préforme, le dépôt infiltrant à haute température n'est, quant à lui, réalisable que sous certaines conditions particulières qui ne satisfont pas le cahier des charges. En effet, pour obtenir ce dépôt, il a fallu coller la multistrature sur un conformateur ouvert, cette étape entraînant un désalignement important des torons les uns par rapport aux autres. Or le respect de cet alignement est important pour la validité des essais mécaniques ultérieurs. Mais, comme l'étude bibliographique le laissait présager, l'infiltration à haute température d'une interphase BN suffisamment homogène dans une multistrature 30×100 mm<sup>2</sup> insérée dans un conformateur en un temps raisonnable n'est pas réalisable avec les moyens à disposition.

D'autre part pour la monostrate, à haute et basse température, le dépôt d'une interphase BN ainsi que d'une première couche de SiC<sub>conso</sub> protectrice se sont avérées être réalisables. Les dépôts sont infiltrant sur l'ensemble de la préforme et présentent des cinétiques suffisamment élevées pour élaborer une monostrate SiC/BN/SiC<sub>conso</sub> en une seule journée au sein du LCTS. De plus, l'essai de faisabilité de densification de monostrates par voie de type MI est concluant. Il est possible d'obtenir un matériau CMC dont les fibres et l'interphase ne sont pas endommagées.

Au vu de ces résultats, le matériau modèle choisi pour cette thèse est la monostrate réalisée à partir de la toile 2D Hi-Nicalon-S avec le tissu satin de 8, le seul disponible. Le matériau modèle multistrature est donc abandonné pour cette thèse.

## II. Choix des essais mécaniques

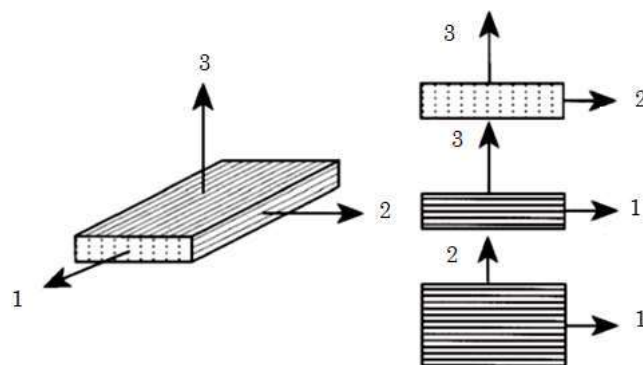
Le choix d'un essai mécanique et donc d'une sollicitation mécanique adéquate doit permettre d'étudier l'influence d'une modification de la zone interfaciale sur les propriétés d'amorçage et de propagation de fissures en séparant ces deux phases d'endommagement. En effet, les propriétés de traction caractérisent plutôt l'amorçage des décohésions (mode I), alors que les propriétés de cisaillement reflètent les transferts de charge et la déviation des fissures (mode II).

On peut donc espérer qu'un essai de cisaillement mette davantage en avant l'influence des modifications d'épaisseur et de microstructure de l'interphase qu'un essai de traction, i.e. que les mécanismes de déviation et de propagation de fissures décrits au chapitre précédent soient exacerbés dans ce mode de sollicitation.

Dans un premier temps, cette partie décrit de manière générale les essais macroscopiques et microscopiques répondant en théorie à la problématique. Puis elle se focalise sur ceux prenant en compte les contraintes liées au matériau modèle monostrate avant finalement de définir une stratégie expérimentale permettant de caractériser le comportement mécanique du CMC.

### A. Essais à l'échelle macroscopique

À l'échelle macroscopique, il existe plusieurs types de cisaillement dans un matériau composite (**Figure II.14**). Le premier est le cisaillement interlaminaire, sens 1-3 et sens 2-3 dans un classique repère orthonormé  $[\vec{1}, \vec{2}, \vec{3}]$  ( $\vec{1}$  et  $\vec{2}$  étant les directions chaîne et trame). Il correspond à un cisaillement situé entre deux plis d'un stratifié dans l'épaisseur du composite et il entraîne le délaminage du matériau. Le cisaillement intralaminaire, sens 1-2, est le second type de cisaillement. Il est généré au sein d'un pli du composite et est théoriquement égal dans chaque pli du composite. La résistance au cisaillement obtenue est fonction du plan de l'éprouvette soumis à la sollicitation mécanique. Ces grandeurs sont des caractéristiques quantitatives intrinsèques du matériau.



**Figure II.14 Types de cisaillement obtenu en fonction de l'orientation de l'éprouvette mécanique**

Plusieurs essais macroscopiques permettent de générer l'un ou l'autre de ces cisaillements. L'essai à rails guidés, l'essai Iosipescu, l'essai de traction hors axe [Chamis 77] sont habituellement employés pour caractériser le cisaillement intralaminaire. Le cisaillement



interlaminaire, quant à lui, peut être obtenu par la flexion trois points à appuis rapprochés et des essais à éprouvettes diversement entaillées.

Il est possible de comparer succinctement les différents essais macroscopiques de cisaillement entre eux (**Tableau II.3**).

**Tableau II.3 Comparatif des essais de cisaillement macroscopique réalisables sur éprouvettes massives**

	Complexité montage	Complexité d'usinage de l'éprouvette monostrate	Intensité contraintes parasites	Adaptabilité de l'essai	Caractéristiques obtenues	Références associées
Essai de torsion sur tube	EP	>	∅	FA	$\tau_{12}$ $G^{\circ}_{12}$	[Tarnopol'skii 99]
Essai sur rails guidés	EP	>>	>	FA OX	$\tau_{12}$ $G^{\circ}_{12}$	[Tarnopol'skii 99]
Essai Iosipescu	EP	>>	$\emptyset^{EN}$	FA OX	$\tau_{13}$ $\tau_{23}$ $\tau_{12}$ $G^{\circ}_{12}$ $G^{\circ}_{13}$ $G^{\circ}_{23}$	[Brøndsted 94] [Herrera-Franco 92]
Essai sur éprouvettes entaillées	∅ EP	>>	$\emptyset^{EN}$	FA OX T	$\tau_{13}$ $\tau_{23}$ $G^{\circ}_{13}$ $G^{\circ}_{23}$	[Fang 93] [Li 99] [Tarnopol'skii 99]
Essai de flexion 3 points appuis rapprochés	EP	≈	>>	FA OX T	$\tau_{13}$ $\tau_{23}$ $\tau_{12}$ $G^{\circ}_{12}$ $G^{\circ}_{13}$ $G^{\circ}_{23}$	[Li 99] [Tarnopol'skii 99] [Herrera-Franco 92]
Essai de traction hors axe ±45°	∅ EP	>	>	FA OX T	$\tau_{12}$ $G^{\circ}_{12}$	[Tarnopol'skii 99] [Herrera-Franco 92]
Essai de traction hors axe ±10°	∅ EP	>	>	FA OX T	$\tau_{12}$ $G^{\circ}_{12}$	[Tarnopol'skii 99]

Complexité montage :

∅ EP : l'essai se fait sur une machine de traction conventionnelle sans équipement spécifique autre que flexion 3 ou 4 points classique.

EP : l'essai se fait sur une machine de traction conventionnelle avec équipement spécifique autre que flexion 3 ou 4 points classique.

Complexité d'usinage de l'éprouvette monostrate par rapport à un essai de traction :

- ≈ : normale (identique à l'éprouvette de traction dans l'axe du renfort fibreux).  
> : importante (orientation des fibres hors axe du renfort fibreux).  
>> : très importante (nécessité d'usiner des entailles ou des trous de fixation dans la monostrate<sup>8</sup>).

Uniformité du champ de contraintes de cisaillement :

- ∅ : sollicitations parasites quasiment inexistantes.  
∅<sup>EN</sup> : sollicitations parasites quasiment inexistantes entre les entailles.  
> : importantes (contraintes parasites au niveau des points d'ancrage et/ou sensible à l'alignement de l'éprouvette dans le montage).  
>> : très importantes (contraintes parasites dans toute l'éprouvette et/ou sensible à l'alignement de l'éprouvette dans le montage).

Adaptabilité de l'essai :

- T : essai réalisable en température.  
OX : essai réalisable sous atmosphère oxydante.  
FA : essai réalisable en fatigue.

Afin de choisir au mieux les essais mécaniques adéquats parmi ceux référencés précédemment plusieurs critères ont été définis :

- préparation simple des éprouvettes (facile à usiner malgré la fine épaisseur, bonne planéité, respect des dimensions),
- mise en œuvre de l'essai sans équipement spécial autre que ceux disponibles au laboratoire sur une machine de traction conventionnelle,
- essai générant un champ de contrainte de cisaillement le plus pur possible,
- accès à une large gamme de caractéristiques macromécaniques reproductibles et faciles à traiter,
- adaptable au matériau modèle monostrate (la monostrate n'étant pas renforcée dans l'épaisseur, seule l'obtention du cisaillement intralaminare, i.e. dans le plan (1,2), présente un intérêt),
- production de cisaillement au sein du complexe interfacial.

Ainsi, sur les sept essais précédents, seuls trois essais répondent aux critères listés et seront donc testés sur monostrate :

- essai iosipescu,
- essai de traction hors axe  $\pm 45^\circ$ ,
- essai de flexion 3 points à appuis rapprochés.

---

<sup>8</sup> La présence de défauts d'usinage peut entraîner la rupture de l'éprouvette autrement qu'en cisaillement.

### 1. *L'essai Iosipescu*

Cet essai sur composite à matrice céramique, défini par une norme (ASTM C1292 – 16), se pratique sur éprouvette bi-entaillée. Un effort tranchant prépondérant et un moment de flexion quasiment nul (cisaillement pur) sont théoriquement obtenus dans la section centrale de l'éprouvette entre les entailles par application d'un déplacement relatif d'un mors par rapport à l'autre. Pour réaliser cet essai, un montage spécial est nécessaire (Figure II.15).

La nécessité d'entailler les éprouvettes est la seule difficulté rencontrée avec ce test [Adams 87; Sullivan 88]. D'abord, l'usinage des entailles peut créer des sites d'amorçage de fissures et donc une rupture en fond d'entaille ou à l'inverse un renforcement des bords de l'éprouvette. De plus, un mauvais alignement de l'éprouvette dans le montage modifie la distance entre les points de chargement, ce qui affecte le champ de contraintes de cisaillement généré de chaque côté de l'éprouvette.

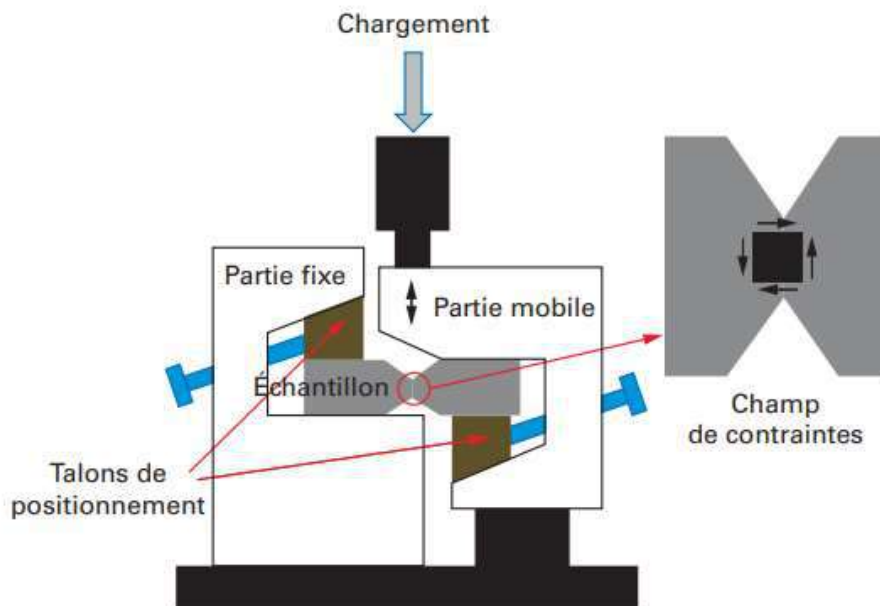


Figure II.15 Montage d'un essai Iosipescu [Camus 16]

### 2. *L'essai de flexion trois points à appuis rapprochés*

Cet essai sur composite est défini par une norme (ASTM D2344). Dans ce test, une éprouvette parallélépipédique, ayant un rapport  $L/h$  inférieur ou égal à 5, est placée sur un montage de flexion trois-points (Figure II.16).

Cette technique offre l'avantage de la simplicité de mise en œuvre. De plus, l'éprouvette mécanique ne nécessite pas d'usinage particulier.

Cependant, le champ de contraintes généré n'est pas uniforme : le mode de chargement est une combinaison de sollicitations de traction-compression longitudinales et de

cisaillement, l'intensité maximale de cisaillement étant normalement atteinte dans le plan moyen de l'éprouvette. L'intensité des contraintes parasites peut être diminuée par un dimensionnement d'éprouvette adéquat. De plus, les appuis génèrent de la compression transverse qui vient perturber localement les différents états de contrainte.

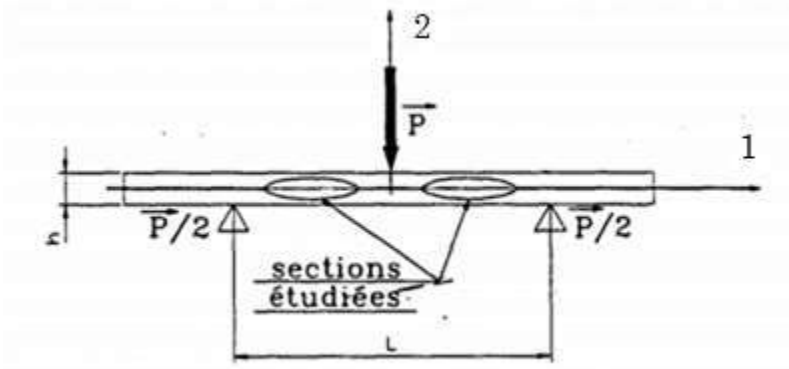


Figure II.16 Montage d'un essai de flexion trois-points appuis rapprochés [Roudet 98]

### 3. L'essai de traction hors axe $\pm 45^\circ$

L'essai de traction hors axe se pratique sur une éprouvette unidirectionnelle parallélépipédique dont les fibres sont orientées à  $45^\circ$  par rapport à l'axe de chargement (Figure II.17). Cet essai se fait avec une machine de traction conventionnelle et ne nécessite pas d'équipement particulier.

Cet essai présente plusieurs avantages comme une bonne reproductibilité, une fabrication facile d'éprouvette et une exploitation des données assez simple (du moins dans le domaine linéaire-élastique).

Loin des points d'ancrage de l'éprouvette, les champs de contrainte et de déformation sont quasiment constants dans la partie utile. Cependant, cet essai est très sensible aux erreurs d'alignement : un grand soin doit être apporté lors de la mise en place de l'éprouvette dans la machine. Enfin, il y a coexistence des modes de contraintes en cisaillement et en traction donnant lieu à des couplages d'endommagement dans la partie non-linéaire. Cette sensibilité particulière peut rendre l'exploitation des données difficile dans ce domaine. Cet essai est également sensible aux écarts des directions principales entre contraintes et déformations. Cependant, dans le cas présent d'un 2D avec sens chaîne et sens trame peu différents, on peut négliger cet écart (qui pourrait conduire à une déformation en S de l'éprouvette).

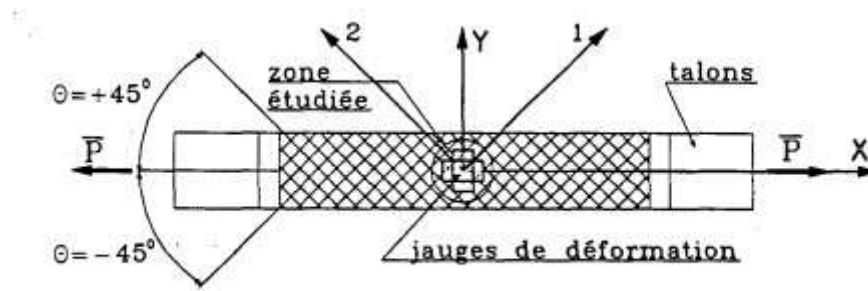


Figure II.17 Montage d'un essai de traction  $\pm 45^\circ$  [Roudet 98]

## B. Essais à l'échelle microscopique

Il s'avère que les propriétés macroscopiques fréquemment exploitées comme le module de cisaillement et les propriétés à rupture ne sont pas nécessairement les plus sensibles aux nuances d'interphase. D'autres propriétés microscopiques peuvent aussi caractériser le comportement des complexes interfaciaux :

- le coefficient de frottement  $\mu$ ,
- la contrainte de cisaillement interfacial  $\tau$ ,
- l'énergie de décohésion et de propagation de fissures  $G_i$  (ténacité interfaciale).

Ces grandeurs sont accessibles par des essais micromécaniques sur tous types de composites, y compris des composites modèles.

Beaucoup de ces essais dits de micromécanique ont d'abord été mis au point sur les composites à matrice organique puis adaptés aux composites à matrice céramique. Ces essais permettent d'accéder localement au comportement de la liaison F/M.

Les propriétés interfaciales sont ensuite extraites des courbes issues des données enregistrées lors des essais (en général de type force/déplacement).

Une première approche réside dans les tests de microindentation : des fibres individuelles ou des groupes de fibres [Mackin 92] sont chargés en compression et/ou en traction sur une surface polie pour produire une décohésion et un glissement des fibres dans la gaine matricielle.

Une alternative aux tests de microindentation consiste à étudier le comportement en traction d'un composite modèle dédié (i.e. un microcomposite composé d'une fibre et de sa gaine de matrice). Les propriétés interfaciales sont déterminées à partir des boucles d'hystérésis liées aux cycles de charge/décharge, la fissuration matricielle ou encore les déformations résiduelles.

Les deux démarches permettent de remonter aux propriétés interfaciales en utilisant des modèles micromécaniques. Ces modèles nécessitent des données d'entrée comme les propriétés des constituants, mais aussi des paramètres de résistance à la propagation de

fissure (comme le pas de fissuration pendant ou après essai de traction) pour décrire la fissuration multiple de la matrice. Les paramètres interfaciaux sont ensuite estimés par comparaison entre une courbe force/déplacement prédite et une courbe expérimentale [Olivier 98].

D'autres essais micromécaniques, principalement développés sur des composites à matrice organique, sont également possibles comme l'essai de compression de diabolos [Broutman 69], l'essai de microgoutte [Miller 87], l'essai de fragmentation pour mesurer l'adhésion de la fibre et de la matrice.

Il est important de noter toutefois que pour les essais micromécaniques, dans toutes les méthodes faisant appel à des composites modèles, la fibre se trouve dans un état de contrainte peu réaliste par rapport à celui régnant in situ dans un composite classique (i.e. qui contient des fils de fibres au lieu d'une seule fibre et qui est généralement issu d'un arrangement multidirectionnel de ces fils). Par ailleurs, ces méthodes sont très délicates à mettre en œuvre en ce qui concerne la préparation des échantillons. De plus, les résultats ne convergent pas vers une mesure absolue, intrinsèque, de l'adhésion interfaciale et permettent au mieux d'établir des comparaisons entre matériaux caractérisés dans des conditions analogues : les contraintes de cisaillement obtenues par essais micromécaniques sont donc plus qualitatives que quantitatives.

### *1. La microindentation*

Les tests de microindentation les plus couramment rencontrés sont les tests de pull-out, push-out, push-in et push-back.

#### *a. Description des essais*

La technique la plus ancienne est la méthode pull-out qui a été mise au point au début de la recherche sur les CMC lorsque les fibres étaient beaucoup plus grosses et faciles à manipuler. Ce test fournit la meilleure simulation des conditions de chargement rencontrées par l'interface lors de la fissuration de la matrice, puisqu'il traduit l'un des micromécanismes de renforcement des composites à matrice céramique : l'extraction de fibres hors de la gaine matricielle (**Tableau II.4**). Le principe de ce test est donc d'extraire par traction une fibre unique d'un bloc de matrice [Herrera-Franco 92].

**Tableau II.4 Avantages et inconvénients du test de pull-out**

Avantages	Inconvénients
Prise en compte des phénomènes de frottement consécutifs à la décohésion et détermination des énergies de rupture.	<p>Analyse délicate des résultats d'essais.</p> <p>Difficultés expérimentales de mise en œuvre : alignement et fixation méticuleux des échantillons.</p> <p>Difficultés de préparation : possible dans les cas où une fibre individuelle peut être incorporée dans une matrice de manière contrôlée, puis testée sans rupture de la fibre.</p> <p>Dispersion des résultats.</p>

Cependant, la préparation compliquée des échantillons dans le cas des CMC le rend délicat à mettre en œuvre. Le test de push-out lui a de ce fait été graduellement préféré.

Le test de push-out consiste à mesurer la contrainte de décohésion et de cisaillement interfacial in situ sur composite massif [Herrera-Franco 92]. Après la technique de pull-out, c'est la technique la plus appropriée pour mesurer directement les propriétés interfaciales (**Tableau II.5**). Il s'agit d'extraire par compression une fibre de son environnement. Plusieurs phénomènes se produisent de manière consécutive : la décohésion de l'interface F/M, le glissement avec frottement de la fibre dans la gaine matricielle et son extraction complète hors de cette gaine.

**Tableau II.5 Avantages et inconvénients du test de push-out**

Avantages	Inconvénients
<p>Relative simplicité de l'essai</p> <p>Prise en compte de l'environnement des fibres.</p>	<p>Limité aux charges faibles : matériaux contenant des fibres de petit diamètre, des interfaces relativement faibles, des éprouvettes très minces.</p>

Deux variantes de ce test existent : le push-in et le push-back.

Le test push-in est très proche de celui de push-out. La différence réside en la succession des phénomènes puisque, cette fois, une charge de compression est appliquée à la surface d'une fibre jusqu'à en provoquer la décohésion puis le glissement, mais sans l'extraction complète [Kafrou 06].

Le test push-back quant à lui se réalise sur une fibre déjà extraite par push-out : la charge de compression est une nouvelle fois appliquée à la surface de la fibre extraite. Ce test permet de remonter à la contrainte de cisaillement interfaciale uniquement due aux frottements entre la fibre et la gaine matricielle. Néanmoins, les rugosités de la gaine matricielle étant atténuées par le premier glissement, la contrainte obtenue est sous-évaluée.

L'utilisation d'un test de microindentation dans le but de déterminer les caractéristiques interfaciales implique certaines hypothèses [Chawla 93; Krenkel 08; Bansal 14] :

- déformation élastique de la matrice environnant la fibre poussée négligeable,
- absence de concentration de contrainte à la surface,
- absence de changement de diamètre de la fibre dû à l'effet poisson (i.e. dilatation en compression) lors de la compression de la fibre,
- absence de contraintes résiduelles,
- contrainte de cisaillement interfaciale supposée uniforme le long de la fibre.

Les différentes contraintes obtenues par microindentation sont donc des valeurs microscopiques moyennes qualitatives.

## b. L'essai de push-out

### i. Principe détaillé

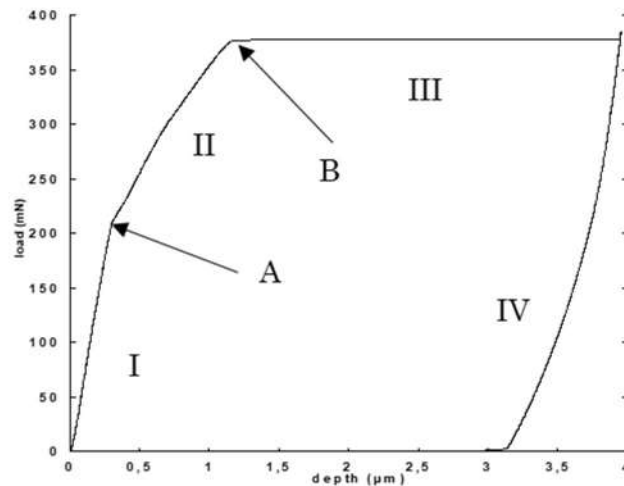
Cette méthode nécessite la préparation d'une lame mince prélevée au sein du composite perpendiculairement à la direction des fibres.

On applique une force de compression croissante sur une des fibres de la lame à l'aide d'un diamant tronqué, afin d'en provoquer la décohésion et le déchaussement complet hors du matériau.

La courbe de comportement enregistrée (**Figure II.18**) comprend plusieurs parties qui correspondent aux différentes phases du processus d'extraction de la fibre :

- I : Déformation élastique de la fibre sous l'application de la charge de la pointe,
- II : Amorçage et propagation de la décohésion le long de la fibre,
- III : Glissement de la fibre dans la gaine matricielle.





**Figure II.18** Courbe classique d'un essai de push-out en déplacement imposé pour un matériau SiC/SiC

Dans la partie III, la liaison interfaciale F/M est entièrement rompue et la fibre glisse dans la gaine matricielle. Il ne reste que le frottement dû aux aspérités et rugosités pour freiner sa progression.

Plus particulièrement, la contrainte au point A, permettant de déterminer la contrainte de décohesion  $\sigma_D$  (Équation II.2), correspond au début de la rupture des liaisons chimiques à l'interface F/M et à l'amorçage de la décohesion. Il s'en suit une partie non linéaire (II) qui traduit la progression de ladite décohesion, accompagnée du glissement de la fibre, jusqu'au point B. La contrainte en ce point, appelée contrainte de cisaillement interfacial  $\tau$  (Équation II.3), correspond au moment où toutes les liaisons interfaciales F/M sont rompues [Kerans 91].

**Équation II.2 Formule de calcul de la contrainte de décohesion**

$$\sigma_D = \frac{P}{\pi R_f^2}$$

**Équation II.3 Formule de calcul de la contrainte de cisaillement**

$$\tau = \frac{P}{\pi 2 R_f t}$$

Avec

$P$  La force (au point considéré) (mN),

$R_f$  Le rayon de fibre ( $\mu\text{m}$ ),

$t$  La longueur de fibre (soit l'épaisseur de la lame mince) ( $\mu\text{m}$ ).

Il faut également noter que durant cet essai de push-out, la fibre est en compression ce qui exacerbe les phénomènes de friction.

*ii. Modèle micromécanique*

D'autres caractéristiques interfaciales peuvent être extraites des courbes de push-out grâce à des modèles micromécaniques. Dans ces modèles, les conditions de décohesion

interfaciale sont formulées sur la base de deux approches distinctes : le critère de résistance au cisaillement et l'approche de la mécanique de la rupture. Cependant, malgré des approches et développements différents [Fabera 86; Miller 87; Grande 88; Mital 91; Hsueh 92; Kallas 92; Marshall 92], ces expressions sont en accord avec le modèle proposé par Kerans et Parathasarathy (K-P) [Kerans 91].

En effet, parmi les modèles analytiques, celui de K-P (**Équation II.4**) est le plus complet pour analyser les résultats expérimentaux. Dans leur approche, K-P considèrent un volume de fibre de rayon  $R_f$  intégré dans un cylindre infini de matrice. Ils prennent en compte plusieurs autres paramètres :

- la liaison (physique et éventuellement chimique),
- l'effet poisson de la fibre sur la résistance au frottement,
- les déformations résiduelles axiales de la fibre,
- l'effet de la rugosité de l'interface sur le glissement/frottement de la fibre après la décohésion.

Dans le cas d'un essai de push-out, l'effet Poisson est important puisqu'il induit une contrainte radiale de compression supplémentaire intervenant dans l'amorçage de la décohésion. De plus, dans ce modèle, la rugosité de la fibre prend en compte aussi bien les aspérités que les variations de diamètre de fibres.

Ce modèle prédit deux types de comportement à rupture : fragile et endommageable. Dans le second cas, la courbe est non-linéaire. Des paramètres interfaciaux tels que le coefficient de frottement  $\mu$ , la contrainte radiale à l'interface  $\sigma_c$ , la ténacité à l'interface  $G_i$  et la contrainte axiale résiduelle  $\sigma_z$  dans la fibre sont utilisés pour faire correspondre la courbe force/déplacement théorique à celle expérimentale obtenue dans la partie non linéaire (domaine II de la **Figure II.18**).

**Équation II.4** Formule permettant d'obtenir la courbe force/déplacement théorique d'un essai de push-out selon le modèle de K-P

$$u = \pi R_f^2 C_m \sigma + \frac{(1 - 2k\nu_f)R_f}{2\mu k E_f} \times \left[ \sigma - \sigma_d^0 - \sigma_z + (\sigma^* - \sigma_d^0) \times \ln \left( \frac{\sigma^* - \sigma}{\sigma^* - \sigma_d^0 - \sigma_z} \right) \right]$$

$$k = \frac{E_m \nu_f}{E_f(1 + \nu_m) + E_m(1 - \nu_f)} \quad \sigma_d^0 = \sqrt{\frac{4G_i E_f}{(1 - 2k\nu_f)R_f}} \quad \sigma^* = -\frac{\sigma_c}{k}$$

Avec

- $u$  le déplacement de la fibre (m),
- $C_m$  la complaisance machine (m.N<sup>-1</sup>),
- $\sigma$  la contrainte appliquée (Pa),
- $k$  paramètre d'ajustement,
- $\nu_f$  le coefficient de Poisson de la fibre,
- $\nu_m$  le coefficient de Poisson de la matrice,

$R_f$  le rayon de la fibre (m),  
 $\mu$  le coefficient de friction interfacial,  
 $E_f$  le module élastique de la fibre (Pa),  
 $E_m$  le module élastique de la matrice (Pa),  
 $\sigma^o_d$  la contrainte de décohésion en l'absence de contraintes résiduelles (Pa),  
 $G_i$  la tenacité interfaciale ( $J.m^{-2}$ ),  
 $\sigma_c$  la contrainte radiale résiduelle à l'interface F/M (Pa),  
 $\sigma_z$  la contrainte résiduelle axiale dans la fibre (Pa),  
 $\sigma^*$  la contrainte radiale effective à l'interface F/M (Pa).

Bien que couramment employé dans la recherche, il existe plusieurs limitations à ce test.

Tout d'abord, même si ce modèle permet d'estimer les valeurs des contraintes résiduelles, l'état réel des contraintes existant dans une seule fibre est particulièrement complexe et peut ne pas être totalement représenté par les hypothèses sous-jacentes dans les modèles considérés.

Ensuite, dans le cas de liaison F/M forte, l'épaisseur des lames minces doit être très faible ( $\approx 100 \mu m$ ). Cette petite taille n'est pas représentative du composite massif. De plus, les phénomènes interfaciaux dépendent des conditions de chargement. Enfin, la large variation des comportements inhérente au composite peut être accrue à l'échelle micrométrique.

Les méthodes d'essai micromécanique apportent des informations intéressantes sur les propriétés très locales du matériau, mais les méthodes d'essai micromécaniques basées sur des essais de traction sur des éprouvettes composites semblent plus appropriées étant donné qu'un volume important de matériau est concerné.

## *2. Analyse micromécanique des essais de traction dans l'axe : Pas de fissuration matricielle*

Cette deuxième approche est basée sur l'analyse micromécanique du comportement en traction d'un composite modèle unidirectionnel. Les caractéristiques interfaciales sont déterminées à partir de caractéristiques induites par la présence de fissures interfaciales et de décohésions concomitantes : boucles d'hystérésis induites par les cycles de charge/décharge, de fissuration de la matrice ou de déformations résiduelles.

Les développements de modèles micromécaniques pour ce type d'essai reposent sur les travaux de Aveston, Cooper et Kelly (ACK) [Aveston 71]. Leur modèle se base sur la fissuration multiple de la matrice lors d'une sollicitation en traction d'un composite inverse, i.e. quand les fibres se déforment plus que la matrice. En ce cas, la mesure du pas de fissuration dans la matrice peut être utilisée pour estimer la qualité de la liaison interfaciale via une contrainte de cisaillement interfaciale microscopique appelée  $\tau$ . Les données d'entrée sont les propriétés thermo-élastiques et les paramètres de résistance de la matrice et des fibres.

Le modèle ACK repose sur les hypothèses suivantes :

- le matériau est considéré comme hétérogène et constitué d'au moins deux phases homogènes (fibre et matrice),
- les phases sont géométriquement réparties,
- les fibres sont continues, parallèles entre elles, séparées les unes des autres par de la matrice,
- les deux phases ont des comportements mécaniques élastiques linéaires fragiles,
- la contrainte de cisaillement interfacial F/M est supposée uniforme le long de l'interface,
- la liaison entre la fibre et la matrice est inexistante (interface non liée),
- l'interface F/M est soumise à une contrainte de cisaillement constante,
- l'énergie de décohésion d'interface est négligée.

Le scénario pris en compte par ACK est le suivant. La matrice se fissure et la charge alors subie par la matrice est transférée sur les fibres. À ce stade, si les conditions interfaciales conduisent à une décohésion entre fibre et matrice et si la fraction volumique du renfort est suffisante pour lui permettre de supporter la surcharge occasionnée par la fissuration matricielle, alors des fissures transversales multiples apparaissent dans la matrice. Cette hypothèse se traduit par un plateau sur la courbe contrainte-déformation au niveau de cette contrainte. Cette relation suppose que toutes les fissures apparaissent à la même contrainte  $\sigma_m^r$ .

Ainsi le modèle ACK définit les conditions de décohésion à l'interface F/M, les mécanismes de transfert de charge et le niveau de contrainte de première fissuration.

Deux méthodes de détermination de  $\tau$  sont possibles. La première repose sur la largeur des boucles d'hystérésis ( $\delta\Delta$ ) obtenues pendant le cycle de charge/décharge selon l'**Équation II.5** ci-après :

**Équation II.5 Formule permettant la détermination de la contrainte de cisaillement interfaciale par la méthode de la largeur des boucles d'hystérésis selon le modèle ACK**

$$\tau = \frac{b_2 N (1 - a_1 V_f)^2 R_f}{2 E_m V_f^2} \left( \frac{\sigma_p^2}{\delta\Delta} \right) \left( \frac{\sigma}{\sigma_p} \right) \left( \frac{1 - \sigma}{\sigma_p} \right)$$

$$a_1 = \frac{E_f}{E_c} \text{ et } b_2 = \frac{(1 + \nu) E_m [E_f + (1 + 2\nu) E_c]}{E_f [(1 + \nu) E_f + (1 - \nu) E_c]}$$

Avec

$\sigma$  la contrainte appliquée dans le cycle de charge/décharge correspondant à  $\delta\Delta$  (Pa),

$\sigma_p$  la contrainte maximum du cycle de charge/décharge (Pa),

$E_c$  le module élastique du composite (Pa),

$R_f$  le rayon de fibre (m),

$\nu$  le coefficient de Poisson ( $\nu = \nu_m = \nu_f$ ),

$E_m$  le module élastique de la matrice (Pa),

$E_f$  le module élastique de la fibre (Pa),

$V_f$  le taux volumique de fibres (%),

$N$  le nombre de fissures matricielles dans la longueur de jauge.

La seconde méthode, relative à l'allure de la courbe enveloppe, établit un lien entre la contrainte de cisaillement interfacial et le pas de fissuration matricielle à saturation ( $l_s$ ) par l'équation suivante (Équation II.6) :

**Équation II.6 Formule permettant la détermination de la contrainte de cisaillement interfaciale par la méthode de la courbe enveloppe selon le modèle ACK**

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

Avec

$\sigma_s$  la contrainte à saturation matricielle (Pa),

$V_m$  le taux volumique de matrice (%).

Depuis, des extensions et améliorations ont été apportées à ce modèle traitant notamment des conditions de décohésion à l'interface F/M [Budiansky 86], de la prise en compte des contraintes thermiques résiduelles [Marshall 92], de la contrainte d'apparition des fissures [Lissart 94], et de l'extraction des fibres [Hutchinson 90] par exemple.

Pour conclure, cette seconde partie a permis d'identifier et d'expliquer la théorie des trois essais mécaniques macroscopiques et des deux essais microscopiques correspondant à notre problématique. Pour rappel, celle-ci est de trouver un essai discriminant le complexe interfacial tout en reliant les propriétés microscopiques du complexe à celles macroscopiques.

Avant de mettre en œuvre ces essais, il nous faut adapter les protocoles d'essai au matériau modèle monostrate (matériau fin) et de voir quels paramètres mécaniques macroscopiques et microscopiques sont accessibles. C'est l'objectif de cette dernière partie.

### III. Mise au point des essais mécaniques

Les protocoles expérimentaux pour les essais sélectionnés sont établis pour des éprouvettes massives. Cependant, le matériau modèle employé dans cette thèse, i.e la monostrate, est un matériau entraînant des contraintes supplémentaires au niveau des dimensions des éprouvettes. Ainsi, il est nécessaire d'adapter les protocoles des essais mécaniques.

#### A. Matériau et éprouvette mécanique

La mise au point des essais mécaniques a été réalisée sur des matériaux  $\text{SiC}_{\text{CVI}}$ <sup>9</sup>. L'élaboration a été faite en deux étapes :

- élaboration de l'interphase BN basse température et du  $\text{SiC}_{\text{conso}}$  dans le réacteur  $\text{BN}_{\text{batch}}$  du LCTS,
- densification des monostrates  $\text{SiC}_{\text{CVI}}$  dans un réacteur SCe.

Un suivi des masses de chaque monostrate a été réalisé après chaque étape de l'élaboration afin de s'assurer de l'absence de potentielles dérives.

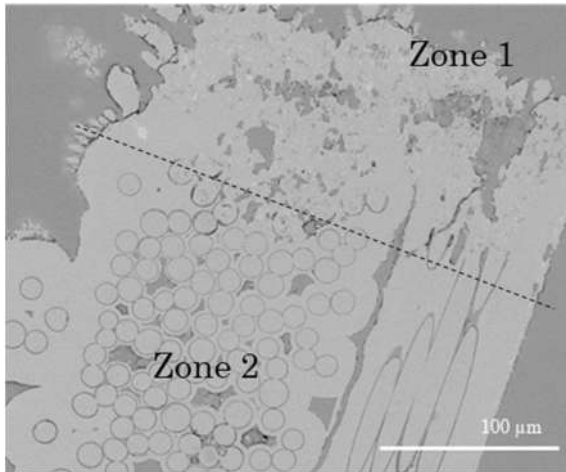
Une fois densifiées chez SCe, les monostrates  $\text{SiC}_{\text{CVI}}$  ont été découpées par une technique laser<sup>10</sup>. Cette technique consiste à scinder la matière grâce à une grande quantité d'énergie générée par un laser et concentrée sur une très faible surface. Ce procédé a de nombreux avantages par rapport à d'autres techniques plus invasives<sup>11</sup> pour les matériaux  $\text{SiC}/\text{SiC}$ , la découpe étant précise, nette et rapide et n'engendrant que des effets de bords minimes. Ceux-ci consistent en une Zone Affectée Thermiquement (ZAT) : localement la matière découpée peut changer de nature chimique au point d'impact du laser et devenir plus rugueuse (**Figure II.19** et **Figure II.20**). Ces différents points ont été vérifiés sur les matériaux élaborés afin d'ajuster au mieux les paramètres de découpe.

---

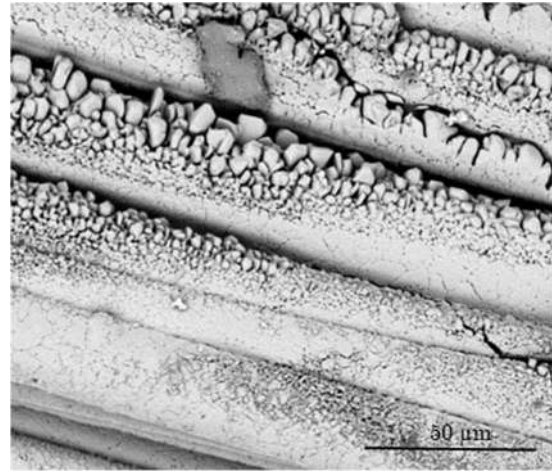
<sup>9</sup> Sauf pour l'essai de cisaillement plan dont la mise au point tardive a été faite sur les matériaux disponibles, i.e. les matériaux  $\text{SiC}/\text{SiC-Si}$ .

<sup>10</sup> Le laser utilisé est un laser  $\text{CO}_2$  Trotec speedy 400 flexx et est mis à disposition au FABLAB de l'ENSEIRB-MATMECA - Bordeaux INP.

<sup>11</sup> Les moyens traditionnels de découpe tels que la scie à fil ou la tronçonneuse arrachent l'interphase BN sur des distances pouvant aller jusqu'à 10 mm. Les éprouvettes mécaniques utilisées faisant 12 mm de large, il est donc apparu que ces moyens de découpe ne sont pas appropriés.



**Figure II.19** Image MEB de la ZAT d'une monostrate après découpe laser vue transverse



**Figure II.20** Image MEB de la ZAT sur monostrate après découpe laser vue d'au-dessus

La ZAT (zone 1) est d'environ 150 µm et présente bien une modification de l'état de surface. Des pointés EDS (Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie) sur cette zone ont montré la présence d'une fine couche de SiO<sub>2</sub> à l'endroit d'impact du laser, mais pas à cœur. Juste à côté de la ZAT, dans la zone 2, les fibres, l'interphase BN et la matrice ont gardé leur aspect physique d'origine et leur organisation.

Le plan de découpe initial de ces monostrates est représenté ci-après (**Figure II.21**) avec en noir les extrémités des éprouvettes mécaniques et en orange la zone isotherme du réacteur. Contrairement aux parties représentées en noir, cette zone est uniforme en épaisseur et en microstructure d'interphase, elle correspond donc à la zone utile des éprouvettes mécaniques. Avant toutes découpes, les éprouvettes mécaniques présentent toutes une flèche d'environ 2 mm en milieu de zone utile.

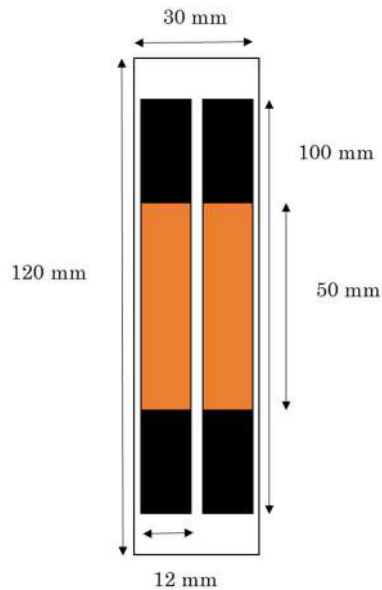


Figure II.21 Représentation du plan de découpe initial des monostrates

## B. Mise au point des essais

### 1. Essais Macroscopiques

#### a. Traction

La machine utilisée est une INSTRON 4505 électromécanique permettant de réaliser des essais sur éprouvettes massives à température ambiante sous air à humidité non contrôlée. La cellule de force installée a une capacité de 5 kN. Les essais sont contrôlés en déplacement de traverse à une vitesse fixée à  $0,05 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Des essais hors axe (à  $45^\circ$ ) et dans l'axe du renfort fibreux ont été réalisés. L'intérêt des essais à  $45^\circ$  est qu'ils combinent à la fois du cisaillement et de la traction selon le renfort (donc deux types de sollicitations différents).

Dans le cas des essais hors axe, les déformations ont été obtenues par Corrélation d'Images Numériques (CIN, caméra HAMAMATSU) sur l'une des deux faces de l'éprouvette grâce au dépôt d'un mouchetis<sup>12</sup> sur la zone utile. La corrélation d'images permet de remonter aux déformations vraies du matériau au cours de l'essai, sans avoir à prendre en compte la complaisance machine. Cette technique a été privilégiée dans un premier temps, car plus simple à mettre en œuvre sur les monostrates que les extensomètres et surtout les jauges de déformation (devant être collées).

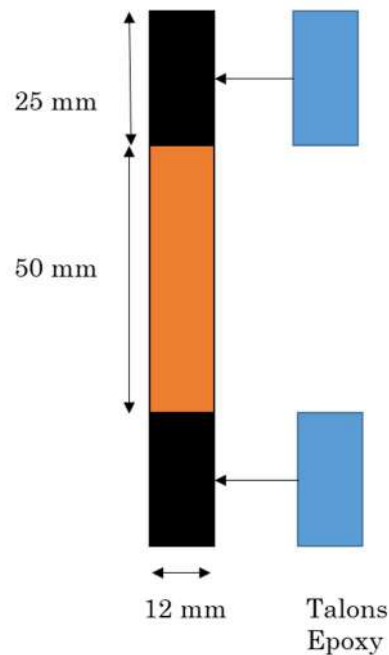
Dans le cas des essais dans l'axe du renfort fibreux, une extensométrie sur la traverse ainsi que de la CIN ont, dans un premier temps, été utilisées.

---

<sup>12</sup> Un mouchetis est un motif de peinture déposé sur le matériau afin de créer une texture aléatoire pour faciliter le calcul des déformations par corrélation d'images.



Des talons en époxy ont été collés<sup>13</sup> à chaque extrémité des éprouvettes mécaniques (**Figure II.22**) afin de mieux répartir les efforts imposés par les mors et de s'assurer que la traction est quasi pure.



**Figure II.22** Schéma de préparation des éprouvettes mécaniques pour un essai de traction dans l'axe et hors axe

*i. A 45° du renfort fibreux*

Quatre éprouvettes ont été testées en traction hors axe (à 45°). Les courbes obtenues sont représentées sur la **Figure II.23**, en termes de force en fonction de la déformation de cisaillement  $\varepsilon_6$  (qui doit être la plus importante) :

---

<sup>13</sup> La référence commerciale de la colle est 3M Scotch-Weld EC-9323-2 B/A Colle structurale adhésive.

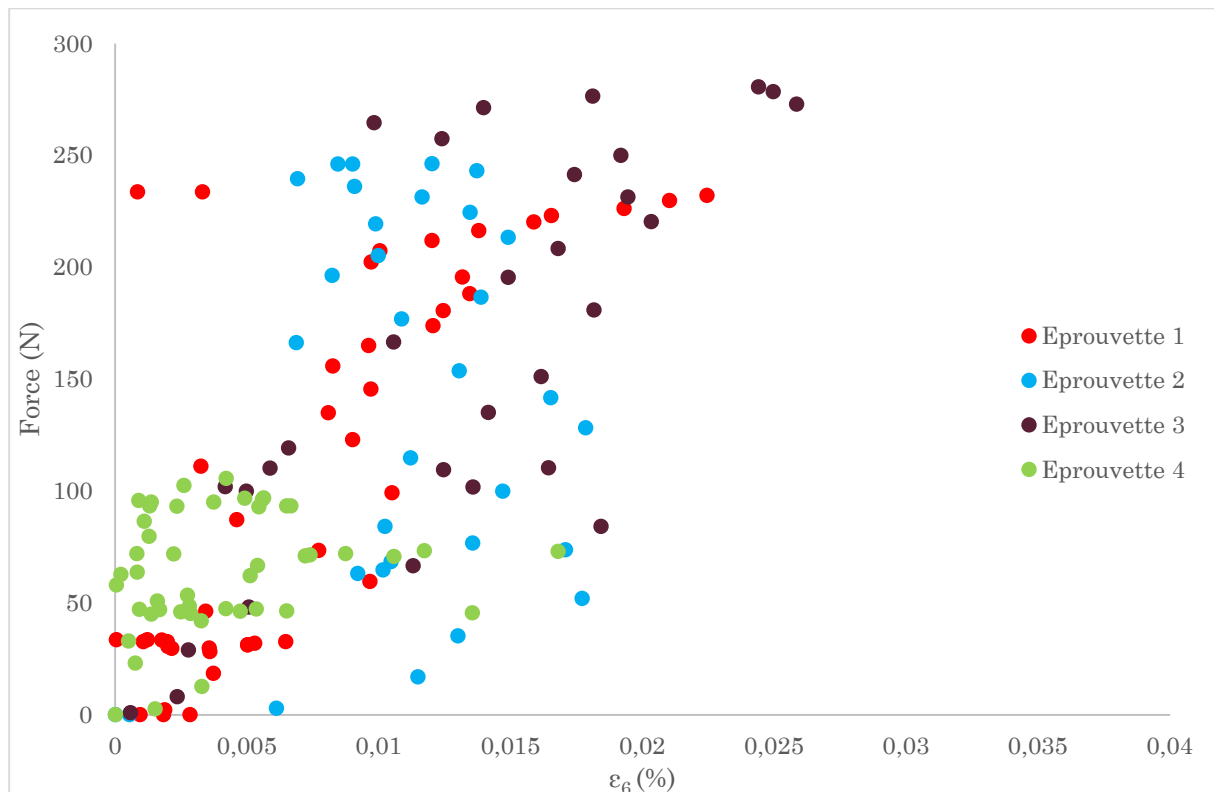


Figure II.23 Graphique présentant les courbes force (N) en fonction de la déformation de cisaillement fournie par la CIN (%) pour des essais de traction hors axe à 45°

On peut constater que la CIN ne permet pas l'obtention de courbes exploitables. Il semblerait que la principale difficulté liée à des essais hors axe (surtout à 45°), à savoir qu'il n'y a pas de continuité du renfort fibreux d'un bout à l'autre de l'éprouvette, soit exacerbée par l'utilisation d'un matériau ne comprenant qu'une seule strate.

Les essais de traction hors axe (à 45°) ne sont donc pas réalisables sur monostrate à l'état actuel.

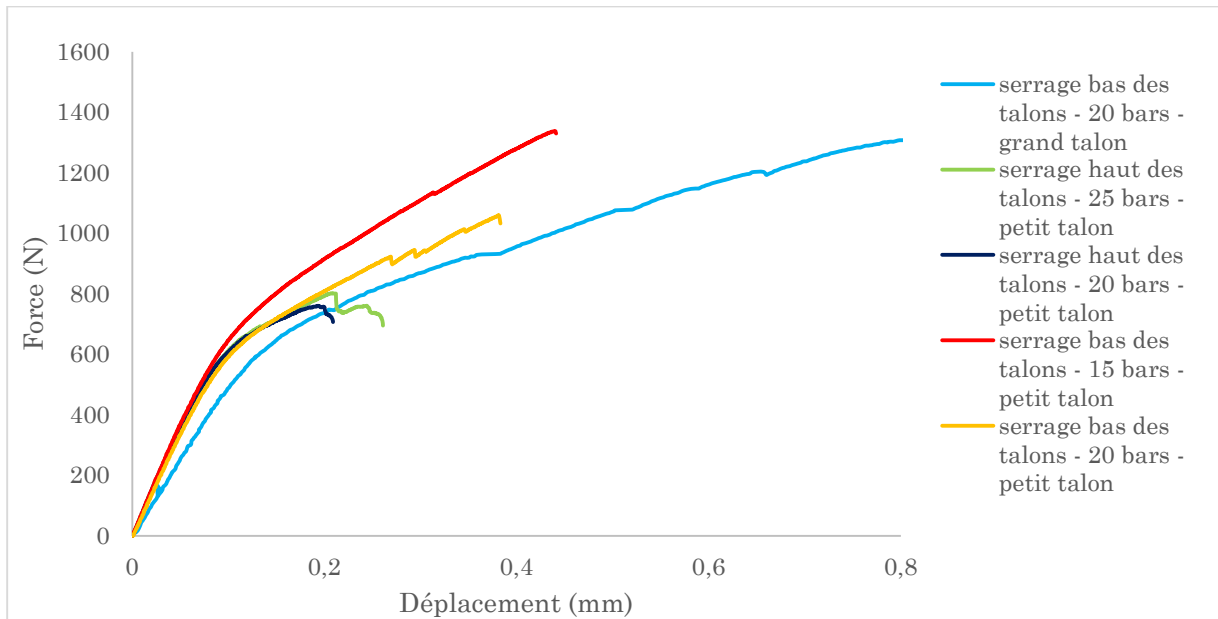
*ii. Dans un des axes du renfort fibreux*

Les essais hors axe à 45° ayant été écartés, il a de ce fait été décidé de d'abord se concentrer sur la mise au point de l'essai de traction dans les axes, essai le plus couramment réalisé pour caractériser un matériau composite.

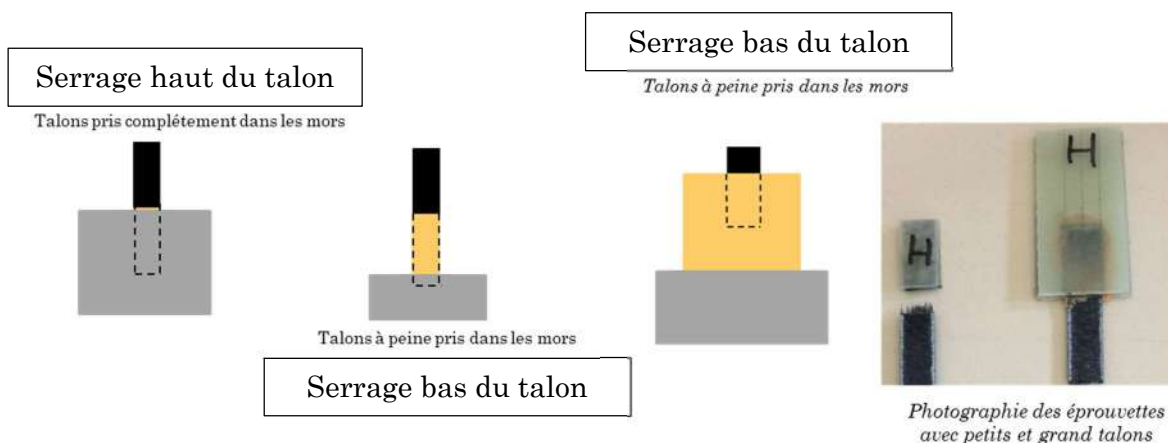
Dans un premier temps, comme le montre la **Figure II.24**, plusieurs tests de force de serrage, de lieu de serrage<sup>14</sup> (**Figure II.25**) et de taille de talons (**Figure II.26**) ont abouti finalement à un protocole (courbe bleu foncé) permettant d'obtenir une rupture en milieu de zone utile, un allongement à rupture correct sans rupture de pente<sup>15</sup>. Ce protocole d'essai est donc validé.

<sup>14</sup> L'influence du lieu de prise des mors sur les talons de l'éprouvette sur des monostrates a été démontrée préalablement par un stage.

<sup>15</sup> Les ruptures de pente visibles sur la courbe bleu foncé sont dues à la suppression des cycles de charge-décharge.



**Figure II.24** Graphique présentant les courbes force/déplacement des quatre premières configurations testées pour la mise au point des essais de traction



**Figure II.25** Schéma explicatif du positionnement des talons de la monostrate dans les mors de la machine de traction

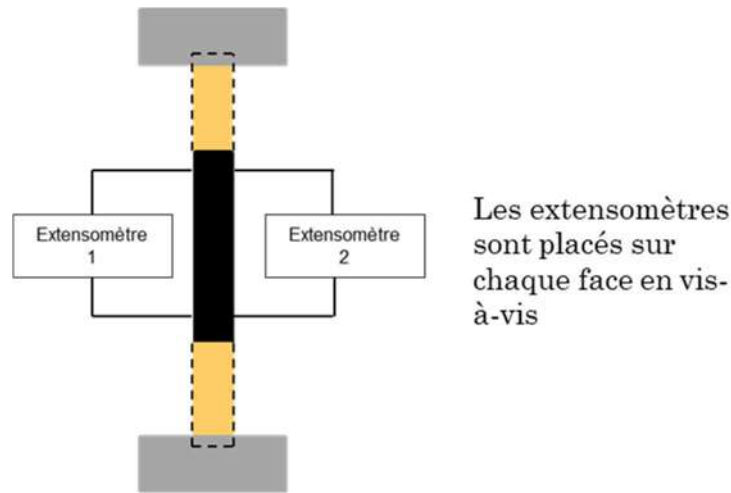
**Figure II.26** Schéma explicatif et photo montrant la différence de tailles de talons ainsi que leur positionnement dans les mors de la machine de traction

Plusieurs instrumentations ont également été envisagées afin d'exploiter au mieux l'essai de traction.

D'abord, l'émission acoustique n'a pas demandé de réglage particulier puisque ces derniers sont identiques à ceux utilisés sur éprouvettes massives i.e. un capteur piézoélectrique est positionné sur l'un des mors de la machine de traction.

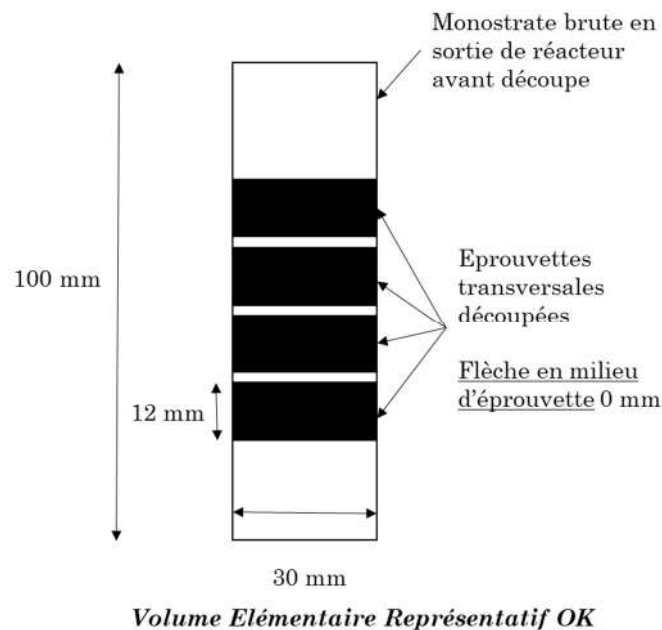
L'obtention des déformations s'est révélée, quant à elle, plus compliquée. En effet, la non-planéité des éprouvettes empêche l'utilisation correcte de la CIN (mouvements hors champs dus au redressement des éprouvettes). Cette non-planéité est directement attribuable au procédé d'élaboration du matériau et ne peut être vraiment évitée. Une autre façon de remonter aux déformations vraies est d'utiliser soit des extensomètres placés sur la monostrate, soit des jauges de déformation. Les jauges ont été abandonnées puisque le composite est assez poreux : la colle utilisée pour fixer la jauge peut induire un

renforcement local du matériau. Un essai a donc été réalisé avec deux extensomètres longitudinaux placés en vis-à-vis sur chaque face de l'éprouvette (**Figure II.27**). La rupture du matériau ayant eu lieu en milieu de zone extensométrée, l'essai a donc été validé en l'état.



**Figure II.27** Schéma explicatif du positionnement des extensomètres sur les petites monostrates

Cependant, cette dimension d'éprouvette implique de trop nombreuses élaborations de monostrates (2 éprouvettes pour une seule monostrate). Il a donc été décidé de modifier la taille des éprouvettes (**Figure II.28**) tout en conservant un volume élémentaire représentatif valide.



**Figure II.28** Schéma présentant les modifications de dimensions apportées aux éprouvettes mécaniques

Un essai cyclé a été réalisé sur une éprouvette de nouvelle taille en suivant le protocole établi précédemment : celui-ci a été jugé valide (i.e. la rupture a eu lieu en milieu de zone utile et l'allongement à rupture est correct sans rupture de pente). Cette nouvelle taille a également permis de résoudre le problème de flèche en milieu d'éprouvette.

Les essais de traction dans l'axe du renfort fibreux sont donc réalisables sur matériau modèle monostrate.

b. Flexion trois points à appuis rapprochés

Des essais de flexion trois points à appuis rapprochés ont été mis en œuvre afin de privilégier le cisaillement translaminaire (solicitation dans le plan de la strate) et interlaminaire (solicitation perpendiculaire au plan de la strate). Le but recherché est d'obtenir les modules de cisaillement  $G_{12}^{\circ}$  et  $G_{13}^{\circ}$  ainsi que les contraintes maximales atteintes avant rupture  $\tau_{12}$  et  $\tau_{13}$  (si possible).

4 configurations différentes ont été testées :

- sens 12 (solicitation dans le plan de la strate, 1 éprouvette) : Rupture par **matage (compression sous appuis)**,
- sens 13 (solicitation perpendiculaire au plan de la strate, 1 éprouvette) : Rupture par **matage (compression sous appuis)**,
- sens 12 (solicitation dans le plan de la strate, collage 5 éprouvettes) : Rupture par **matage (compression sous appuis)**,
- sens 13 (solicitation perpendiculaire au plan de la strate, collage 5 éprouvettes) : Rupture en **cisaillement** (Figure II.29).

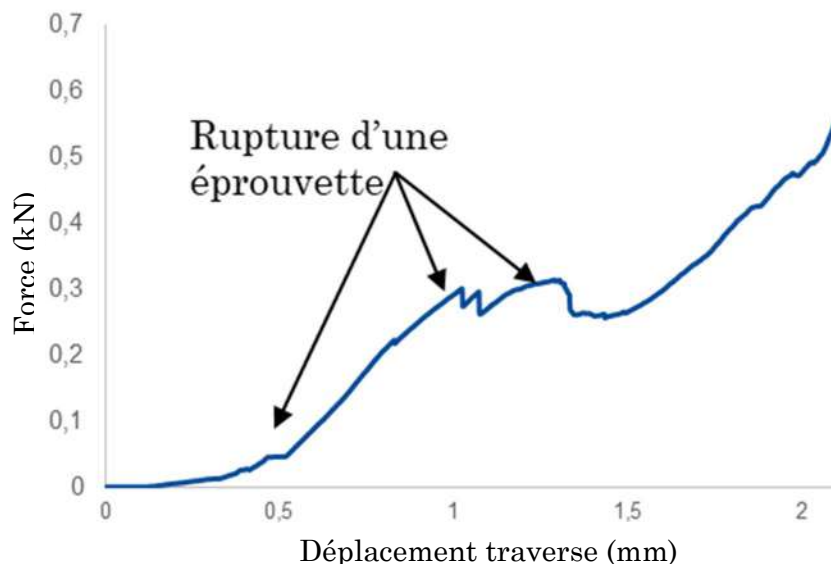


Figure II.29 Graphique présentant la courbe force/déplacement traverse pour un collage d'éprouvette en sollicitation 13

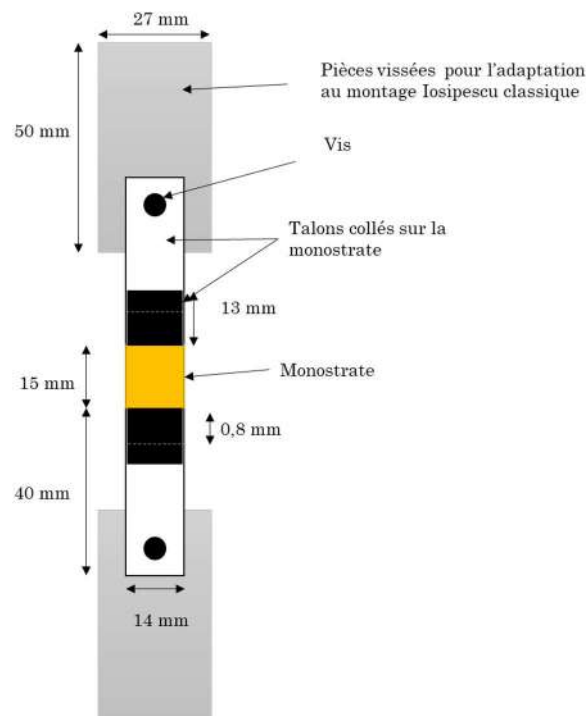
La dernière configuration est prometteuse puisque l'éprouvette post-rupture présente un faciès de rupture par cisaillement. Cependant, de par le collage de cinq éprouvettes superposées, il est difficile d'attribuer des propriétés à une seule éprouvette. En outre, pour avoir les valeurs recherchées, il faut traduire force et déplacement en contrainte et déformation.

Les essais de flexion trois points à appuis rapprochés ne sont donc pas réalisables sur matériau monostrate en l'état actuel.

c. Essai de cisaillement plan (type « Iosipescu »)

L'essai de cisaillement plan, dont le montage est présenté en **Figure II.15**, est réalisé de manière à solliciter la monostrate dans l'épaisseur ( $\approx 0,5$  mm) afin de générer un cisaillement intralaminare. Pour cela, la monostrate est maintenue par deux talons en aluminium positionnés dans un montage de cisaillement de type Iosipescu. Un déplacement est ensuite imposé à la partie mobile du montage, générant de ce fait un chargement de flexion/cisaillement plan à la monostrate (que l'on espère être dominé par le cisaillement). La mise au point a été réalisée sur un matériau infiltré Si, et non plus  $\text{SiC}_{\text{CVI}}$ , afin de pouvoir calculer une section et donc une contrainte.

Cependant, les essais étant réalisés sur des éprouvettes de même dimension que les éprouvettes utilisées pour la traction, soit 12 mm de large et 30 mm de long, un système de talons adaptés à la monostrate (**Figure II.30**) a dû être imaginé afin de l'adapter au montage Iosipescu classique. Cela consiste en deux plaques d'aluminium collées<sup>16</sup> de part et d'autre de la monostrate.



**Figure II.30** Schéma présentant le système de talons adapté à la monostrate

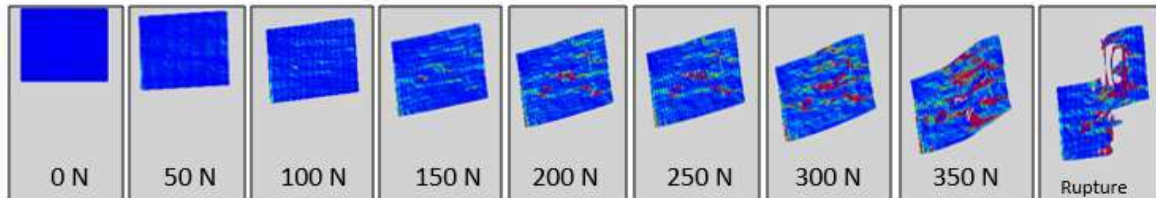
Ce système est ensuite collé et vissé sur des plaques en aluminium dimensionnées en fonction du montage Iosipescu.

Les essais ont été réalisés dans les mêmes configurations que ceux de traction i.e. à température ambiante sur un bâti INSTRON 4505 avec un effort tangentiel mesuré par

<sup>16</sup> La référence commerciale de la colle est 3M Scotch-Weld EC-9323-2 B/A Colle structurale adhésive.

une cellule de force de 5 kN. Le champ de déformation de la zone utile de l'éprouvette est mesuré par corrélation d'images numériques à partir du logiciel GOM-ARAMIS grâce au dépôt d'un mouchetis fait au préalable.

L'observation de la déformée amplifiée obtenue par corrélation d'images numériques permet de vérifier que le champ de cisaillement plan est relativement homogène à l'échelle de l'éprouvette tout au long de l'essai, comme on le voit sur les images de la **Figure II.31**.



**Figure II.31 Déformées amplifiées 50 fois mesurées par corrélation d'images numériques.**

On souhaite extraire deux informations de la partie relative au cisaillement des courbes contrainte/déformation : le module de cisaillement initial  $G^{\circ}_{12}$  et la déformation angulaire maximale  $\gamma^{\max}_{6}$  à contrainte maximale. Il s'agit de données mécaniques macroscopiques intrinsèques du matériau.

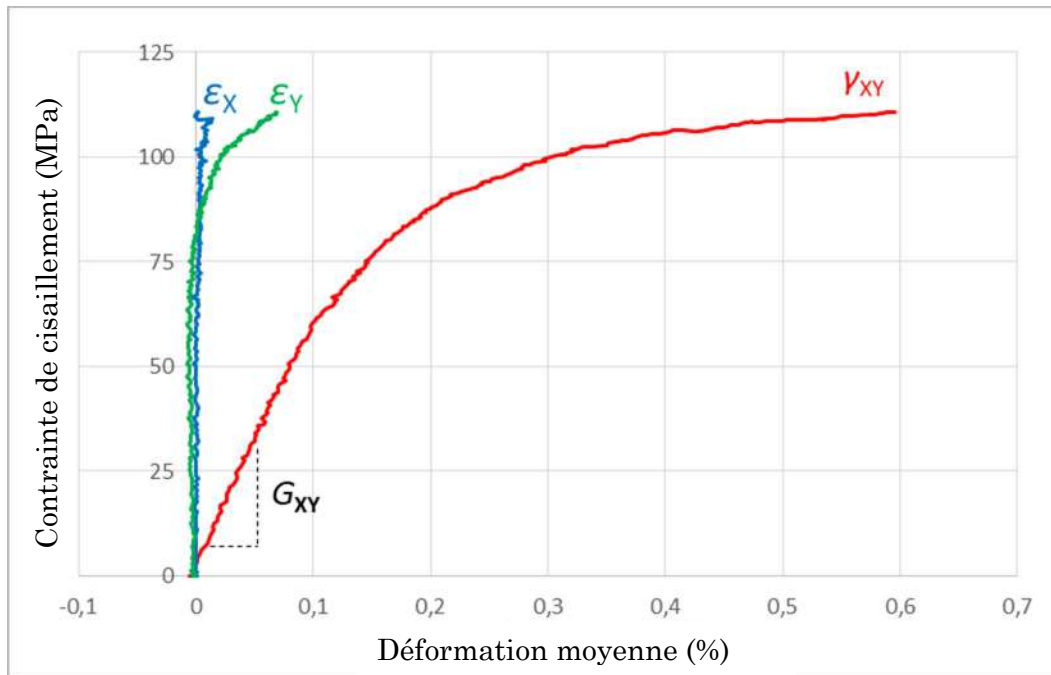
*i. Mesure de la contrainte de cisaillement et des déformations moyennes*

La contrainte moyenne appliquée est donnée par le rapport entre la force appliquée et la section travaillante de la monostrate.

La déformation angulaire moyenne ( $\gamma_{XY}$ ) ainsi que les déformations moyennes longitudinales ( $\epsilon_X$ ) et transversales ( $\epsilon_Y$ ) sont mesurées en prenant leurs valeurs moyennées sur une jauge virtuelle du champ de déformation calculée par corrélation d'images numériques.

Pour tous les essais de cisaillement sur monostrates, les déformations longitudinales et transversales sont négligeables devant l'angle de cisaillement (**Figure II.32**). Ces mesures montrent ainsi que la sollicitation de cisaillement est quasi pure tout au long de l'essai.

Le module de cisaillement ( $G_{XY}$ ) est donné par la pente initiale de la courbe de cisaillement  $\tau_{XY} = f(\gamma_{XY})$ .



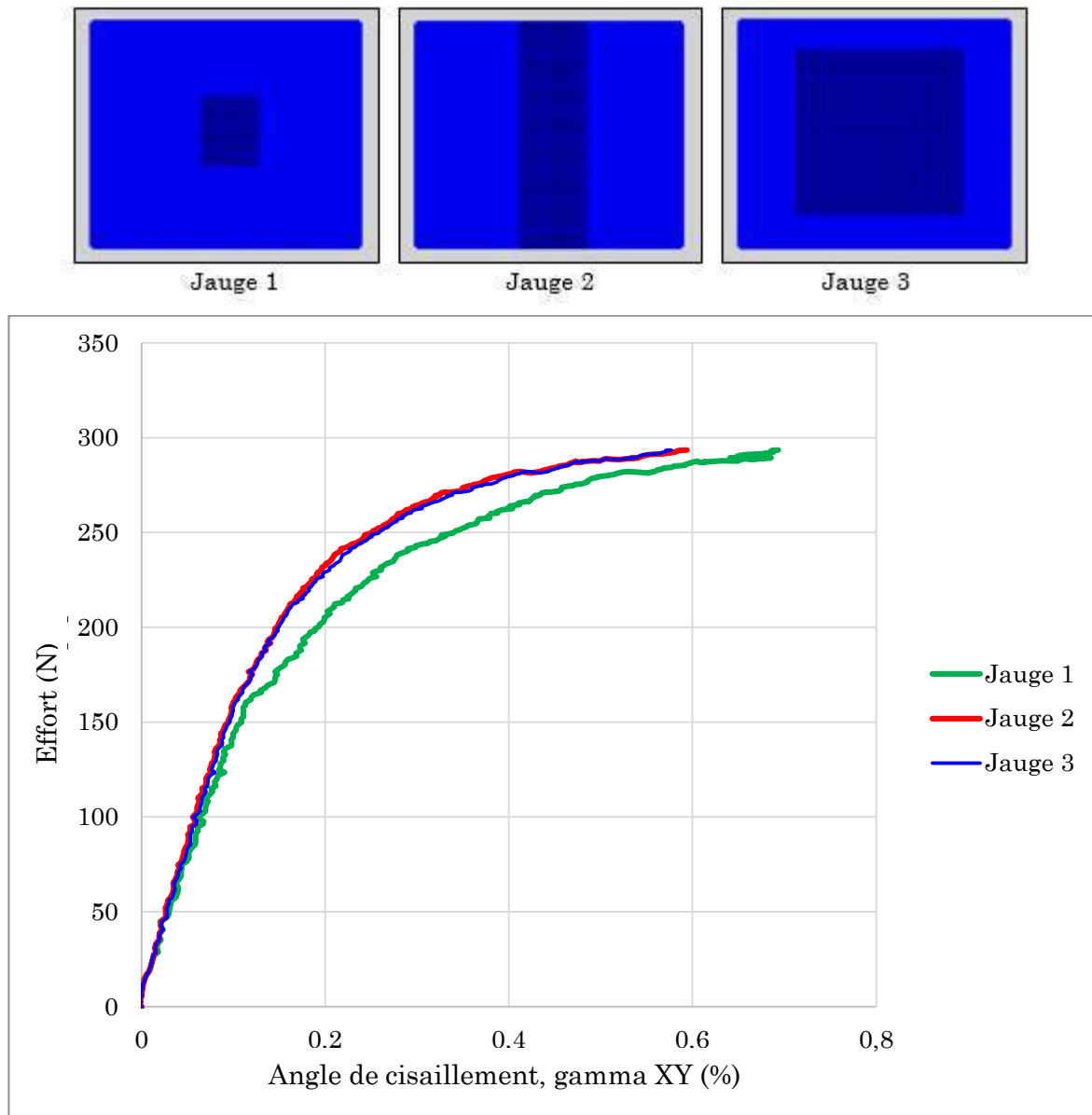
**Figure II.32** Courbe contrainte de cisaillement et déformations moyennes d'un essai cisaillement sur une monostrate

*ii. Influence de la taille de la jauge virtuelle sur les mesures de déformations moyennes*

Les déformations moyennes ont été mesurées en considérant plusieurs tailles de jauges virtuelles (**Figure II.33**). Si la taille est suffisamment grande pour mesurer un comportement moyen de l'éprouvette, les mesures sont peu dispersées (jauges 2 et 3). Au contraire, si la taille de la jauge virtuelle est inférieure au volume élémentaire représentatif (VER), on risque de mesurer des hétérogénéités locales de déformation de l'échantillon (jauge 1).

Par la suite, toutes les courbes de comportement présentées ont été mesurées en considérant les déformations moyennées sur la jauge 3.





**Figure II.33** Influence de la taille de la jauge virtuelle sur la mesure de l'angle de cisaillement moyen

*iii. Evolution du champ de déformation principale au cours d'un essai.*

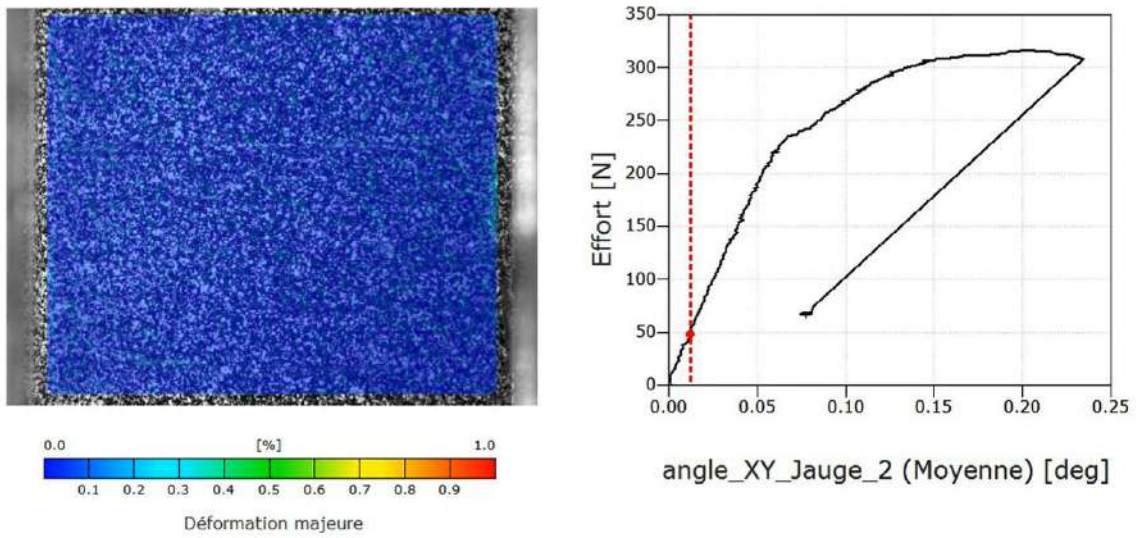
L'observation du champ de déformation principale permet de visualiser les mécanismes d'endommagement visibles en surface de l'éprouvette.

Dans un premier temps, un champ de déformation homogène au sein de la zone est observé (**Figure 34.a**).

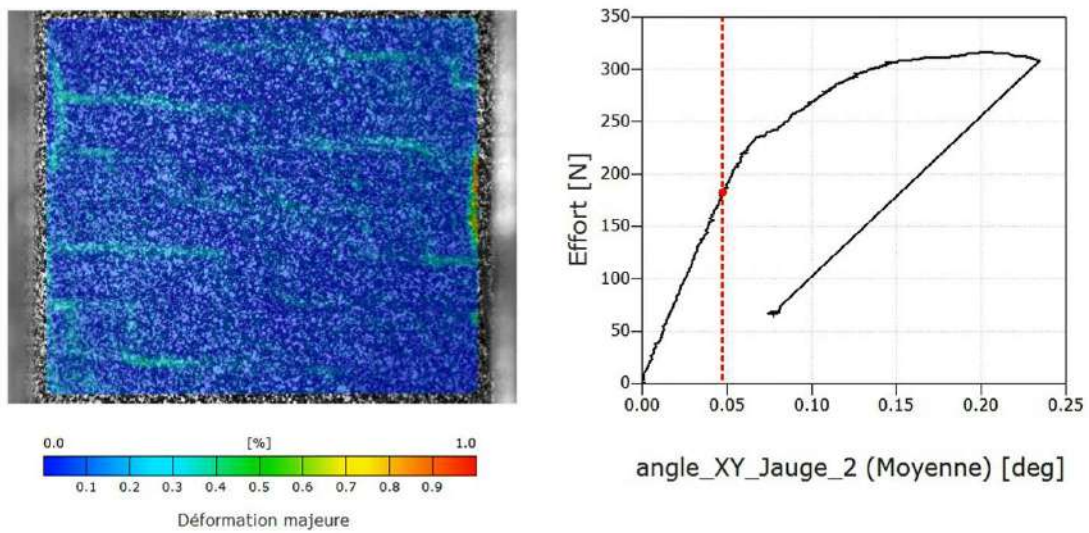
Puis un premier réseau de fissuration semble apparaître parallèlement aux fils de chaîne (horizontalement) lorsque le matériau commence à s'endommager (**Figure 34.b**).

Un second réseau de fissures orientées à 45° (perpendiculaires au chargement principal) se met ensuite en place jusqu'à rupture de l'échantillon (**Figure 34.c à 34.e**). Ce mode

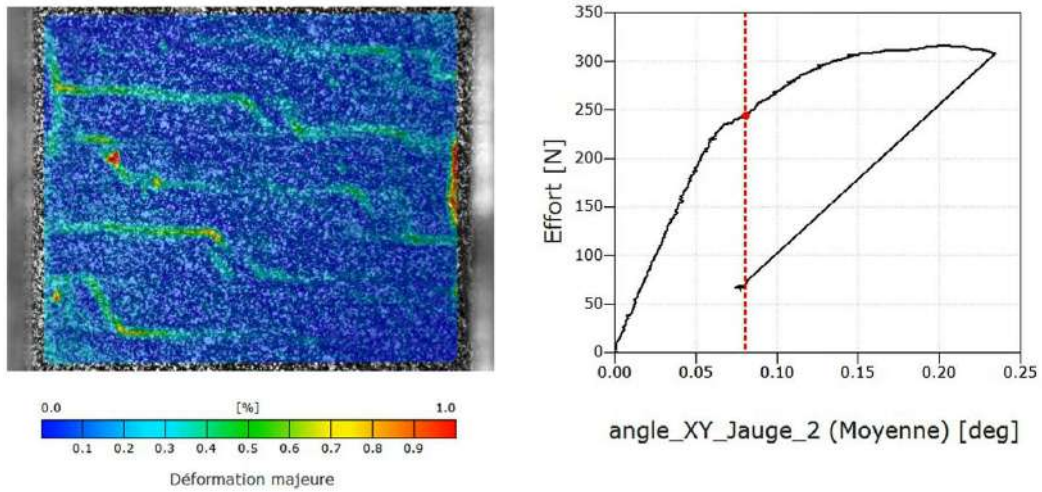
d'endommagement semble être à l'origine de la forte non-linéarité de la courbe de comportement en cisaillement.



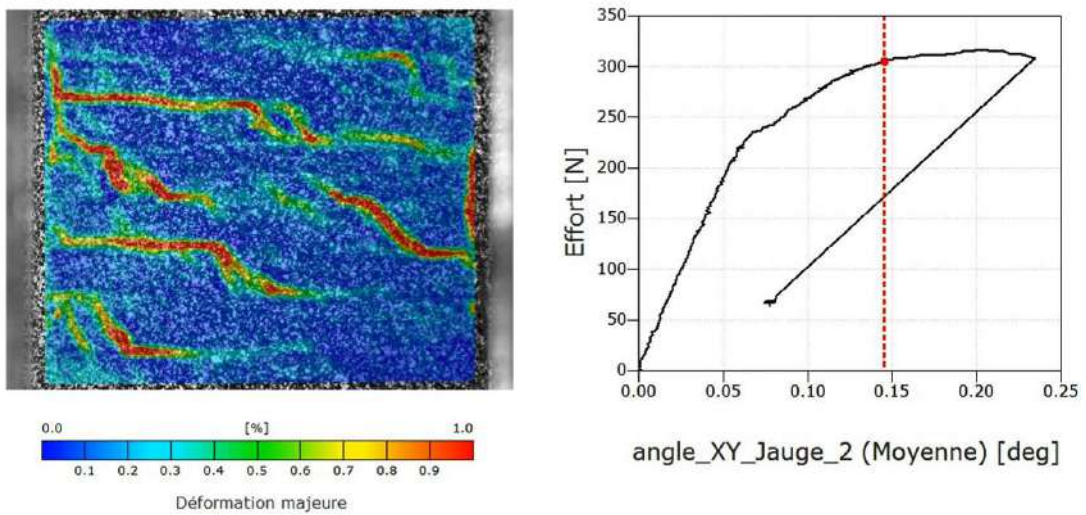
a



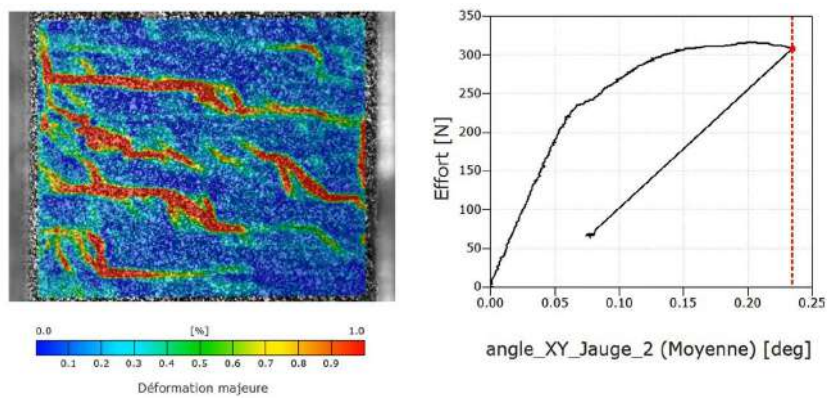
b



c



d



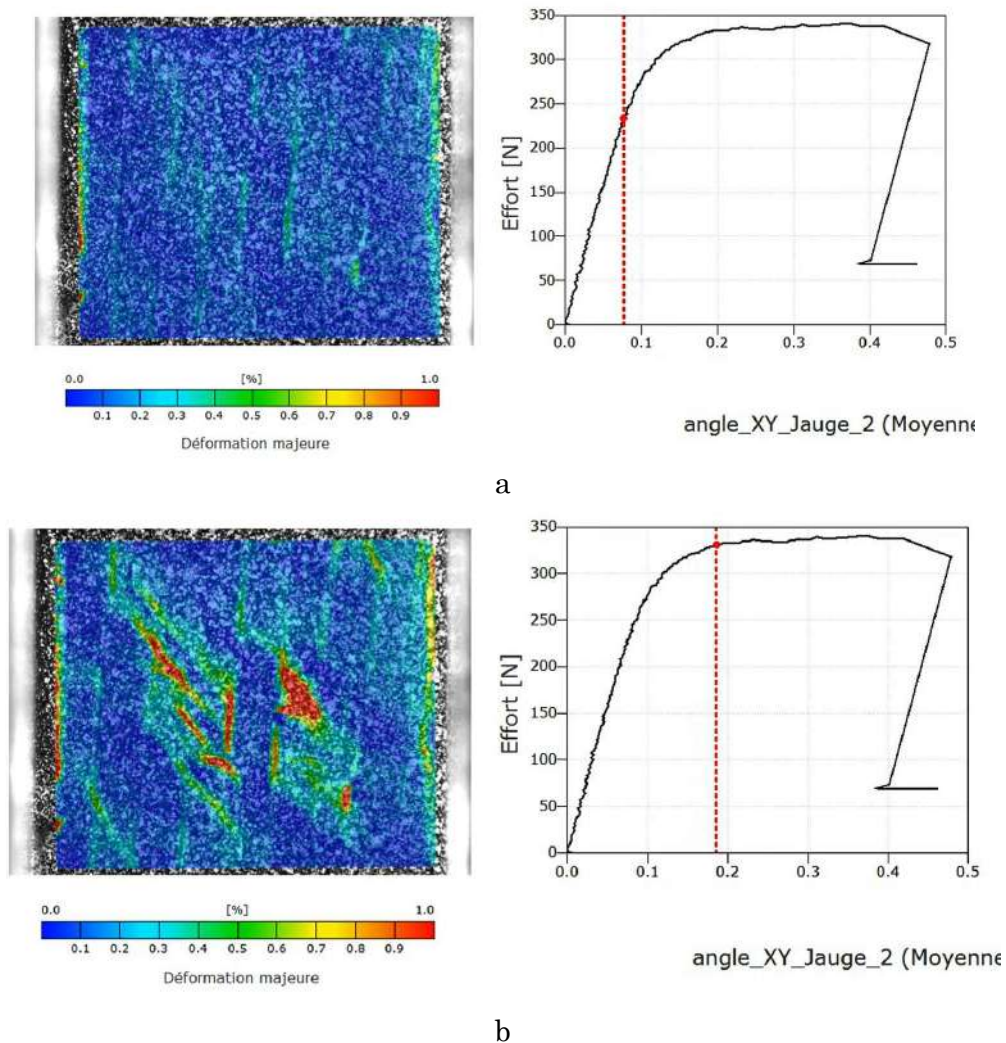
e

Figure II.34 Évolution du champ de déformation principale lors d'un essai de cisaillement sur monostrate

*iv. Influence de la face observée sur les champs de déformation observés*

Les monostrates ayant été élaborées à partir d'une texture satin, les deux faces présentent un motif textile identique bien que désorienté de 90°. Certains essais ont été réalisés en observant la face présentant les fils de chaîne orientés verticalement. Sur ces essais, le premier réseau de fissuration orienté par les fils de chaîne se caractérise par la création de fissures verticales (Figure II.35.a). On retrouve ensuite le second réseau de fissures orientées à 45° (Figure II.35.b).

Malgré cette différence, il ne semble pas y avoir d'effet de l'orientation de la face observée sur les mesures de déformations moyennes calculées sur la jauge virtuelle.

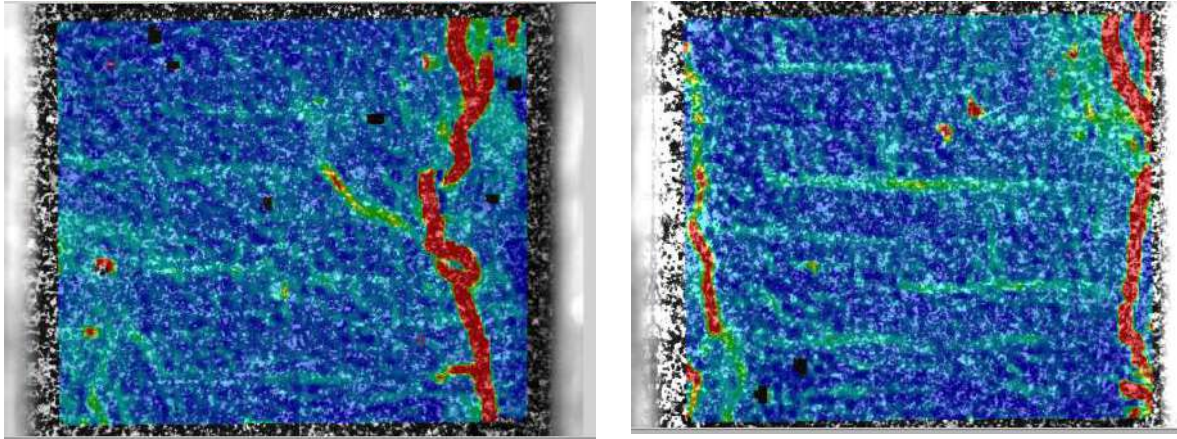


**Figure II.35** Champ de déformation principale sur monostrate avec les fils de chaîne verticaux

*v. Zone de rupture et validité des essais*

Un essai est considéré valide si la zone de rupture se situe dans la zone utile de l'échantillon et que le scénario d'endommagement observé par CIN est conforme à celui décrit précédemment au paragraphe iii.

Ainsi, certains essais ont dû être invalidés car l'endommagement était localisé en dehors de la jauge virtuelle (**Figure II.36**). Les courbes de comportement en cisaillement, ainsi que les contraintes et les déformations angulaires à rupture mesurées sur ces essais ne sont donc pas représentatives et ne seront pas considérées lors des analyses. Malgré cela, les modules de cisaillement mesurés semblent être représentatifs et compte tenu du faible nombre d'essais réalisés, leurs valeurs seront intégrées à la base de données des essais valides.



**Figure II.36 Exemples de champs de déformation d'essais considérés comme non valides (rupture en dehors de la zone observée)**

## **2. Essais Microscopiques**

### **a. Push-out**

#### **i. Préparation de l'échantillon**

Les essais de push-out sont réalisés sur des lames minces. Plusieurs étapes sont nécessaires pour les confectionner :

- fabrication d'un sandwich (**Figure II.37**) : la monostrate est prise en sandwich entre une plaque de wafer de silicium et une lame de verre, baignée dans une résine époxy G2<sup>17</sup>,
- découpe de précision à la scie à fil diamanté horizontale ESCIL,
- amincissement mécanique à la Minimet 1000 Buehler à l'aide de disques diamantés 30  $\mu\text{m}$  puis 15  $\mu\text{m}$ ,
- polissage fin de chaque face à l'aide de disques diamantés 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  puis 1  $\mu\text{m}$  à la Minimet 1000 Buehler.

<sup>17</sup> La référence commerciale de la résine est EPO-TEK® 375.



**Figure II.37 Schéma explicatif du collage sandwich réalisé pour les essais de push-out**

Les lames minces finales ont une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$ .

### *ii. Appareillage*

Le nanoindenteur utilisé est un NTX-P3 développé par la société Micro Materials Limited. Le schéma de fonctionnement est illustré en **Figure II.38**. L'appareil, conçu pour être utilisé en force imposée, possède une technologie dite horizontale puisque la transmission, la mesure des charges et des déplacements se fait par l'intermédiaire d'un pendule sur lequel l'indenteur est fixé horizontalement.

Les caractéristiques de l'appareil et de *l'essai* sont les suivantes :

- caméra vidéo haute résolution,
- précision de la visée : 1  $\mu\text{m}$ ,
- complaisance: 0,3 à 0,5 nm/mN,
- gamme de charge jusque 500 mN,
- résolution de la charge : 0,1  $\mu\text{N}$ ,
- résolution d'indentation : 0,01 nm,
- *pointe* : cône tronqué, surface plane, diamètre de l'extrémité 5,5  $\mu\text{m}$ ,
- *vitesse* : chargement à 1 mN/s et déchargement à 3 mN/s.

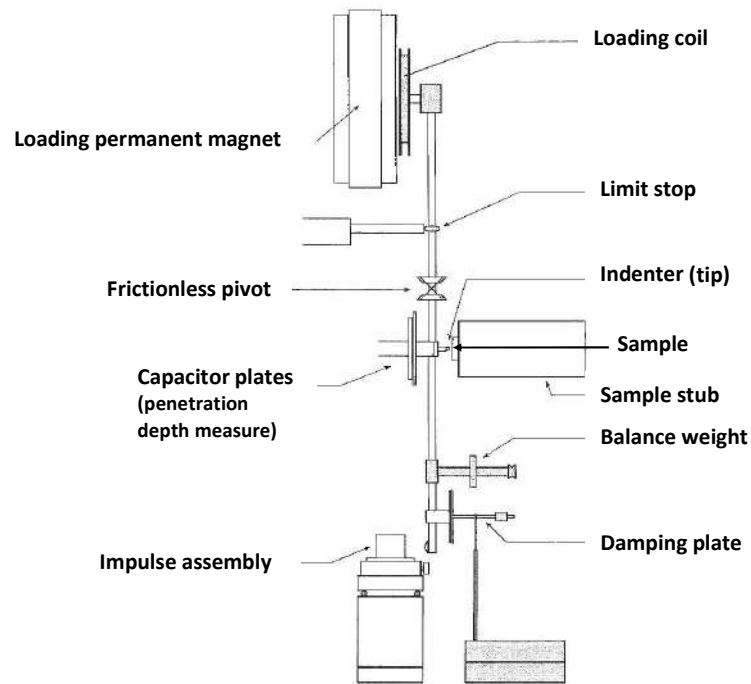


Figure II.38 Schéma de fonctionnement du nanoindenteur NTX-P3

Une quinzaine de fibres sont testées sur chaque lame mince. Elles sont réparties sur plusieurs torons afin d'évaluer la dispersion matériau. Pour chaque fibre testée, l'épaisseur de la lame, le diamètre de la fibre, et les forces de décohésion et maximales sont enregistrées et servent à calculer les différentes caractéristiques définies précédemment.

b. Analyse micromécanique des essais de traction dans l'axe : Pas de fissuration matricielle

Le pas de fissuration, i.e. la distance séparant deux fissures, est déterminé à partir d'observations morphologiques réalisées sur des éprouvettes mécaniques ayant subi un essai de traction cyclé. Les zones utiles de ces éprouvettes subissent avant observation une attaque chimique dite de Murakami. Cette attaque, basée sur un mélange de soude et de ferricyanure de potassium, permet de révéler les fissures qui se sont refermées après essai mécanique.

Une fois cette étape effectuée, les zones utiles des éprouvettes mécaniques sont collées sur un support d'observation de microscope électronique à balayage à l'aide de ruban adhésif carbone puis sont métallisées.

Les mesures du pas de fissuration se font sur toute la longueur disponible i.e. de la zone de rupture à la zone de collage des talons. Cette méthode est répétée sur au moins deux torons éloignés des bords de l'éprouvette. Cette méthodologie expérimentale permet d'approcher au mieux la dispersion du pas de fissuration sur l'ensemble du matériau.

Les contraintes de cisaillement déterminées pour chaque nuance d'interphase sont représentées sur la Figure II.39 ci-après :

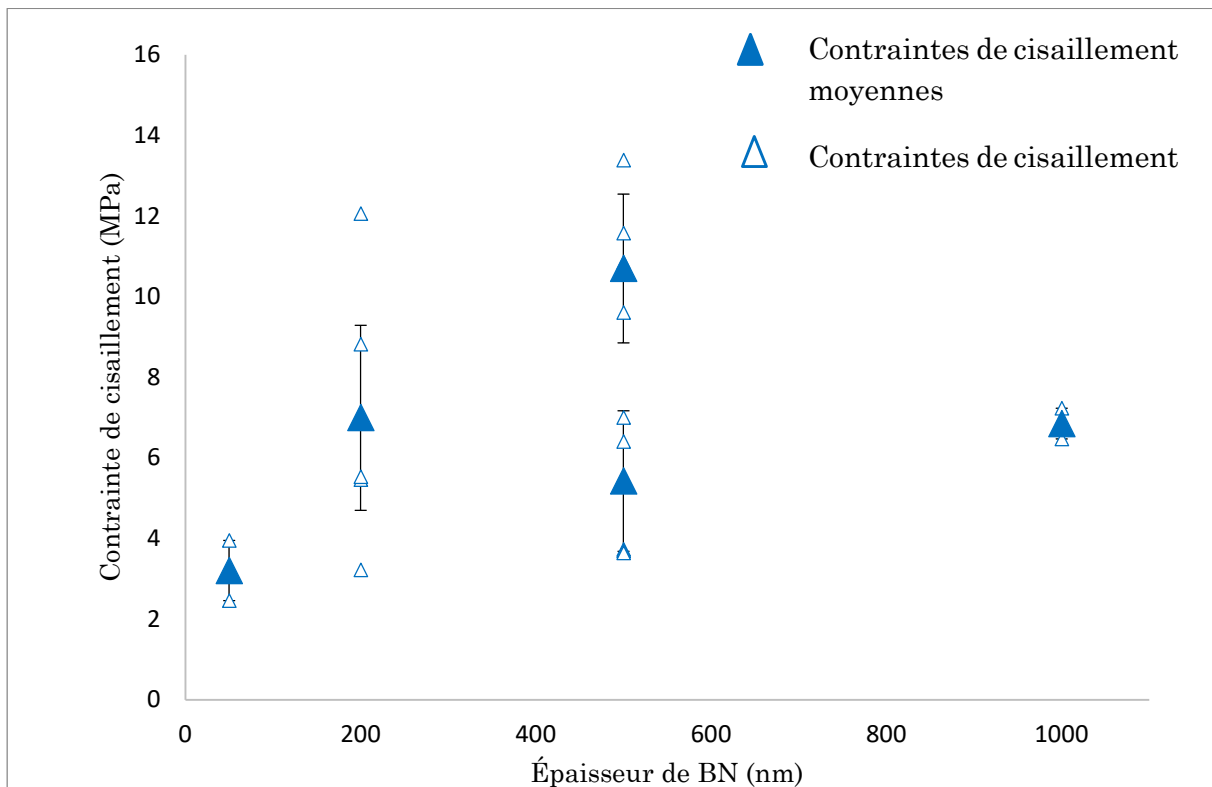


Figure II.39 Graphique présentant les contraintes de cisaillement interfaciales obtenues par la méthode du pas de fissuration après essais de traction

### C. Bilan de mise au point des essais mécaniques

Les résultats des essais de traction hors axe  $[\pm 45^\circ]$  ont montré que, d'un point de vue pratique, ce type d'essai est réalisable sur monostrate. Cependant, les déformations sont difficilement accessibles et ce pour plusieurs raisons. D'abord, les éprouvettes étant courbées à l'origine, un léger redressement de l'éprouvette a lieu en début de chargement ce qui fausse la focalisation de la caméra et induit une erreur lors de l'exploitation CIN et donc dans la détermination des déformations. Le collage de jauges de déformation directement sur le matériau est impossible puisque cela induirait localement un renforcement dû à la forte porosité. Ensuite, les fibres ne sont pas continues sur la longueur de l'éprouvette : seule la matrice  $\text{SiC}_{\text{CVI}}$  assure la cohésion du matériau. Les essais de traction hors axe à  $45^\circ$  ne seront donc pas utilisés dans la suite de cette thèse.

L'essai de flexion trois points à appuis rapprochés sur monostrates est possible, cependant il nécessite une technique de collage consistant soit à un assemblage d'éprouvettes entre elles, soit à la fixation d'un raidisseur. Toutefois, dans ces deux configurations, la relation essai mécanique – mécanisme d'endommagement est complexe avec comme question principale le mode de sollicitation de l'interphase. Les essais de flexion trois points à appuis rapprochés ne seront donc pas utilisés dans la suite de cette thèse.

Les essais de traction dans l'axe du renfort fibreux et ceux de cisaillement plan, quant à eux, ont nécessité une grande part de mise au point des protocoles d'essais afin d'obtenir une sollicitation mécanique optimale. Une fois ce travail réalisé, les courbes obtenues ont présenté une allure similaire à celles obtenues avec des composites massifs. Leurs



exploitations macroscopiques sont de ce fait effectuées de la même manière que pour des éprouvettes massives. Les essais de traction dans l'axe des fibres et les essais de cisaillement plan seront donc utilisés dans la suite de cette thèse.

Une fois le protocole de préparation des lames minces établi, les essais de push-out ne posent alors plus de problème significatif ni sur leur réalisation ni sur leur exploitation. Ces essais permettent bien de remonter aux valeurs interfaciales microscopiques recherchées i.e. les contraintes de décohésion  $\sigma_d$ , et de cisaillement interfacial  $\tau$ , le coefficient de frottement  $\mu$ , la contrainte radiale résiduelle à l'interface F/M  $\sigma_c$ , la ténacité à l'interface  $G_i$  et la contrainte axiale résiduelle  $\sigma_z$ . Les essais de push-out exploités à l'aide du modèle de K-P seront donc utilisés dans la suite de cette thèse.

Comme pour les essais de push-out, la difficulté pour la détermination du pas de fissuration consistait en la mise en place d'un protocole de mesure précis et représentatif. Cette difficulté surmontée, la méthode de détermination de la contrainte de cisaillement interfaciale microscopique à partir de pas de fissuration suite à des essais de traction cyclés ne pose pas de problème significatif.

Cependant, il apparaît que l'exploitation de cette contrainte de cisaillement ne permet pas de discriminer le complexe interfacial. En effet, la forte dispersion des résultats ne permet pas de mettre en évidence un effet de la cristallinité et/ou de l'épaisseur d'une interphase BN sur le comportement micromécanique. Pour diminuer cette dispersion et avoir une valeur de contrainte de cisaillement microscopique représentative, il faudrait multiplier les essais pour chaque configuration, ce qui n'est pas possible.

De plus, il faut tout de même noter qu'il s'agit d'un formalisme adapté à des microcomposites sans interphase (i.e. fibre + matrice), ce qui est loin du composite considéré par la monostrate.

Les essais de traction cyclés exploités à l'aide du modèle d'ACK ne seront donc pas utilisés dans la suite de cette thèse.

## IV. Conclusion

L'infiltration des gaz à haute température dans une multistrates de faible épaisseur, unique point bloquant identifié pour cette échelle de matériau modèle, a été étudiée. Il est apparu que l'infiltration du BN en cœur de multistrates est difficile aux hautes températures selon les conditions d'élaboration connues et appliquées au LCTS : il est impossible en l'état actuel d'obtenir une interphase BN répartie de manière homogène dans la multistrates, la rendant ainsi fragile et non caractérisable en mécanique. Cela rend rédhibitoire l'utilisation de ce type de préforme pour l'étude de la cristallinité de l'interphase. La monostrate, quant à elle, présente l'avantage d'une infiltration plus homogène à basse température et acceptable à haute température ainsi qu'une élaboration plus rapide. Plusieurs inconvénients quant à l'utilisation de cette préforme ont cependant été identifiés et peuvent être la cause de dispersion de résultats d'essais mécaniques : dimensions, courbure, légèreté, finesse des éprouvettes. Mais, il a été possible de pallier tous ces points.

D'un point de vue mécanique, deux approches sont possibles pour répondre à la problématique devant être traitée : une vision macroscopique ou microscopique. Diverses méthodes plus ou moins adaptées au matériau modèle monostrate ont donc été identifiées. Une comparaison approfondie a permis de cibler trois essais pertinents mais demandant une mise au point. Les résultats de cette campagne ont permis de définir une stratégie permettant la caractérisation mécanique du composite modèle monostrate qui consiste en :

- des essais de cisaillement plan pour caractériser le comportement macroscopique en cisaillement,
- des essais de traction dans l'axe du renfort fibreux pour caractériser le comportement macroscopique en traction,
- des essais de push-out pour caractériser sur le plan microscopique la force de liaison interfaciale F/M ainsi que d'autres facteurs indirects comme l'intensité des contraintes résiduelles.

Cependant, au vu des forts taux de porosité intra- et inter-torons mesurés sur des monostrates SiC<sub>CVI</sub> de cette première étude, il a été décidé de combler cette dernière par une étape de montée capillaire d'un métal fondu : le silicium. Ainsi, l'étude de l'influence du degré de cristallisation et de l'épaisseur de l'interphase BN sur le comportement mécanique d'un composite à matrice céramique se fera sur une préforme de type monostrate SiC-Si et non plus SiC<sub>CVI</sub>. Ce matériau, plus proche du matériau industriel A600, permet également de mesurer l'épaisseur correcte des monostrates.





## Chapitre III. : Morphologie des Matériaux

Le chapitre précédent a mis en lumière la difficulté de tester un CMC monostrate en mécanique. Ainsi, une stratégie propre à cette échelle de composite a été définie et mise en place : essais de cisaillement plan, essais de traction dans l'axe du renfort fibreux, et essais de push-out. Cet ensemble d'essais complémentaires nous permet de qualifier la liaison interfaciale F/M localement et le comportement mécanique macroscopique du matériau.

Cependant, pour comprendre au mieux l'influence de l'épaisseur et de la cristallinité de l'interphase BN sur les propriétés mécaniques d'un CMC SiC/BN/SiC, il est important de bien connaître le matériau et ses particularités.

Pour cela, une campagne de caractérisation, principalement microscopique, a été menée sur chaque nuance de CMC étudiée. Ce Chapitre III, dans un premier temps, définit la méthodologie de caractérisation. Ensuite, les caractéristiques microstructurales et morphologiques des matériaux d'intérêt sont exposées.

## I. Techniques de caractérisation

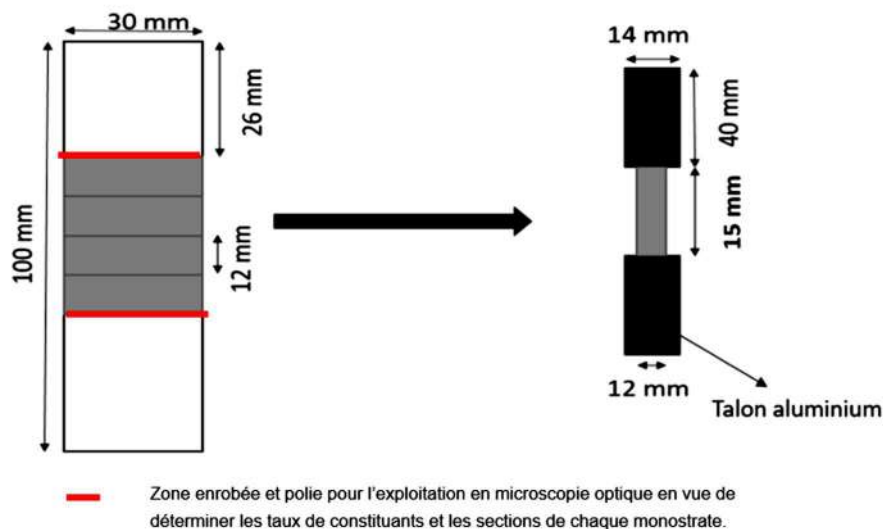
Trois techniques différentes ont été employées pour caractériser la microstructure et la morphologie des matériaux aux différentes échelles : la Microscopie Optique (MO), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Microscopie Electronique en Transmission (MET).

### A. Préparation des échantillons

#### 1. Découpe

Pour être caractérisées et testées en mécanique, les monostrates  $30 \times 100 \text{ mm}^2$  ont préalablement dû être découpées. Pour cela, la technique de découpe laser a été privilégiée comme cela est expliqué au chapitre précédent.

Le plan de découpe appliqué est présenté en **Figure III.1** avec en rouge les zones enrobées et polies et en gris les 4 éprouvettes mécaniques extraites de chaque monostrate.



**Figure III.1** Plan de découpe des monostrates et schéma des éprouvettes munies de leurs talons

#### 2. Microscopie optique (MO)

Pour être observées en MO, les extrémités des monostrates ont été enrobées à l'aide d'une résine époxy Epofix puis « poli miroir<sup>18</sup> » à la polisseuse automatique à pistons TEGRA. Il s'agit donc de coupes transverses des monostrates (i.e. faces polies perpendiculaires aux traits rouges sur la **Figure III.1**).

<sup>18</sup> Un polissage miroir consiste en une finition de polissage ne laissant aucun défaut, aucune rayures visibles en microscopie optique. Les défauts ont donc une taille inférieure au micromètre.

### 3. *Microscopie électronique à balayage (MEB)*

Pour le MEB, les échantillons ont été préparés de deux façons différentes : soit enrobés et polis miroir pour des observations en coupe transverse, soit juste nettoyés à l'aide d'acétone et d'éthanol pour être observés tels quels. Dans le cas des observations en coupe transverse, la préparation est identique à celle réalisée pour les observations de MO.

Dans les deux cas, les échantillons sont fixés à l'aide de ruban adhésif carbone sur des supports adaptés au MEB. La conductivité électrique du montage échantillon-porte objet a été assurée par la conjugaison de plusieurs moyens : ruban adhésif aluminium, laque d'argent et métallisation.

### 4. *Microscopie électronique en transmission (MET)*

Pour la MET, la préparation des lames minces prélevées dans les matériaux est un point important. En effet, dans la région d'intérêt, l'échantillon doit avoir une épaisseur de 100 nm environ pour la MET classique ou même 10 à 30 nm pour les techniques à résolution atomique.

La première étape de préparation consiste donc à faire une lame mince à partir d'un morceau de la monostrate. Pour cela, le morceau de monostrate est inséré dans un matériau « sandwich » de composition indiquée sur la **Figure III.2** suivante :



**Figure III.2 Schéma d'une coupe transverse d'un matériau "sandwich" pour la MET**

Ainsi formé, l'échantillon est ensuite découpé mécaniquement en tranches de 0,7 mm d'épaisseur et de 2,7 mm de long à l'aide d'une scie à fil diamanté.

Par la suite, les tranches sont polies mécaniquement sur les deux faces à l'aide de disques de polissage à grains fins (30 et 15  $\mu\text{m}$ ) pour atteindre l'épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  environ. Cet amincissement mécanique est effectué à l'aide d'une polisseuse Minimet 1000 (Buehler).

L'amincissement final, visant à atteindre la transparence électronique dans la zone d'intérêt, est effectué par bombardement ionique. Pour cela, deux méthodes différentes ont été utilisées dans cette thèse : l'ion Slicer et le FIB-MEB.

#### ➤ Large Faisceau D'ions (Ion Slicer EM-09100 IS JEOL)

Le principe de cette préparation repose sur le bombardement d'un échantillon par un faisceau d'ions argon de faible énergie. En son point d'impact, le faisceau arrache des atomes ou des molécules de l'échantillon, amincissant ainsi progressivement la zone d'intérêt. De plus, une courroie mince faisant office de masque permet de faibles angles d'irradiation du faisceau d'Ar (de 0 à 6°), améliorant ainsi la précision de l'amincissement en réduisant considérablement les différents artefacts possiblement observables comme

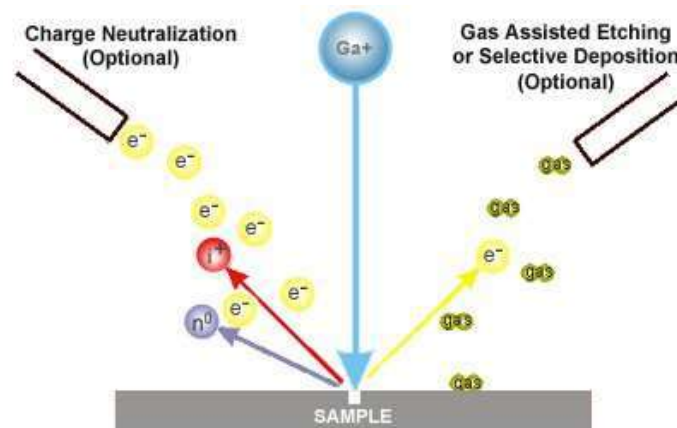
l'échauffement du matériau, l'endommagement par irradiation, l'implantation ou encore l'érosion sélective. On obtient ainsi une excellente lame mince avec peu d'artefacts, même dans les matériaux les plus mous.

Cette technique de préparation de lames minces permet donc un amincissement progressif des deux faces en simultané. La zone d'intérêt, i.e. transparente aux électrons, s'étend de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres carrés.

➤ Faisceau d'ions focalisé (Focussed Ion Beam – FIB)

Les préparations FIB (focused ion beam) ont été réalisées au Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing de Toulouse sur un dual beam FEI Helios 600i. La colonne ionique (FIB) est couplée à un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un micromanipulateur pour l'extraction des échantillons.

Comme le montre la **Figure III.3**, le faisceau d'ions primaires de gallium ( $\text{Ga}^+$ ) frappe la surface de l'échantillon et pulvérise une petite quantité de matériau qui quitte la surface sous forme d'ions secondaires ( $i^+$  ou  $i^-$ ) ou d'atomes neutres ( $n^0$ ). Le faisceau primaire produit également des électrons secondaires ( $e^-$ ). Ainsi, il est possible de former des images avec les deux signaux ionique et électronique : celui des ions pulvérisés et celui des électrons secondaires.



**Figure III.3** Schéma de principe du FIB-MEB

Avec de faibles courants de faisceau primaire, très peu de matériau est pulvérisé. Tandis qu'avec des courants primaires plus élevés, une grande quantité de matériau peut être éliminée par pulvérisation, ce qui permet un fraisage de précision de l'échantillon jusqu'à un micromètre, voire même à une échelle nanométrique.

Ainsi, le FIB peut être utilisé à la fois pour préparer des lames minces pour MET, mais aussi pour des observations nécessitant des découpes plus grossières telles que le suivi de fissures dans la profondeur du matériau.

En effet, comparée à d'autres techniques, la préparation des lames MET à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé est une technique ciblée à l'échelle nanométrique qui permet d'effectuer la découpe d'une lame mince avec une grande précision à l'endroit désiré, tels



qu'un joint de grain ou un défaut dans un matériau. La lame ainsi produite présente une superficie très restreinte de l'échantillon à observer (quelques micromètres carrés). Comme l'ion slicer, cette technique de préparation de lames minces permet un amincissement progressif des deux faces en simultané.

Cependant, la littérature identifie plusieurs artefacts possibles sur les coupes transversales réalisées au FIB-MEB [Giannuzzi 05].

Le premier est la striation du matériau se traduisant sur l'image par des traits verticaux dus à l'arrivée des ions  $\text{Ga}^+$ . Les stries, également appelées rideaux, se produisent lors de la découpe de matériaux de différentes duretés ou épaisseurs comme l'association de BN et de SiC. Un ajustement adéquat des paramètres de découpe et/ou le dépôt d'une couche de planarisation en platine peuvent contrôler cet artefact.

Le deuxième artefact identifié est la re-déposition. Lors de la découpe d'une zone de grande taille, une fois retirée, toute la matière n'est pas extraite de la chambre. Une partie vient se déposer à l'intérieur de la zone d'observation, bouchant peu à peu la piscine d'observation creusée. Ce type d'artefact peut également être contrôlé en ajustant les paramètres de découpe.

Un troisième artefact rencontré, mais facilement évitable par une préparation soignée de l'échantillon, est dû aux décharges électrostatiques dans la chambre d'observation. Au FIB, l'échantillon en cours de préparation est soumis à des bombardements d'ions de haute énergie : des parties de celui-ci, voire l'échantillon entier, peuvent accumuler plusieurs milliers de volts de charge. La création d'un chemin de décharge tel qu'un recouvrement en carbone de toute la surface de l'échantillon permet d'éliminer cet artefact.

Moins courante, la contamination aux ions  $\text{Ga}^+$  peut également être rencontrée. Il s'agit d'une amorphisation locale du matériau étudié puisque ces ions viennent s'implanter dans la matière, ce qui induit une déformation de la maille. La présence ou non de ce phénomène est facilement vérifiable en cherchant la présence des pics de Ga sur des spectres de dispersion d'énergie des rayons X des matériaux étudiés par FIB.

## **B. La microscopie**

### **1. Interactions faisceau incident – matière**

#### **a. Lumière - matière**

Dans le cas d'un faisceau incident de type lumière blanche (longueur d'onde dans le spectre visible), les corpuscules échangés lors de l'absorption ou de l'émission de lumière par la matière sont les photons.

#### **b. Électrons – matière**

Un électron issu d'un faisceau incident (électron primaire) pénétrant dans la matière subit de nombreuses interactions avec transfert d'énergie avec les électrons appartenant aux orbitales atomiques de cette matière (on parle d'interactions inélastiques). Ainsi, suite à

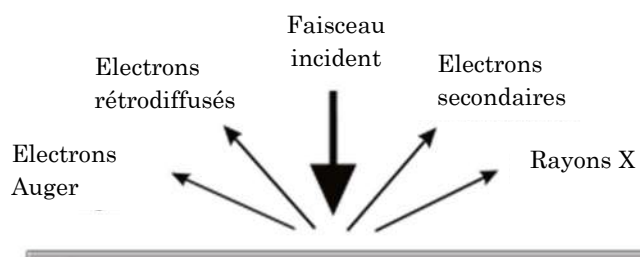
ces multiples transferts, l'électron primaire perd progressivement de l'énergie et ralentit jusqu'à ce qu'il soit absorbé complètement par la matière rencontrée.

Du point de vue de l'atome rencontré, cet apport d'énergie extérieur provoque la transition de l'état fondamental à l'état excité de l'atome avec notamment l'émission d'électrons secondaires (SE, **Figure III.4**). Ceux-ci sont le plus souvent issus des niveaux de valence et possèdent une très faible énergie cinétique.

La désexcitation de l'atome ionisé à une couche interne est également accompagnée d'émissions :

- soit électromagnétique (spectre de rayons X),
- soit électronique (transition Auger).

L'électron primaire peut également interagir directement avec le noyau atomique en étant dévié de sa trajectoire incidente. Il s'agit d'interactions élastiques (ou quasi-élastiques) puisque cette fois il n'y a pas (ou peu) de transfert d'énergie. Ces déviations peuvent conduire l'électron primaire à ressortir de la cible, c'est l'émission rétrodiffusée (BSE).



**Figure III.4** Schéma explicatif de l'interaction entre un faisceau électronique incident et la matière

## 2. Généralités concernant la microscopie




Par définition, un microscope est un instrument d'optique qui, grâce à une ou plusieurs lentilles, permet d'observer des éléments invisibles ou difficilement visibles à l'œil nu en donnant l'image agrandie virtuelle d'un objet éclairé. La microscopie repose donc sur les interactions d'un faisceau incident avec la matière.

Un microscope est constitué des principaux éléments suivants :

- une source de rayonnement,
- une optique constituée de plusieurs lentilles assurant la fonction d'agrandissement,
- un détecteur permettant l'observation ou l'enregistrement de l'image.

En fonction de l'échelle d'observation souhaitée, il existe au LCTS plusieurs types de microscopes (**Tableau III.1**).

**Tableau III.1 Comparatif des différentes techniques de microscopie**

	Microscope Optique	Microscope Electronique à Balayage	Microscope Electronique en Transmission
	<b>Nikon ME600L</b>	<b>FEI 400 FEG</b>	<b>Philips CM30ST</b>
			
Source Rayonnement	Lumière Blanche	Electrons	Electrons
Tension d'accélération	Ø	10 – 30 kV	300 kV
Type de lentilles	Verre	Électromagnétique	Électromagnétique
Pression d'observation	Atmosphérique	Vide ( $10^{-3}$ Pa)	Ultravide ( $10^{-8}$ Pa)
Résolution	0,3 $\mu$ m	$\approx$ 1,5 nm (15 kV HV et 30 kV ESEM)	0,2 nm
Mode d'images - Détecteurs	Fond clair	BSED (BSE en HV) LFD (SE + BSE en LV et ESEM) ETD (SE + BSE en HV)	Fond clair Fond noir DEAS MET-HR

### 3. Particularités

#### a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

##### i. Électrons secondaires SE

Ces électrons, peu énergétiques, proviennent des couches superficielles du matériau. Ainsi, un électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. La résolution atteinte avec les électrons secondaires est donc faible.

De plus, la moindre variation d'orientation de surface de l'échantillon modifie la quantité d'électrons collectés. Ces électrons secondaires permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

### *ii. Électrons rétrodiffusés BSE*

Les électrons rétrodiffusés ont une énergie relativement élevée par rapport à celle des électrons secondaires puisqu'ils sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ils peuvent être émis depuis une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera relativement plus élevée.

De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon : les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Ainsi, les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette analyse qualitative permet de ce fait d'évaluer l'homogénéité chimique (contraste chimique) d'un échantillon.

### *iii. Chambre environnementale*

Un échantillon peu conducteur, comme le sont les composites à matrice céramique SiC/SiC, accumule les électrons sur la surface. On dit alors que l'échantillon charge, ce qui gêne l'observation. Une façon de remédier à ce problème est de travailler en chambre environnementale, c'est-à-dire sous vide partiel.

En effet, la MEB à chambre environnementale ou ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) permet d'observer, sans les métalliser en surface, des échantillons non conducteurs. Pour cela, les échantillons sont maintenus en atmosphère humide (vapeur d'eau) sous pression de 130 Pa. Du fait de la présence de vapeur d'eau, les électrons accumulés sur l'échantillon sont neutralisés par les charges positives de gaz engendrées par le faisceau incident. L'observation est alors possible par le détecteur LFD qui collecte à la fois les électrons secondaires et rétrodiffusés.

La microscopie électronique à balayage révèle donc des contrastes topographiques ou chimiques.

## *b. Microscopie électronique à transmission (MET)*

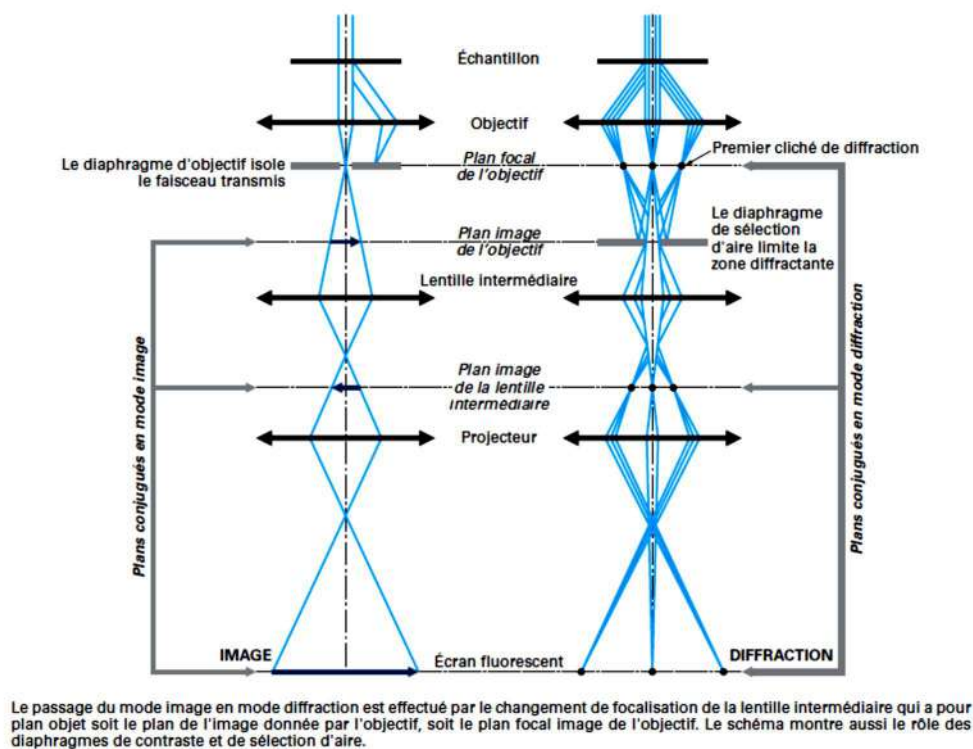
En Microscopie Electronique à Transmission, l'échantillon à observer est placé en haut de la colonne où il est traversé par un faisceau d'électrons. La colonne est notamment équipée d'une lentille objectif et d'un système de projection sur un écran fluorescent situé en bas. Des diaphragmes peuvent être placés dans le plan focal et le plan image de la lentille objectif.

Deux modes principaux d'observation des échantillons sont possibles (**Figure III.5**) :

- le mode Image qui permet l'observation des échantillons par transparence,
- le mode Diffraction qui permet de recueillir les diffractogrammes.

En mode image, la configuration conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image de la lentille « Objectif ». Un diaphragme d'objectif (dit « de contraste »), placé dans le plan focal de la lentille Objectif, permet d'ajuster les contrastes de l'image formée. Le mode Image comprend le mode Fond Clair (FC), Fond Clair Contrasté (FCC) et le Fond Noir (FN). Il est principalement dépendant de la nature cristallographique de l'échantillon qui modifie l'image. En effet, en traversant plusieurs domaines cristallographiques différents, le faisceau électronique est plus ou moins diffracté en plusieurs petits faisceaux. Grâce aux lentilles magnétiques et aux diaphragmes, ceux-ci sont soit supprimés pour n'utiliser que le faisceau direct non diffracté (FCC), soit recombinaison avec le faisceau direct (FC), soit utilisés seuls (FN) pour former l'image. Il s'agit d'un contraste de diffraction.

En mode Diffraction, on recueille le diffractogramme. Ce mode utilise non plus un diaphragme d'objectif, mais un diaphragme de sélection d'aire inséré dans le plan image de la lentille objectif. Il est alors appelé diffraction électronique à aire sélectionnée.



**Figure III.5 Trajets des électrons en mode image (champ clair en condition à "deux ondes") et diffraction en aire sélectionnée dans le cas d'un faisceau incident parallèle [Karlik 08]**

Ces deux modes d'observation sont complémentaires l'un par rapport à l'autre puisque le mode image est une image agrandie de l'échantillon tandis que le mode diffraction est une carte des directions de diffraction pour une structure donnée dans une orientation donnée. Par un jeu adapté de diaphragmes entre le plan focal et le plan image de la lentille objectif, l'expérimentateur dispose donc d'une grande variété de modes d'observation.

*i. Mode Fond clair (FC et FCC)*

L'utilisation d'un petit diaphragme d'objectif permet de sélectionner uniquement le faisceau d'électrons transmis en ligne droite par l'échantillon. Seuls les électrons non diffractés forment l'image. Les contrastes entre zones de cristallinité différentes au sein d'un même échantillon sont alors exacerbés : les zones de l'échantillon diffractant fortement le faisceau apparaissent les plus sombres. Il s'agit du mode Fond Clair Contrasté.

L'utilisation d'un diaphragme d'objectif de taille plus importante laisse passer le faisceau direct et les premiers faisceaux diffractés. Concrètement, cela se traduit par un moins bon contraste que le mode FCC, mais une meilleure brillance. Il s'agit du mode Fond Clair. Il est utilisé pour explorer les zones moins fines de l'échantillon, et permet d'étendre le domaine d'observation.

*ii. Mode Fond noir (FN)*

Le mode FN permet, grâce au diaphragme objectif, de former une image contrastée en fonction d'un angle de diffraction des électrons particulier : les zones de l'image qui diffractent à des angles différents apparaissent sombres.

Ainsi, l'utilisation d'un petit diaphragme objectif permet de sélectionner uniquement un faisceau diffracté et, par conséquent, d'éclairer les zones de l'échantillon présentant une structure et une orientation cristallographique particulière. C'est ce mode qui, par son caractère sélectif, met le mieux en valeur la nature cristalline de l'échantillon.

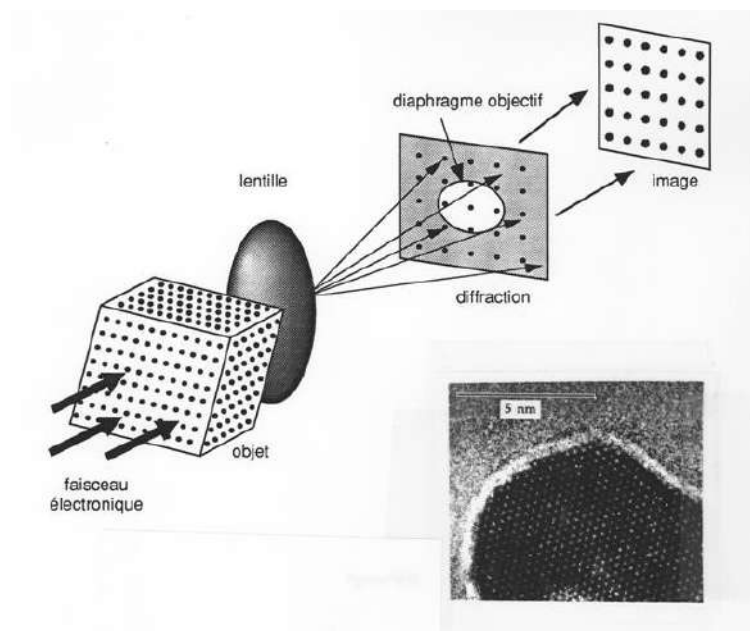
Particulièrement, dans le cas du BN, c'est la famille de plans de base hexagonaux qui est étudiée. En effet, cette famille de plans, dont l'orientation correspond à l'orientation de l'interphase, présente la tache de diffraction de premier ordre la plus intense sur le cliché correspondant.

*iii. Microscopie à haute résolution (MET-HR)*

L'utilisation d'un diaphragme objectif de taille importante, laissant donc passer le faisceau principal ainsi que les premiers faisceaux diffractés, permet également de recueillir sur l'écran d'observation une figure d'interférence entre tous ces faisceaux. Une fois agrandie, cette image présente toutes les propriétés de périodicité et de symétrie cristallines correspondant au cliché de diffraction sélectionné (**Figure III.6**). Elle est constituée d'une juxtaposition de points blancs et noirs alignés, avec des distances entre ces alignements égales aux distances interréticulaires dans le cristal réel (qui correspondent à la projection des colonnes atomiques individuelles orientées parallèlement au faisceau incident). Les images en haute résolution sont donc bien des projections des structures cristallines. Dans le cas du BN turbostratique, où une seule famille de plans donne une tache de diffraction intense et focalisée, les images recueillies sont principalement des images à réseau de franges.

Noyées dans un bruit de fond environnant, les images obtenues en haute résolution peuvent s'avérer être difficilement exploitables. Pour amoindrir ce bruit, et accentuer le

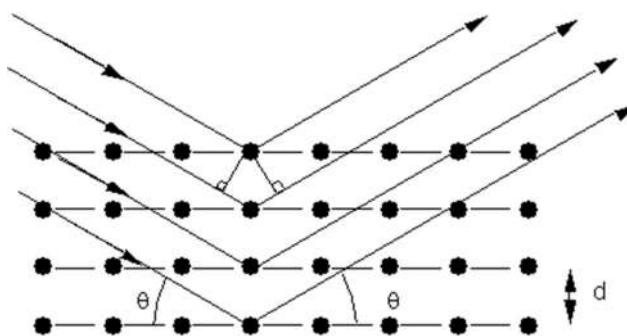
contraste de franges, il est possible d'appliquer un filtre par transformée de Fourier. Dans ce cas, un masque permet de sélectionner les taches de diffraction des plans que l'on met en exergue sur un cliché de diffraction d'une image MET-HR sans tenir compte du bruit de fond environnant. Ce cliché spécifique, retransformé par l'inverse de la transformée de Fourier, donne une image très nette et très contrastée de l'image initiale. C'est la juxtaposition des deux images, transformée et non transformée, qui donne l'image filtrée par transformée de Fourier.



**Figure III.6** Relation entre la structure cristalline tridimensionnelle d'un échantillon, son diagramme de diffraction et l'image agrandie de sa structure atomique projetée

#### *iv. Mode diffraction*

Un échantillon cristallin, associé à un réseau cristallin, peut être décrit comme un empilement de plans atomiques séparés par une distance interréticulaire  $d$ , vis-à-vis d'un faisceau incident décrit comme une onde (avec une longueur d'onde), les faisceaux diffractés se comportant comme des plans semi-réfléchissants. Ainsi, un faisceau incident peut être diffracté par les plans cristallographiques d'un réseau cristallin en faisceaux réfléchis (**Figure III.7**).



**Figure III.7** Diffraction de Bragg par une famille de plans équidistants.

Cependant, pour qu'il y ait diffraction, ces faisceaux doivent être en phase : la différence de marche entre les faisceaux diffractés doit être égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde de la radiation incidente, selon la loi de Bragg bien connue (**Équation III.1**) :

**Équation III.1 Loi de diffraction de Bragg par un réseau cristallin**

$$2d \sin(\theta) = n \lambda$$

Avec

$d$  la distance interplanaire (interréticulaire) dans le réseau cristallin,  
 $2\theta$  l'angle de diffraction entre le faisceau incident et le faisceau transmis,  
 $\lambda$  la longueur d'onde.

Dans le cas de la diffraction électronique, du fait de la faible longueur d'onde des électrons, les plans qui diffractent sont parallèles au faisceau incident et donnent lieu, sur un diffractogramme, à un point dont la position par rapport à la tache centrale permet l'identification du plan. Ce diffractogramme caractéristique du cristal analysé, permet de remonter à la fois à la structure cristalline (type de symétrie, distances interatomiques) de l'échantillon, mais aussi à l'orientation du réseau cristallin par rapport à la direction du faisceau incident appelée « axe de zone ».



## II. Microstructures des matériaux

### A. Renfort fibreux

La fibre utilisée, tissée sous forme de tissu satin de 8, est la Hi-Nicalon type S<sup>TM</sup> produite par la société Nippon Carbon (Japon). La bibliographie a montré que cette fibre présente une quasi-stœchiométrie. Les taux de carbone libre et d'oxygène sont faibles avec respectivement 3% et 0,2% atomique. La taille des cristallites SiC- $\beta$  est comprise entre 50 et 100 nm (**Figure III.10**).

Des auteurs [Bunsell 00; Bunsell 06; Buet 12] ont approfondi la caractérisation en montrant que :

- le silicium est lié au carbone et forme très peu d'oxycarbure de silicium (**Figure III.9**),
- le ratio de C/Si est quasi constant à la surface de la fibre (**Figure III.9**),
- le taux d'oxygène est bas à la surface de la fibre (**Figure III.8**),
- la surface de la fibre présente également une quantité négligeable de silice (**Figure III.9**),
- l'extrême surface de la fibre contient une couche riche en carbone (**Figure III.8**),
- la surface de la fibre semble être assez lisse [Buet 12].

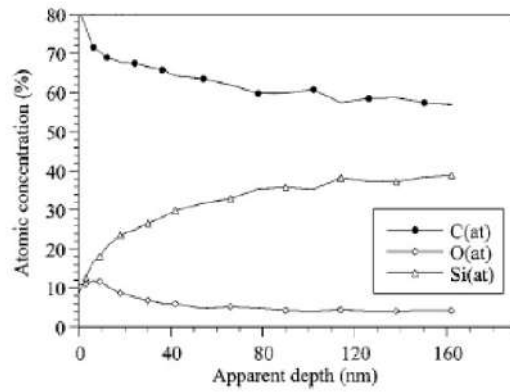


Figure III.8 Profil par spectrométrie des électrons Auger de la fibre Hi-Nicalon S [Bunsell 06]

Fibre	Hi-Nicalon S (1)	Hi-Nicalon S (2)
Chemical analysis (W%)		
Si	66.94	66.55
C	31.74	31.35
O	1.32	1.85
Al	—	—
C/Si (at.%)	1.10	1.13
Chemical formula	$\text{SiC}_{1.10}\text{O}_{0.016}$	$\text{SiC}_{1.13}\text{O}_{0.022}$

Figure III.9 Composition chimique de la surface de la fibre HNS obtenue par spectrométrie des électrons Auger pour deux lots de fibres (1) et (2) [Buet 12]

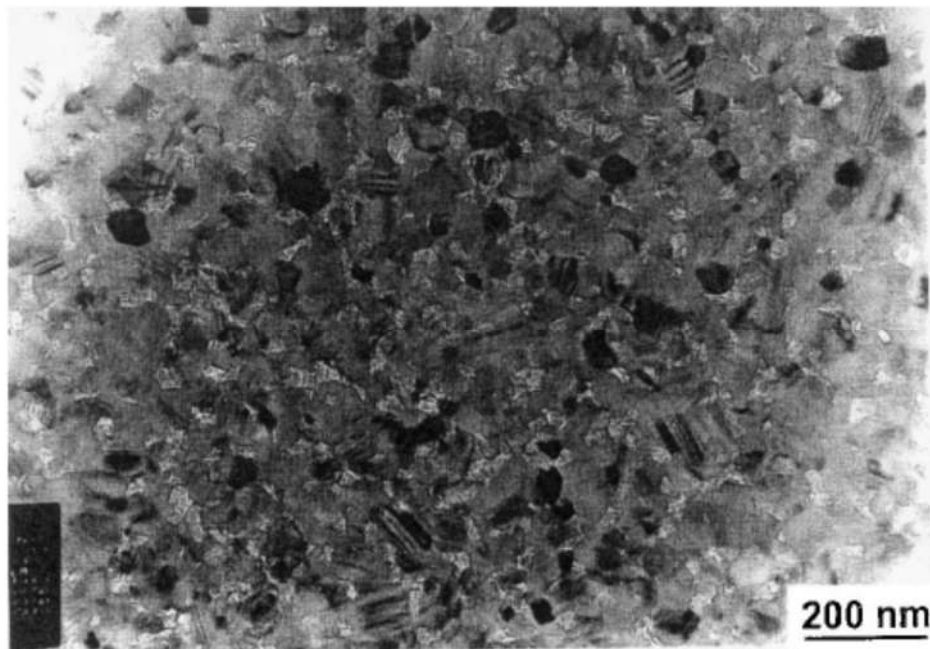


Figure III.10 Microstructure de la fibre Hi Nicalon type S, montrant les grains de SiC (50-100 nm) et le carbone turbostratique libre aux joints triples [Bunsell 00]

Or, la bibliographie a également mis en évidence le fait qu'une fine couche de carbone libre et/ou de silice à la surface de la fibre induisent une interphase BN de type I. Entre autres, cela empêche le comportement de type II de l'interphase et par conséquent compromet

l'étude spécifique de l'influence de l'épaisseur et de la cristallinité de cette interphase sur les propriétés mécaniques du composite.

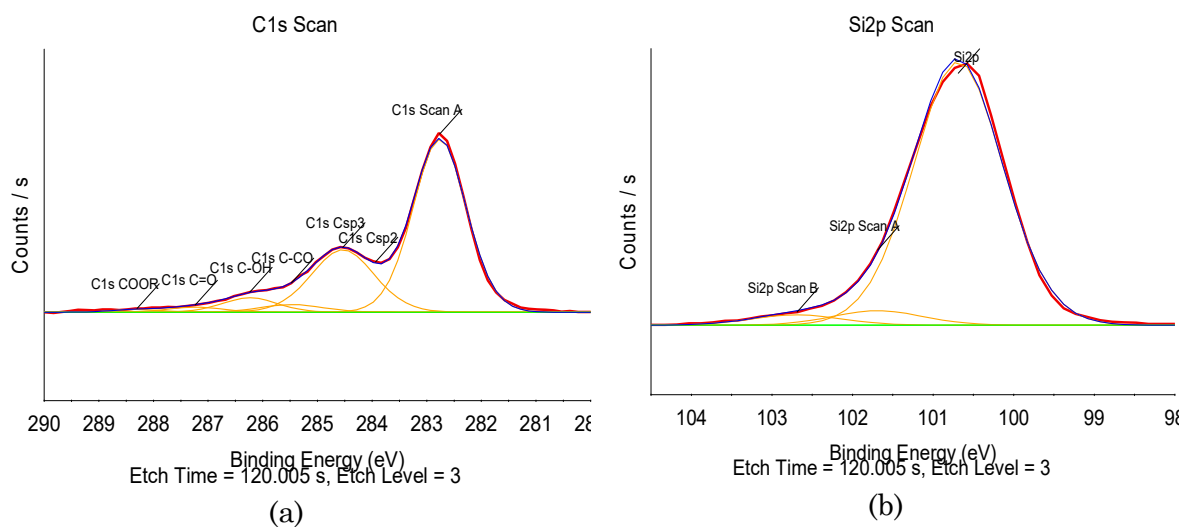
Pour pallier ce problème, Safran Ceramics (SCe) a mis au point un traitement particulier qui a été appliqué aux fibres employées dans cette thèse. Celui-ci consiste en un traitement de désensimage par oxydation suivi d'un traitement acide visant à éliminer le carbone libre et la silice en surface de fibre [Loison 16]. Des analyses EDS calibrées (**Tableau III.2**) réalisées sur 15 fibres indépendantes ont permis de valider la pertinence de ce traitement puisque le ratio de C/Si est quasi-stœchiométrique à la surface de la fibre ( $\approx 1,02$ ).

**Tableau III.2 Pourcentages atomiques en C et Si des fibres HNS obtenus par pointés EDS après traitement SCe**

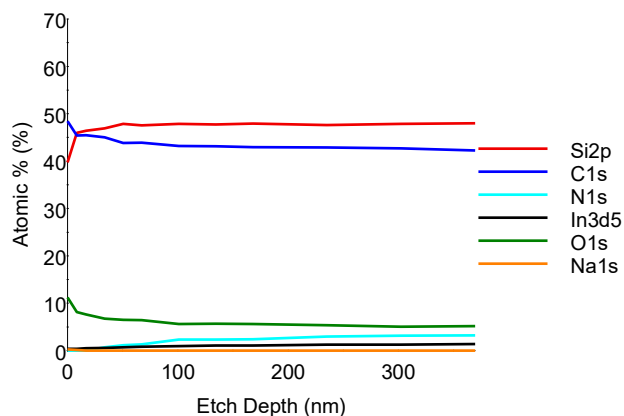
C (%at)	Si (%at)
$50 \pm 2$ (CV = 4%)	$49 \pm 2$ (CV = 4%)

Des analyses XPS réalisées à l'extrême surface de ces mêmes fibres (**Figure III.11**, **Figure III.12**) valident ce résultat :

- la présence de liaisons Si-C majoritaires (Si2p à 100,7 eV et C1s à 282,8 eV),
- la tendance à avoir Csp<sup>3</sup> et non Csp<sup>2</sup> pour le carbone libre,
- l'absence de silice (Si2p à 103,5 eV), mais la présence de sous oxydes minoritaires (Si2p à 102,8 eV et 101,7 eV).



**Figure III.11 Spectres XPS du carbone (a) et du silicium (b) après 120s de décapage réalisés sur des fibres HNS après traitement spécifique SCe**



**Figure III.12 Profils des pourcentages atomiques du Si, C et O des fibres HNS après traitement spécifique SCe**

De plus, des analyses MET-HR ont montré que la fibre, après traitement spécifique SCe, présente une rugosité de surface de la taille des grains de SiC ( $\approx 20$  nm). La surface de la fibre peut donc être considérée comme quasi-lisse (**Figure III.13**).

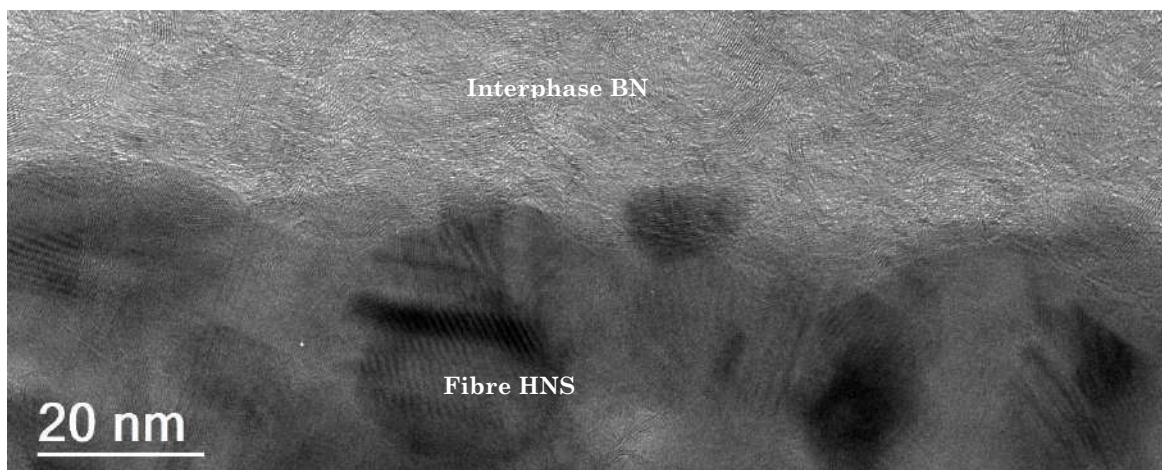


Figure III.13 Image MET-HR de l'interface fibre HNS/BN mettant en évidence la rugosité de surface des fibres

## B. Le complexe interfacial

### 1. Méthode de classification du BN turbostratique

Le nitrure de bore présente plusieurs polymorphes possibles. L'un d'entre eux, couramment rencontré en CVI, est le BN turbostratique, noté t-BN. Comme mentionné au Chapitre I, l'organisation spatiale du t-BN est proche de celle du h-BN cristallin, mais en diffère par la présence de nombreux défauts et notamment l'absence de cohérence tridimensionnelle selon l'axe «  $c$  ».

Le t-BN présente donc une large gamme d'anisotropie texturale qu'il faut pouvoir classer.

Pour cela, une méthode a été mise en place au LCTS basée principalement sur l'exploitation des diffractogrammes MET et des images en franges de réseau obtenues par MET-HR.

En premier lieu, les images FN, dont un exemple est montré plus loin en partie 2.a, permettent de déduire à partir des contrastes les différences d'orientation des cristallites. Les zones les plus claires sont celles où il existe des plans de base dont l'orientation a donné la diffraction utilisée pour former l'image. Les autres nuances de gris correspondent à d'autres orientations et/ou familles de plans.

Ensuite, de manière générale, l'imagerie MET-HR en franges de réseau, dont un exemple est donné plus loin en partie 2.b, met en évidence l'homogénéité relative de structure des dépôts (mélange de t-BN, h-BN, r-BN, ...) ainsi que la distribution en taille des cristallites. Spécialement, dans le cas du t-BN, ces images permettent d'estimer la distance interréticulaire entre les plans de base du  $\text{BN-sp}^2$   $d$ , ainsi que les largeurs des domaines cohérents  $L_c$  puisque les franges reproduisent les sections des plans de base.

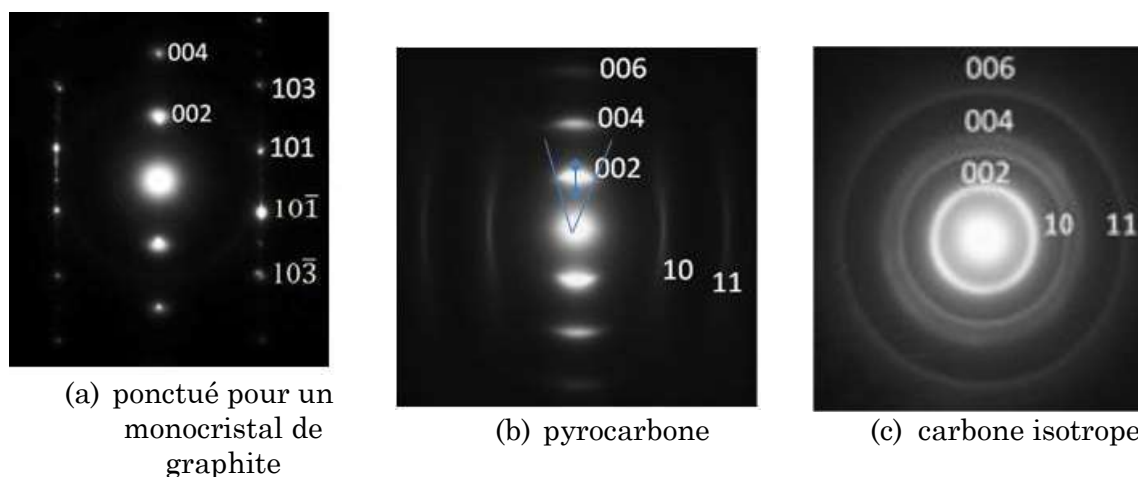
Enfin, les clichés de diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS) sont exploités dans le but d'obtenir précisément les paramètres permettant de classer les nitrures de bore selon leur degré d'anisotropie texturale.

Initialement établie pour étudier la structure du pyrocarbone turbostratique [Vignoles 15], la méthode d'exploitation a été étendue par la suite au nitrure de bore turbostratique.

En effet, dans le cas d'un monocristal de graphite (**Figure III.14 (a)**), le diffractogramme est composé de deux taches nettes pour chaque plan symétrique et opposées par rapport à la tache centrale (faisceau direct).

À l'inverse, dans le cas d'un carbone isotrope (**Figure III.14 (c)**) dont les atomes ne sont pas ordonnés suivant une structure cristalline bien définie, le diffractogramme montrera une succession de cercles concentriques continus autour d'une tache centrale (faisceau direct). Ces cercles continus, qui sont en fait une juxtaposition de taches dues aux faisceaux diffractés, mettent en évidence la très petite taille et le caractère désordonné des cristallites engendré par la présence de très nombreuses fautes d'empilement dans une même direction.

Le cas intermédiaire (**Figure III.14 (b)**) est celui d'un pyrocarbone plutôt anisotrope. Le diffractogramme est formé, cette fois, de deux arcs de cercle pour chaque famille de plans symétriques et opposés par rapport à la tache centrale (faisceau direct). Comme pour le carbone isotrope, les arcs de cercle peuvent être assimilés à une juxtaposition des taches de diffraction significatives des différentes orientations cristallines présentes dans le matériau.

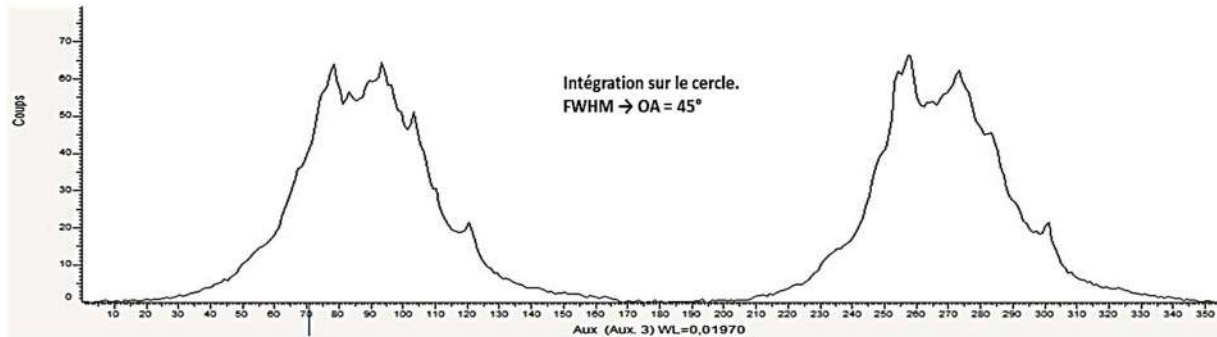


**Figure III.14 Exemple de cliché DEAS**

Deux paramètres de classification sont extraits à partir des arcs de cercle tirés des clichés DEAS de la **Figure III.14** : le paramètre de cristallinité (la longueur de cohérence)  $L_c$ , en nm, à partir de l'épaisseur des arcs 002 à l'aide de la formule de Debye Scherrer et le paramètre d'anisotropie texturale par l'intermédiaire de l'angle d'ouverture azimutale (OA) de l'arc 002. Plus précisément, OA, en degrés, se mesure par intégration de l'intensité le long de l'anneau 002 à partir de la largeur à mi-hauteur du pic associé à l'arc de diffraction (**Figure III.15**). Il s'agit de l'angle moyen d'orientation des cristallites les unes par rapport aux autres dans la zone d'observation, c'est donc une mesure directe du degré d'anisotropie du matériau. Ainsi, un OA faible signifie que les cristallites sont faiblement désorientées les unes par rapport aux autres au sein du matériau : le matériau est plutôt anisotrope.

Dans le cas du nitrure de bore pyrolytique, les bornes des différents domaines de cristallinité et d'orientation ont été arbitrairement définies en fonction des précédents dépôts d'interphase t-BN rencontrés jusqu'alors.

Cas BN fortement cristallisé



Cas BN faiblement cristallisé



Figure III.15 Exemples de détermination de l'angle d'ouverture azimutale (OA) par intégration de l'intensité le long de l'anneau de première diffraction des plans hexagonaux à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) associé à l'arc de diffraction pour un BN fortement et faiblement cristallisé

Les valeurs de OA et  $L_c$  obtenues permettent de placer le BN étudié sur une double échelle pour le classier (Figure III.16).

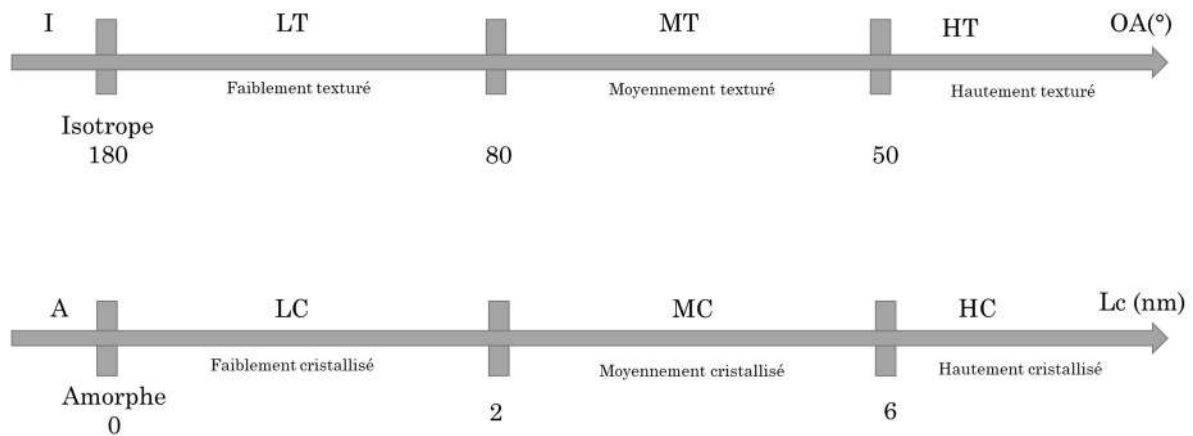


Figure III.16 Double échelle de cristallinité et de texture permettant la comparaison des différents BN élaborés

Il est cependant important de préciser que ces analyses sont effectuées sur des petites zones du matériau, il s'agit d'analyses très locales et ponctuelles puisque dépendantes de la taille du diaphragme d'aire sélectionné. Il est donc nécessaire de multiplier les mesures pour s'assurer d'une bonne représentativité. Sauf mention contraire, le diamètre du diaphragme de sélection d'aire utilisé est de 400 nm.

Sauf mention explicite, les dépôts d'interphase BN ont été réalisés sous gaz vecteur hydrogène  $H_2$ .

## 2. Cas du BN basse température (BN900)

Pour rappel, le BN basse température est déposé à 900°C.

### a. Interphase BN

Les deux images réalisées en fond clair contrasté (Figure III.17) et en fond noir (Figure III.18) indiquent que l'interphase BN900 est homogène avec peu de zones organisées cristallographiquement (Figure III.19, Figure III.20). Une fine couche de quelques nanomètres d'épaisseur en début de dépôt contre la fibre, éclairée en blanc sur la, est cependant mieux organisée (Figure III.21).



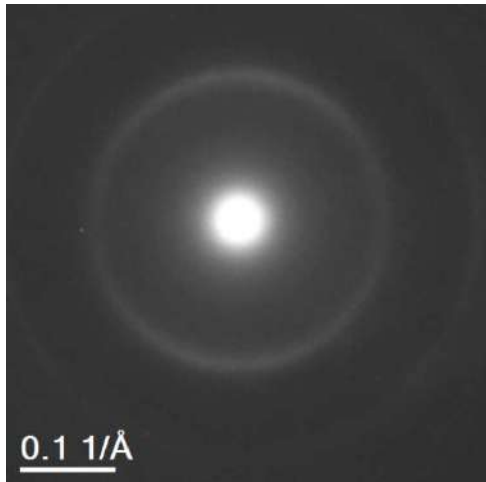


Figure III.20 Diffractogramme associé à l'image FN d'une interphase BN900

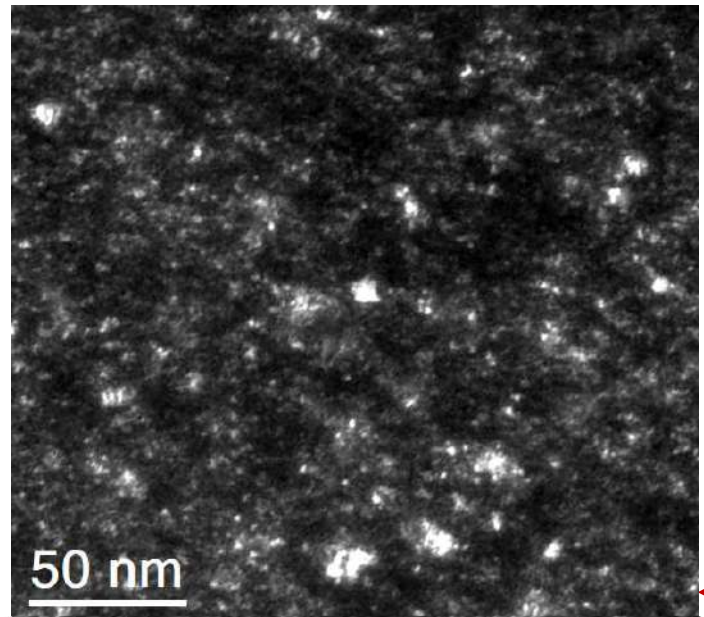


Figure III.19 Image FN agrandie d'une interphase BN900

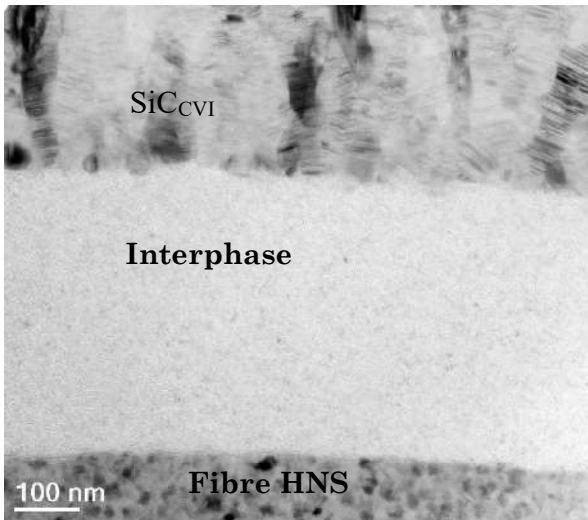


Figure III.17 Image FCC d'une interphase BN900

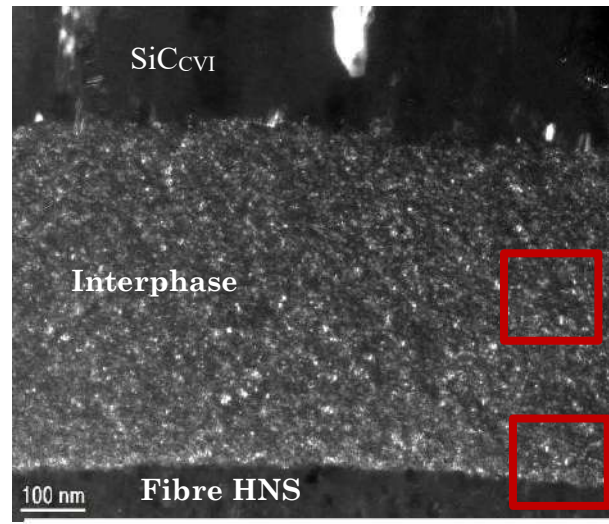


Figure III.18 Image FN d'une interphase BN900

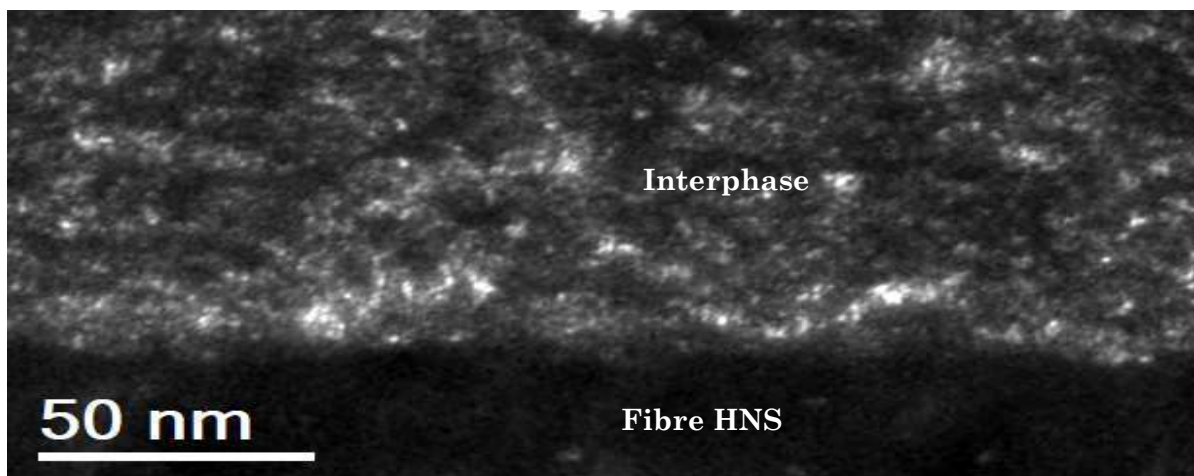


Figure III.21 Image FN de l'interface fibre/BN d'une interphase BN900

Les mesures d'OA et  $L_c$  pour ce dépôt réalisé à basse température sont respectivement de  $93^\circ$  ( $87^\circ - 104^\circ$ ) et de 2,3 nm. Placées sur l'échelle comparative, ces valeurs signifient que ce BN est faiblement texturé i.e. quasi isotrope, et faiblement cristallisé.

Ce dépôt présente des domaines cohérents de taille nanométrique inférieure à 5 nm (empilement entre 5 – 10 plans), identifiables sur le cliché HR (**Figure III.22**).

Enfin, entre 50 et 1500 nm, l'organisation de t-BN est régulière dans l'épaisseur de l'interphase (**Figure III.23**).

Comparativement aux précédents dépôts réalisés au LCTS, cette microstructure est bien celle attendue pour un BN élaboré à basse température sous  $H_2$  [Carminati 16].

#### b. Interfaces

Côté fibre, le dépôt BN900 apparaît bien adhérent puisqu'aucune déliaison n'est localement visible. De plus, les premiers plans de BN900 croissent plus ou moins parallèlement à la surface de la fibre en s'accommodant des aspérités de surface (**Figure III.24**). Par la suite, comme montré au paragraphe précédent et rapporté dans d'autres travaux, l'orientation préférentielle est perdue [Le Gallet 04].

Côté matrice, l'aspect de l'interface BN900/SiC ne dépend pas de l'épaisseur de l'interphase. Le dépôt BN900 présente une légère rugosité de surface d'environ 20 nm, liée à la désorganisation structurale. Une très fine couche de nanograins équiaxes de SiC précède la croissance colonnaire de la matrice CVI. Cette très fine couche ne parvient pas à totalement niveler la légère rugosité du dépôt BN900 : la croissance colonnaire s'en trouve légèrement désorientée. Enfin, de même que côté fibre, aucune déliaison n'est visible, le dépôt de SiC adhère sur l'interphase BN900 (**Figure III.25**).

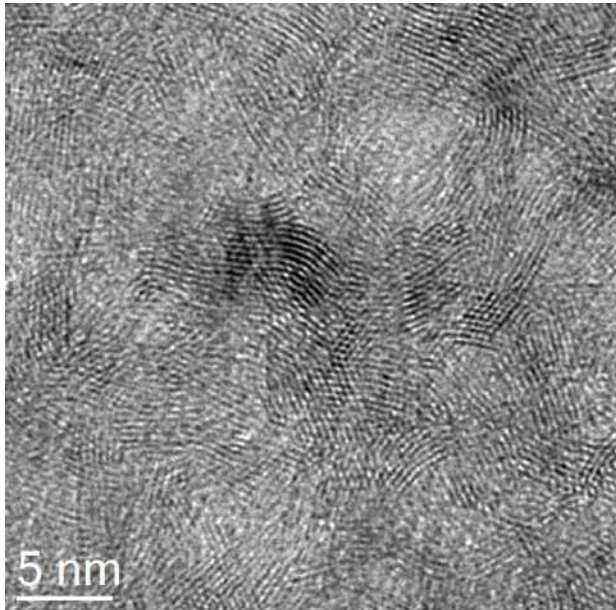


Figure III.23 Image MET-HR agrandie d'une interphase BN900

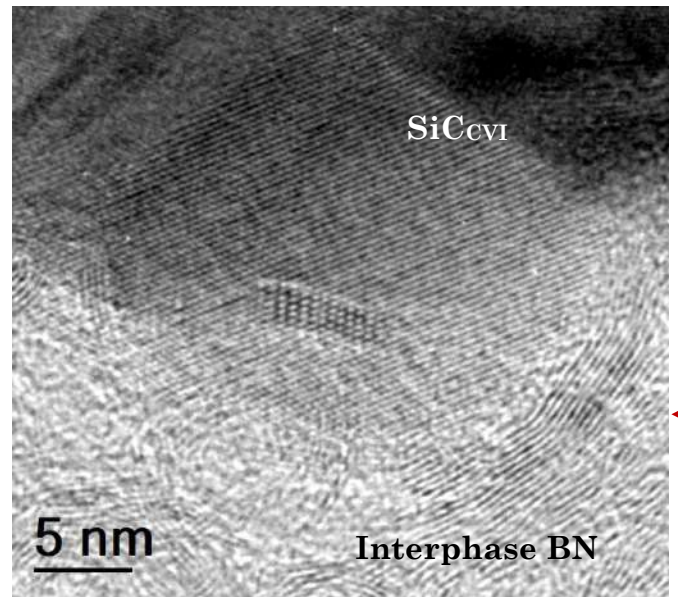


Figure III.25 Image MET-HR de l'interface BN900/SiC<sub>CVI</sub>

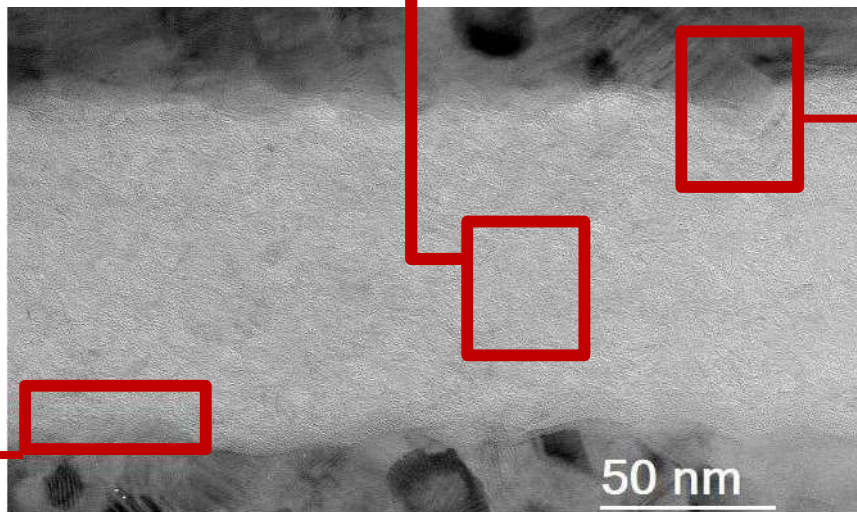


Figure III.22 Image MET-HR d'une interphase BN900

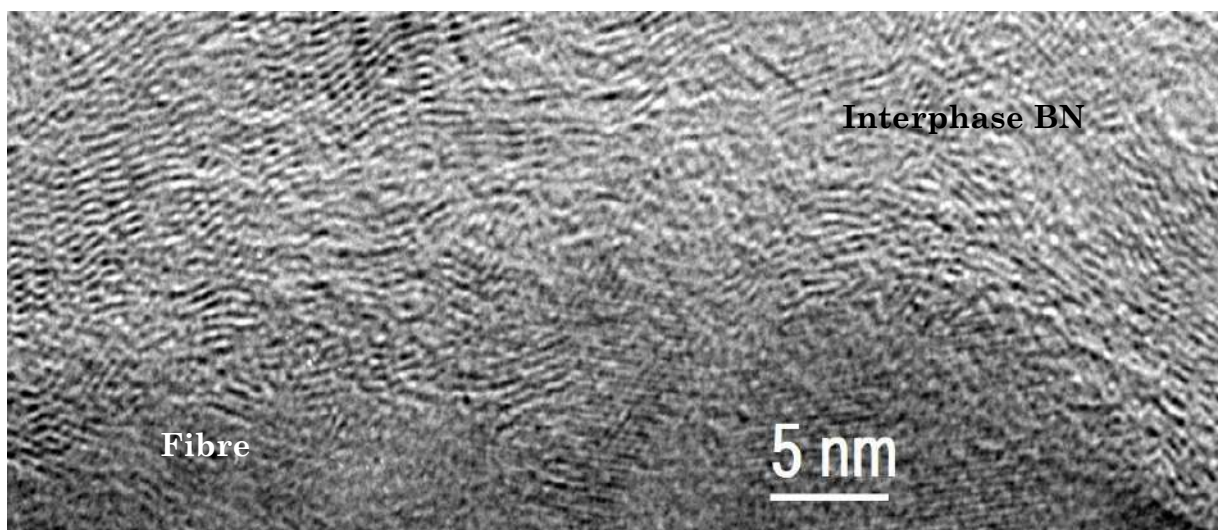
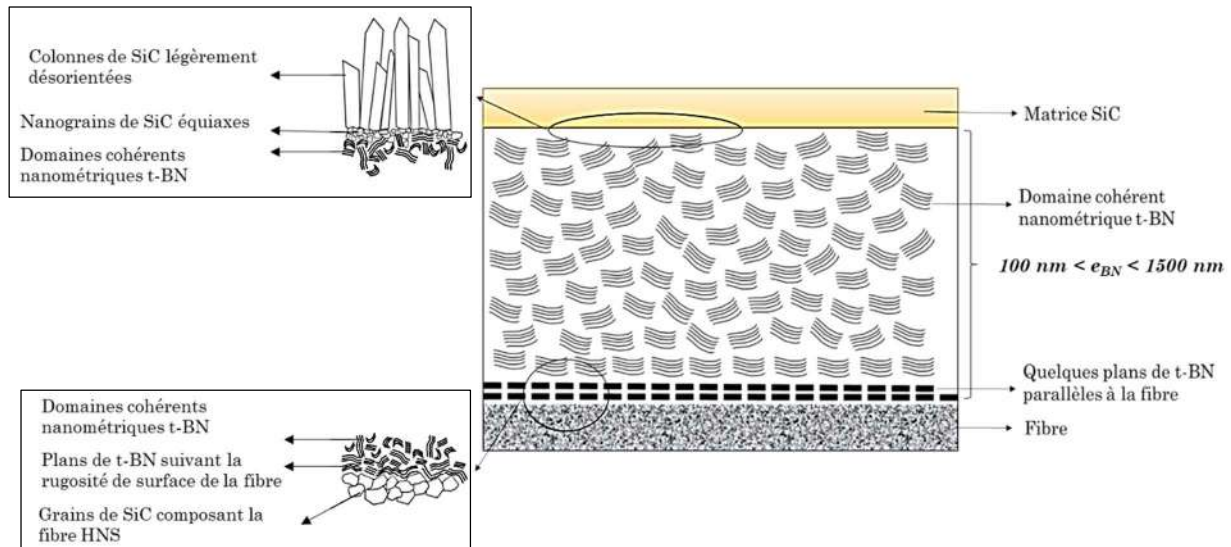


Figure III.24 Image MET-HR de l'interface fibre/BN d'une interphase BN900

### c. Représentation schématique

Le complexe interfacial comprenant l'interphase faiblement cristallisée peut être représenté de manière simplifiée de la façon suivante (**Figure III.26**) :



**Figure III.26** Représentation schématique de la microstructure des complexes interfaciaux HNS/BN/SiC<sub>CVI</sub> dans le cas d'une interphase faiblement cristallisée BN900

### 3. Cas du BN haute température (BN1200)

Pour rappel, le BN haute température est déposé à 1200°C.

#### a. Interphase BN

L'interphase BN élaborée à plus haute température est texturée et cristallisée avec un OA de 42° et un  $L_c$  de 4,8 nm. Comme pour le BN faiblement cristallisé, une fine couche de quelques nanomètres d'épaisseur croît parallèlement à la surface de la fibre.

Cependant, contrairement à l'interphase BN900, cette interphase BN1200 est hétérogène (**Figure III.27**, **Figure III.28**, **Figure III.29**). En effet, au sein même de l'épaisseur de l'interphase coexistent du BN désorganisé, du t-BN de domaines cohérents de taille plus importante (5-10 nm) (**Figure III.30**, **Figure III.31**), des cônes de croissance monocristallins de taille plus ou moins importante selon l'épaisseur de l'interphase (voire même inexistants pour les épaisseurs d'interphase les plus fines) (**Figure III.32**) ainsi que des fissures lenticulaires ponctuelles (**Figure III.33**).

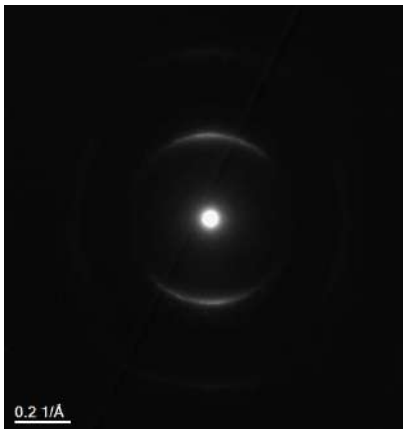


Figure III.29 Diffractogramme associé à l'image FN d'une interphase BN1200

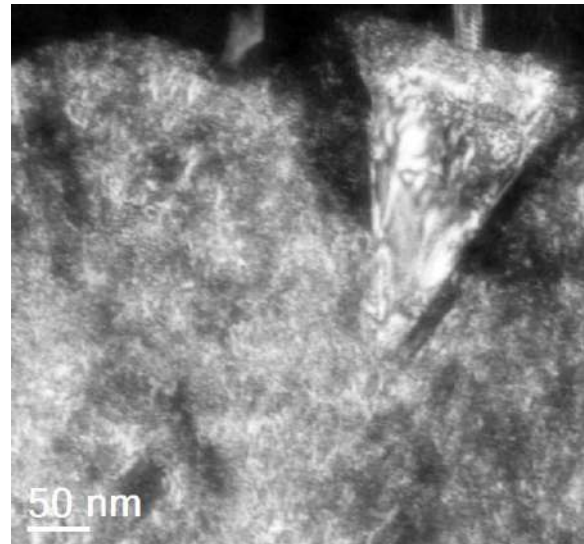


Figure III.32 Image FN d'un cône de croissance monocristallin présent dans une interphase BN1200

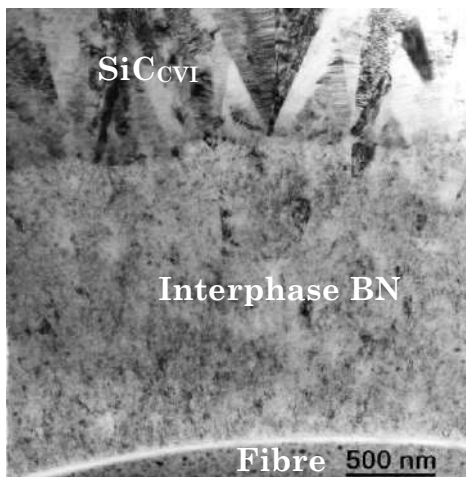


Figure III.27 Image FCC d'une interphase BN1200

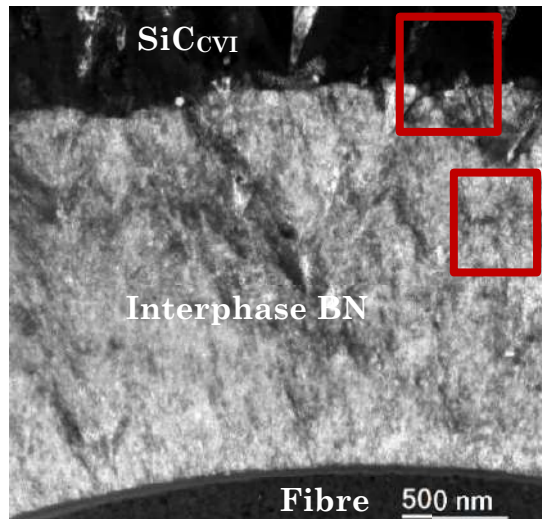


Figure III.28 Image FN d'une interphase BN1200

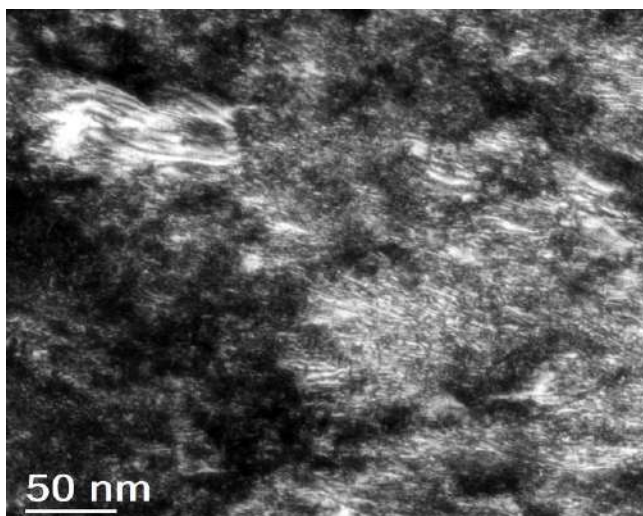
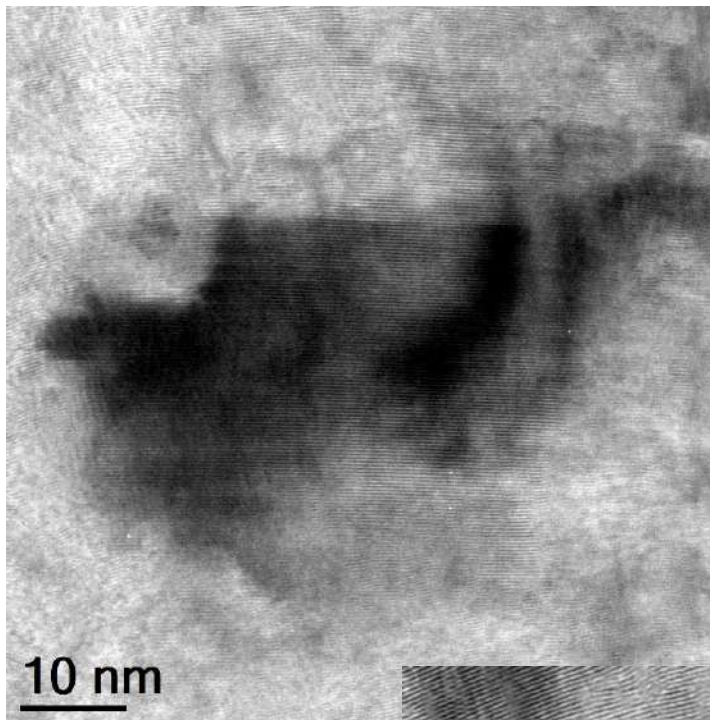
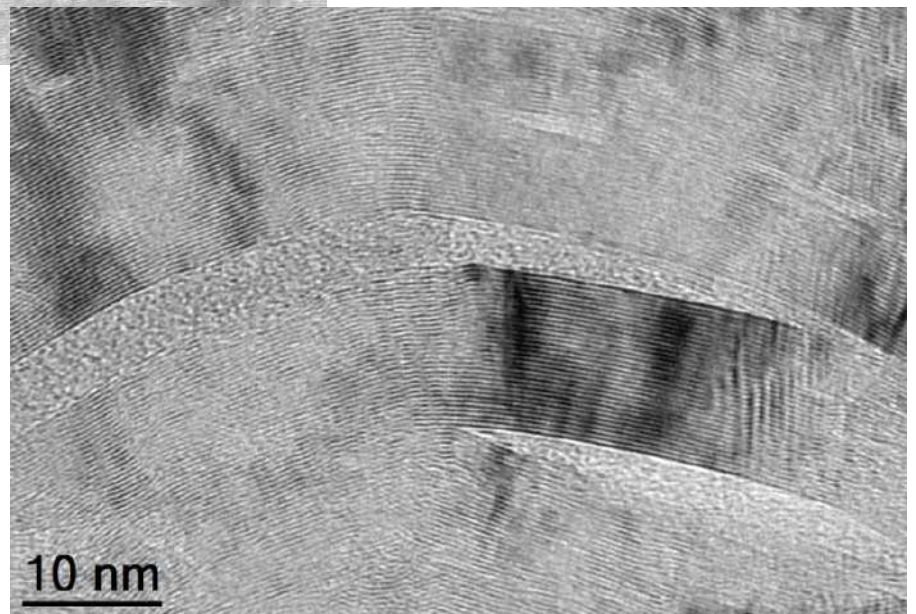


Figure III. 30 Image FN d'une zone présentant du BN désorganisé et des domaines cohérents de grandes tailles dans une interphase BN1200



**Figure III.31** Image MET-HR d'une zone présentant du BN désorganisé et des domaines cohérents de grandes tailles dans une interphase BN1200

**Figure II.33** Image MET-HR d'une zone présentant des fissures lenticulaires se propageant dans des domaines cohérents de grandes tailles dans une interphase BN1200



Lors d'un dépôt réalisé sous  $H_2$ , les cônes de croissance monocristallins sont de petite taille. Il est donc difficile d'indexer correctement les diffractogrammes qui leur sont associés. De plus, les structures cristallines de h-BN et r-BN sont très proches et leurs réseaux réciproques ne diffèrent que selon certains axes de zone, par exemple l'axe de zone [010] sur la **Figure III.34** ou celui [100].

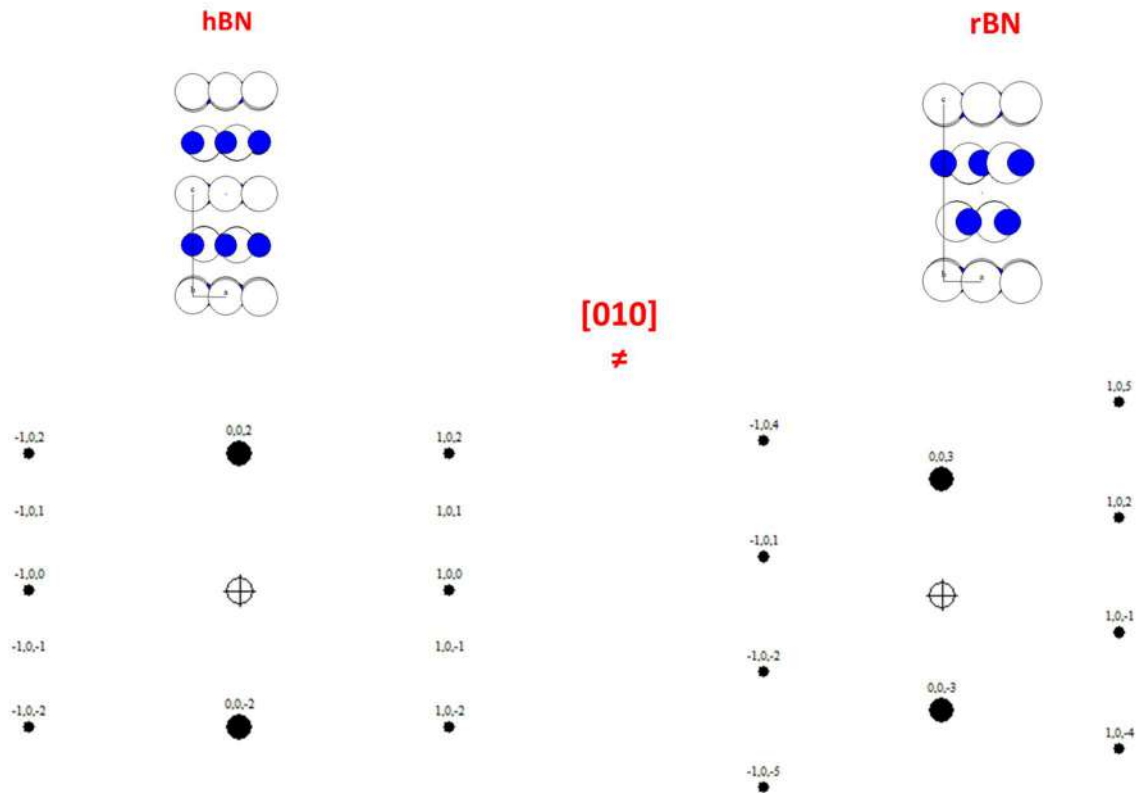


Figure III.34 Coupes des réseaux réciproques de h-BN et r-BN obtenues par le logiciel de cristallographie CaRIne 3.1 (CaRIne Crystallography, France) selon l'axe de zone [010] ou [0-10]

Un essai de dépôt d'interphase haute température cette fois sous gaz vecteur azote à la place de l'hydrogène a permis de résoudre ce problème. En effet, sous ce gaz vecteur, cette interphase présente des cônes monocristallins de taille plus importante (plusieurs dizaines de nanomètres) se développant dans un BN moins organisé (Figure III.35, Figure III.36, Figure III.37).



Figure III.35 Image FCC d'un monocristal entouré de BN plus ou moins organisé développé dans une interphase BN1200 déposée sous N<sub>2</sub>

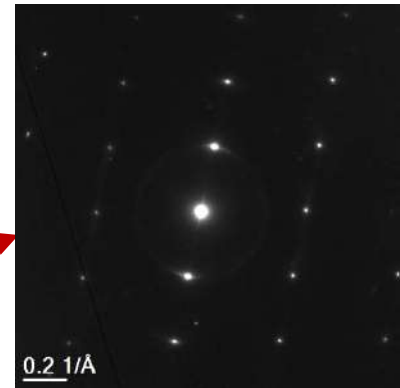


Figure III.36 Diffractogramme d'un monocristal de BN développé dans une interphase BN1200 déposée sous N<sub>2</sub>

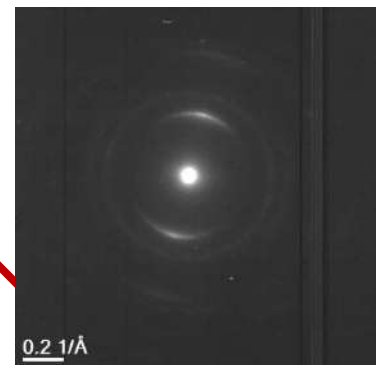


Figure III.37 Diffractogramme de BN plus ou moins organisé développé dans une interphase BN1200 déposée sous N<sub>2</sub>



Cette taille de cristal rend possible l'indexation précise des clichés DAES enregistrés et donc l'identification du polymorphe en présence. Les analyses MET réalisées sur cette interphase montrent bien que les cônes de croissance sont du BN rhomboédrique et non hexagonal (**Figure III.34**). D'après Carminati et al., l'hydrogène n'est pas directement impliqué dans la production des domaines de BN très organisés à 1200 °C. Mais la réaction directe entre H<sub>2</sub> ajouté au mélange de gaz réactionnels et BCl<sub>3</sub> amplifie la production des domaines faiblement organisés, ce qui limite le développement des domaines de BN très organisés [Carminati 18]. Ainsi il est logique de supposer que les cônes de croissance de taille moins importante observés dans un dépôt réalisé sous hydrogène sont également du BN rhomboédrique.

Dans le cas de cônes monocristallins de petite taille (**Figure III.38**), la DAES ne permet pas de les identifier. Ainsi, la démarche consiste à exploiter les informations d'images HR (**Figure III.39**) qui contiennent les éléments de symétrie du cristal [Chubarov 18].

Pour cela, on peut utiliser la transformée de Fourier de l'image MET-HR. L'image ainsi obtenue (**Figure III.40**) est l'équivalent d'un diffractogramme : il s'agit d'un cliché ponctué qui peut être interprété comme la coupe du réseau réciproque du domaine cohérent associé à l'image et que l'on peut indexer précisément (**Figure III.41**). Le r-BN est ainsi identifié une première fois selon un certain axe de zone dans un cône de croissance de petite taille dans une interphase BN faiblement cristallisée.

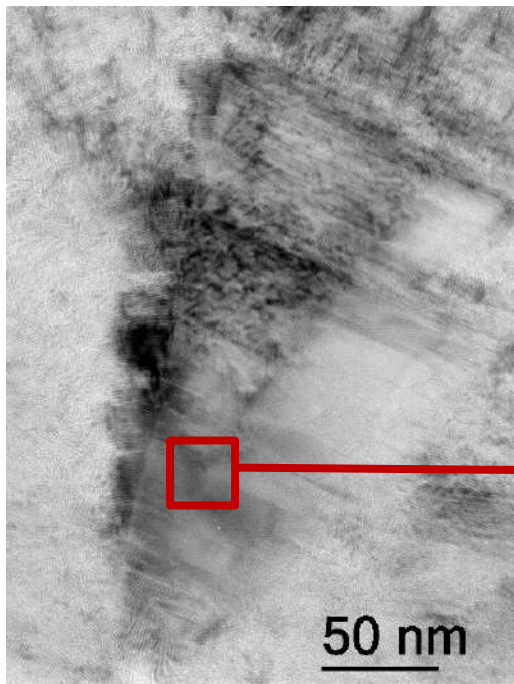


Figure III.38 Image FCC d'un cristal entouré de BN plus ou moins organisé développé dans une interphase BN1200

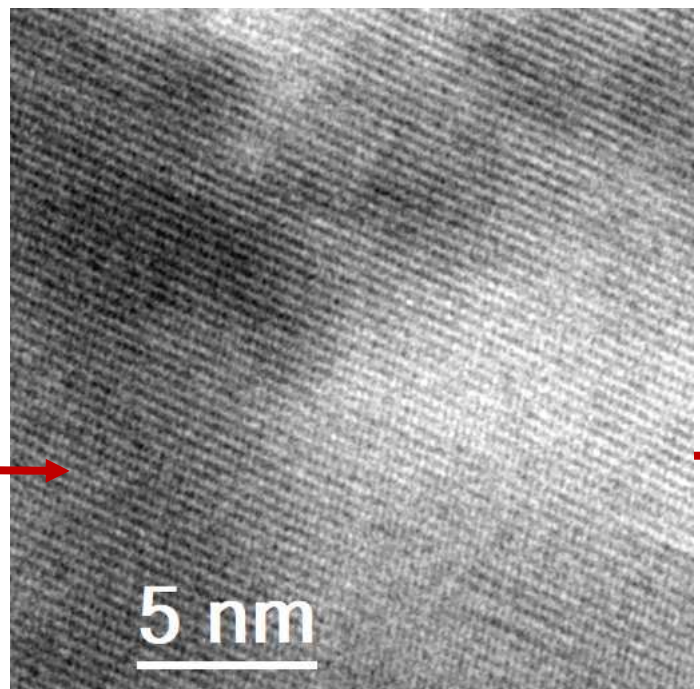


Figure III.39 Image MET-HR en réseau de franges d'un monocristal de BN développé dans une interphase BN1200

Figure III.40 Transformée de Fourier de l'image III.42 d'un monocristal de BN développé dans une interphase BN1200

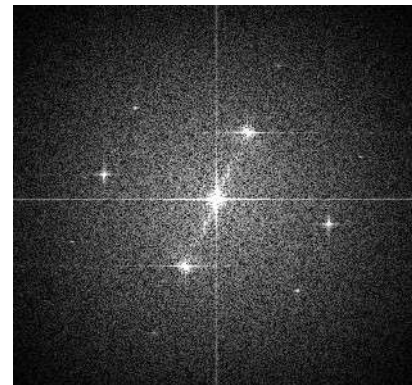
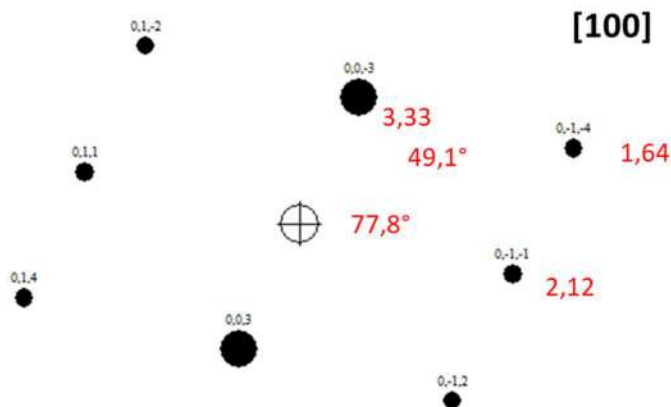
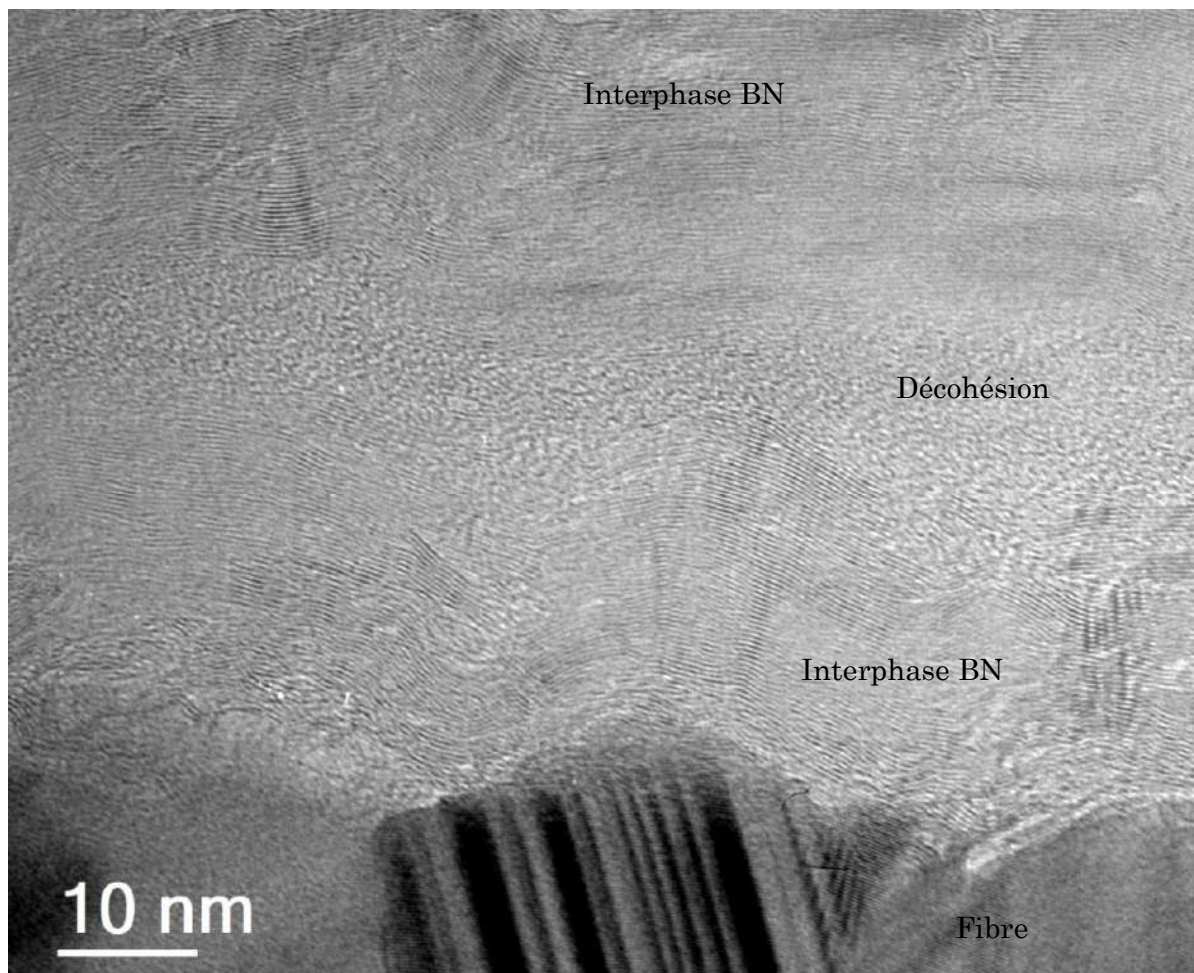


Figure III.41 Coupe de réseau réciproque selon l'axe [100] (équivalent à [100] à une symétrie près) d'un monocristal de r-BN développé dans une interphase BN1200

Comparativement aux précédents dépôts réalisés au LCTS, cette microstructure est bien celle attendue pour un BN élaboré à haute température sous H<sub>2</sub>.

### b. Interfaces

L'interface fibre/BN1200 est identique à celle observée pour un BN900 : les premiers plans de BN1200 se disposent plus ou moins parallèlement à la surface de la fibre tout en s'accommodant des aspérités de surface de celle-ci (**Figure III.42**). Ensuite, l'orientation préférentielle augmente. Néanmoins, une différence par rapport à l'interface fibre/BN900 est tout de même visible puisque, sur les observations MET réalisées, l'interphase est souvent déliée côté fibre, parfois dans l'interphase même, avec quelques plans de BN restant accrochés à la fibre. Le dépôt n'est donc pas totalement cohésif à la fibre. Cette déliaison avant essai mécanique provient sans doute de la préparation mécanique des lames minces, mais révèle tout de même une différence de force de liaison interfaciale F/M par rapport au cas du BN900.



**Figure III.42** Images MET-HR de l'interface fibre/BN1200

Côté matrice, la morphologie de l'interface BN/SiC-Si dépend cette fois de l'épaisseur de l'interphase BN1200 étant donné que celle-ci est d'autant plus perturbée que l'interphase BN est structurellement hétérogène, i.e. que des cônes de croissance sont développés au cours du dépôt. Dans tous les cas, le dépôt de SiC<sub>CVI</sub> est adhérent à l'interphase BN1200.

Ainsi, à faible épaisseur, i.e. inférieure à 100 nm, la surface du dépôt de BN est plus ou moins plane : à la fin du dépôt, les plans de t-BN anisotropes sont parallèles à la surface de la fibre (les cônes de croissance de r-BN sont absents). La croissance colonnaire du SiC<sub>CVI</sub>, quant à elle, commence dès le début du dépôt de la matrice, sans fine couche de nanograins de SiC équiaxes comme dans le cas de BN900. Ainsi, les plans de base de BN et SiC(111) sont à peu près parallèles entre eux (**Figure III.43**). De plus, par cette absence de rugosité de surface induite par le BN1200 de faible épaisseur, la croissance colonnaire est organisée : les colonnes de SiC<sub>CVI</sub> sont assez bien orientées les unes par rapport aux autres.

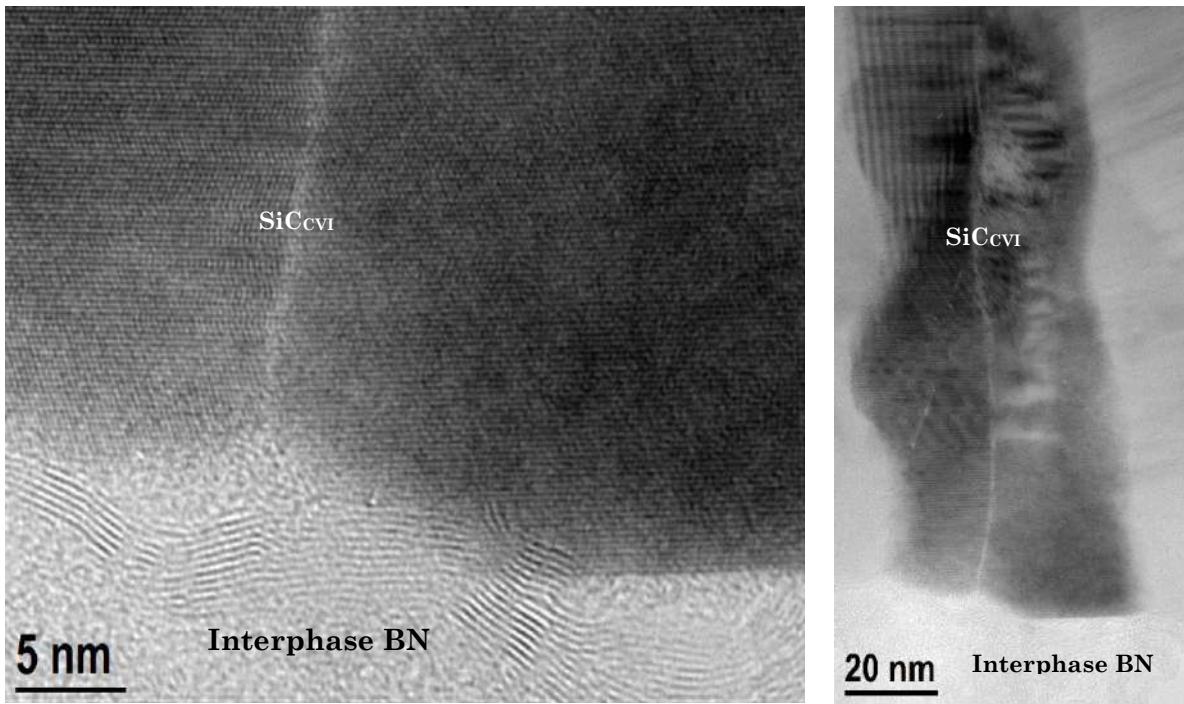


Figure III.43 Images MET-HR de l'interface BN/SiCCVI dans le cas d'une interphase BN1200 de faible épaisseur (<100 nm)

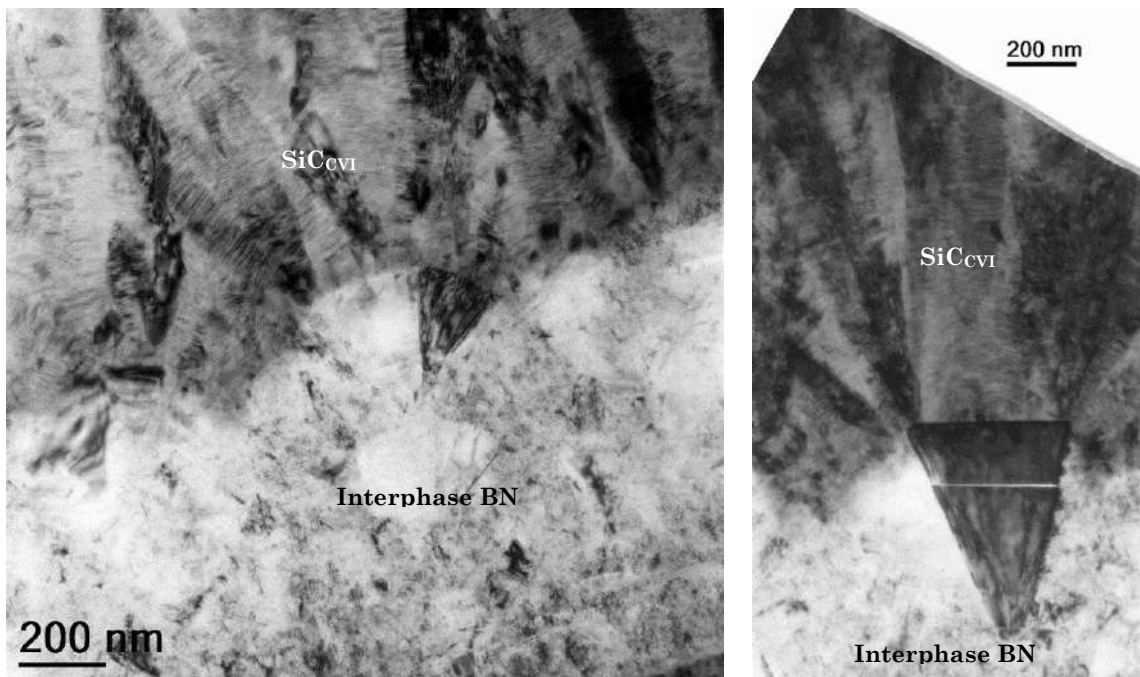
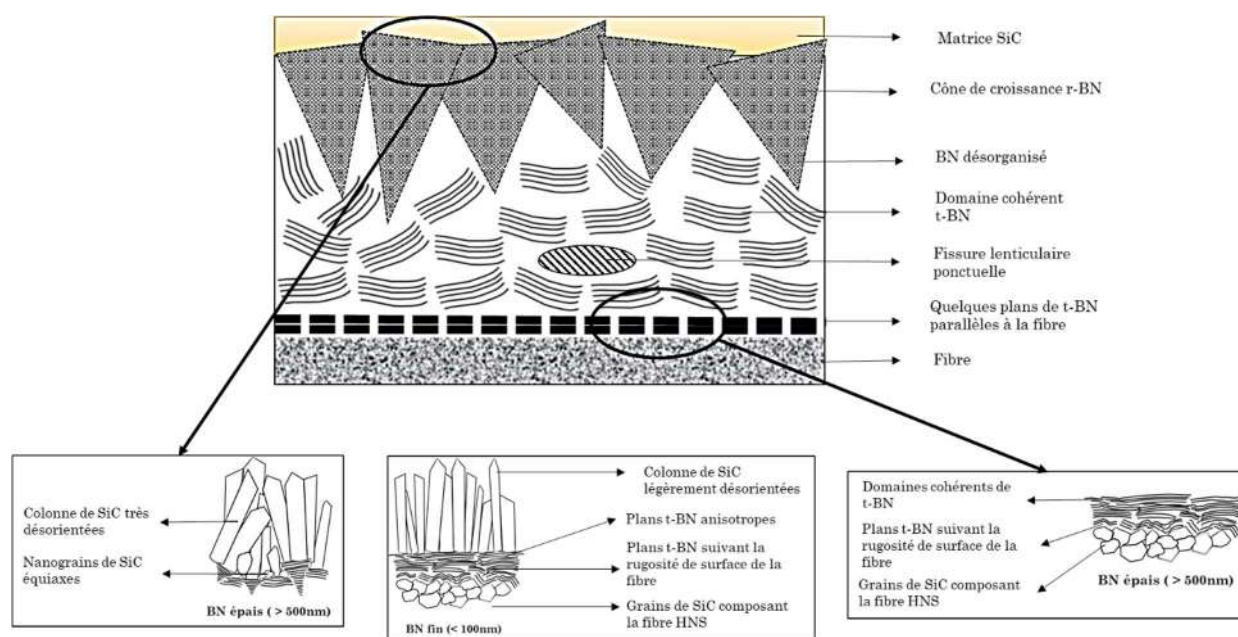


Figure III.44 Images FCC de l'interface BN/SiCCVI dans le cas d'une interphase BN1200 de forte épaisseur (> 800 nm)

Pour de fortes épaisseurs d'interphase BN1200 i.e. supérieures à 800 nm, la surface du dépôt de BN est irrégulière : les cônes de croissance créent une rugosité de surface proportionnelle à leur taille allant jusqu'à 100 nm (**Figure III.44**). Une fine couche de nanograins de SiC équiaxes est observée entre l'interphase et les colonnes de SiC. Cette irrégularité perturbe la croissance colonnaire dès le début du dépôt de la matrice. Par conséquent, les colonnes SiC<sub>CVI</sub> sont désorientées les unes par rapport aux autres.

### c. Représentation schématique

L'interphase BN fortement cristallisée peut être représentée de manière simplifiée de la façon suivante en fonction de l'épaisseur de l'interphase considérée (**Figure III.45**) :



**Figure III.45** Représentation schématique de la microstructure des complexes interfaciaux HNS/BN/SiC<sub>CVI</sub> dans le cas d'une interphase BN1200

### C. La matrice SiC-Si

Comme précisé au Chapitre II, la matrice est constituée à la fois de SiC élaboré par CVI (SiC<sub>conso</sub> et SiC<sub>mini</sub>) et de silicium introduit par infiltration à l'état fondu, visant à combler la porosité résiduelle laissée après une densification par voie gazeuse. L'inconvénient de cette alternative est cependant le caractère corrosif du silicium liquide vis-à-vis des autres constituants. Afin de caractériser au mieux cette matrice, des observations MET ont été réalisées.

Les micrographies montrent que le SiC<sub>CVI</sub> résiste bien au silicium liquide en cœur et en bord de fil, même si quelques attaques limitées en bordure de colonnes SiC sont toutefois visibles (**Figure III.46**).

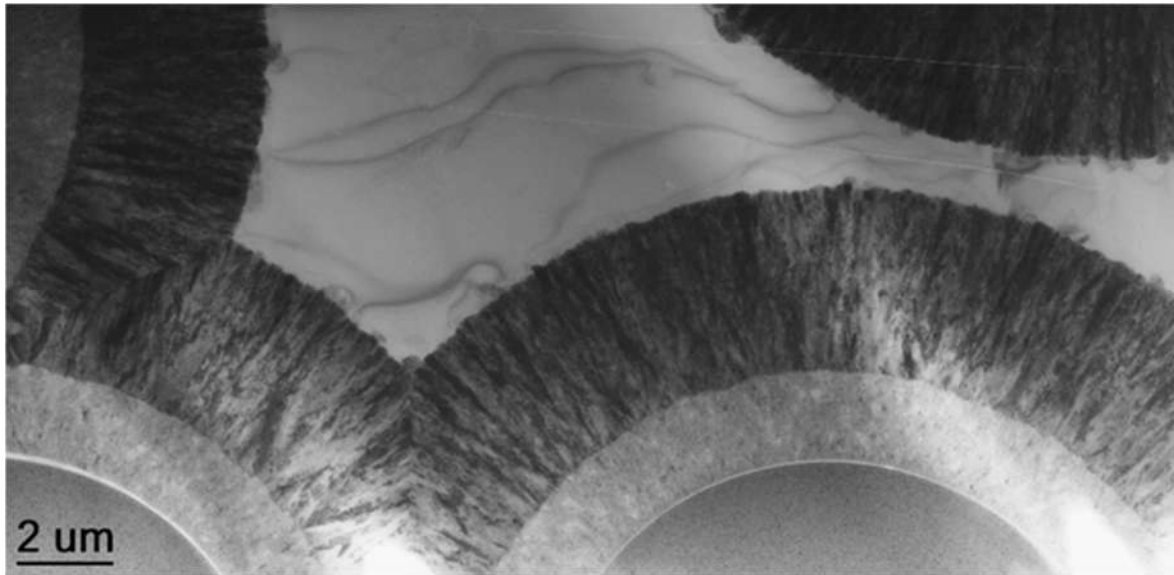


Figure III.46 Image FCC d'un matériau SiC/BN/SiC-Si

En effet, une faible érosion des colonnes  $\text{SiC}_{\text{CVI}}$  est repérable en haute résolution : les bords de colonnes sont facettés selon les plans denses (Figure III.47, Figure III.48 Erreur ! Source du renvoi introuvable.). Ces dernières sont fines, entre 100 et 200 nm de largeur sur toute l'épaisseur du dépôt, faillées et orientées dans la direction de croissance (Figure III.49).

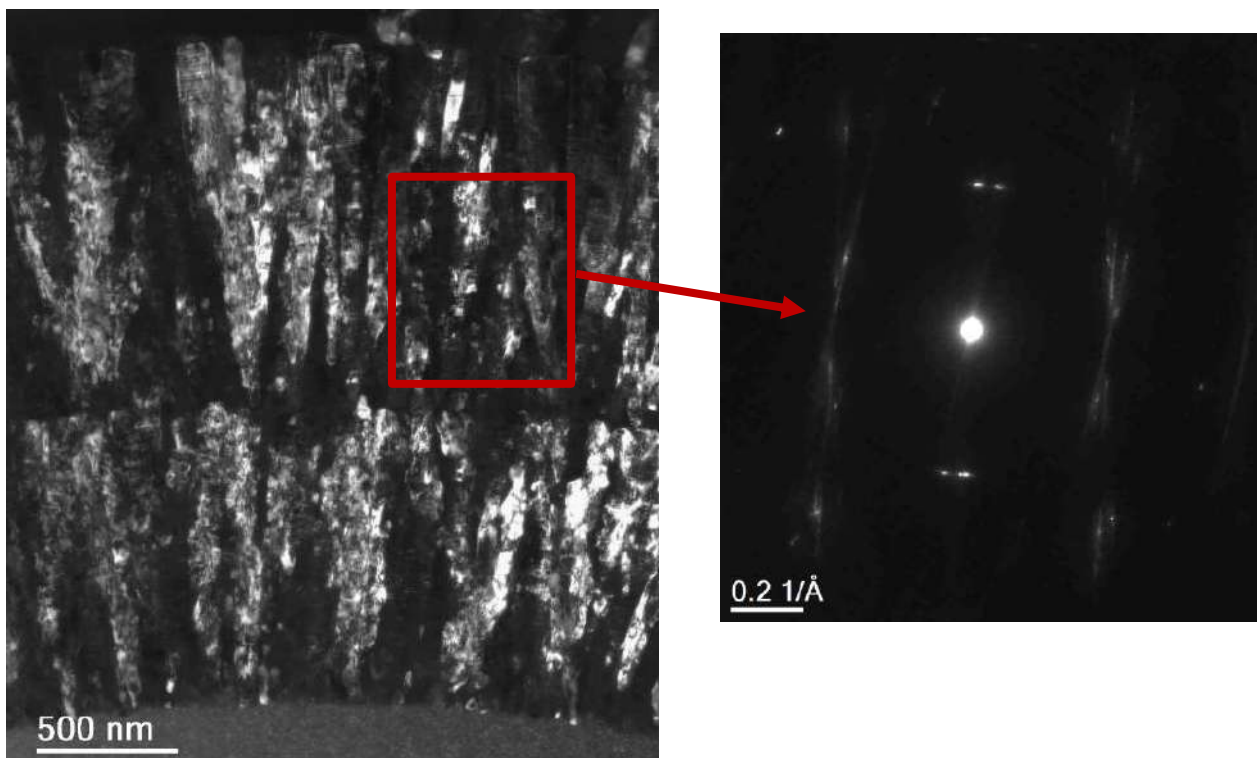


Figure III.49 Image FN des colonnes de la matrice  $\text{SiC}_{\text{CVI}}$  et diffractogramme associé

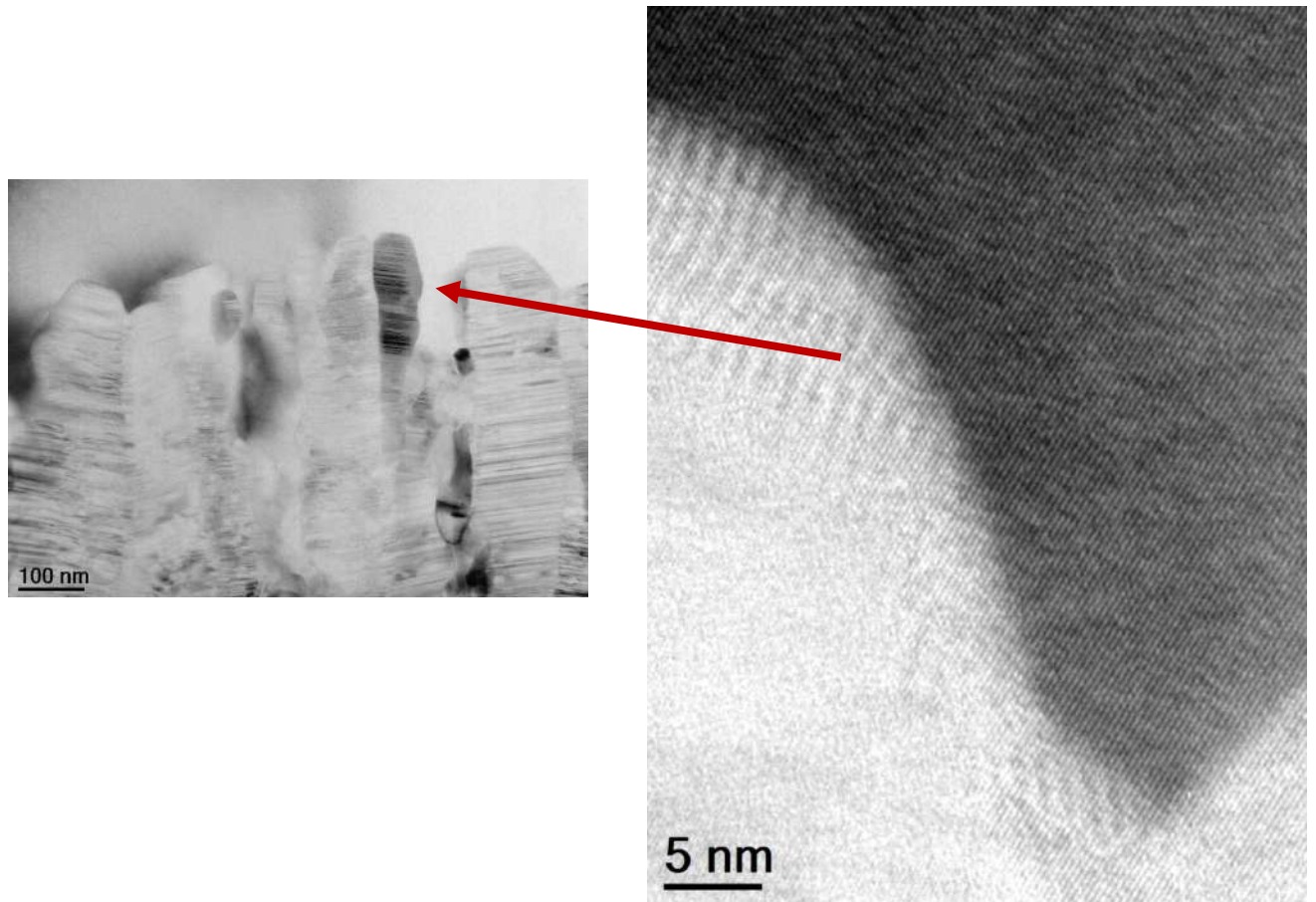


Figure III.47 Images MET-HR en réseaux de franges de l'interface entre les cristaux de SiC et ceux de Si

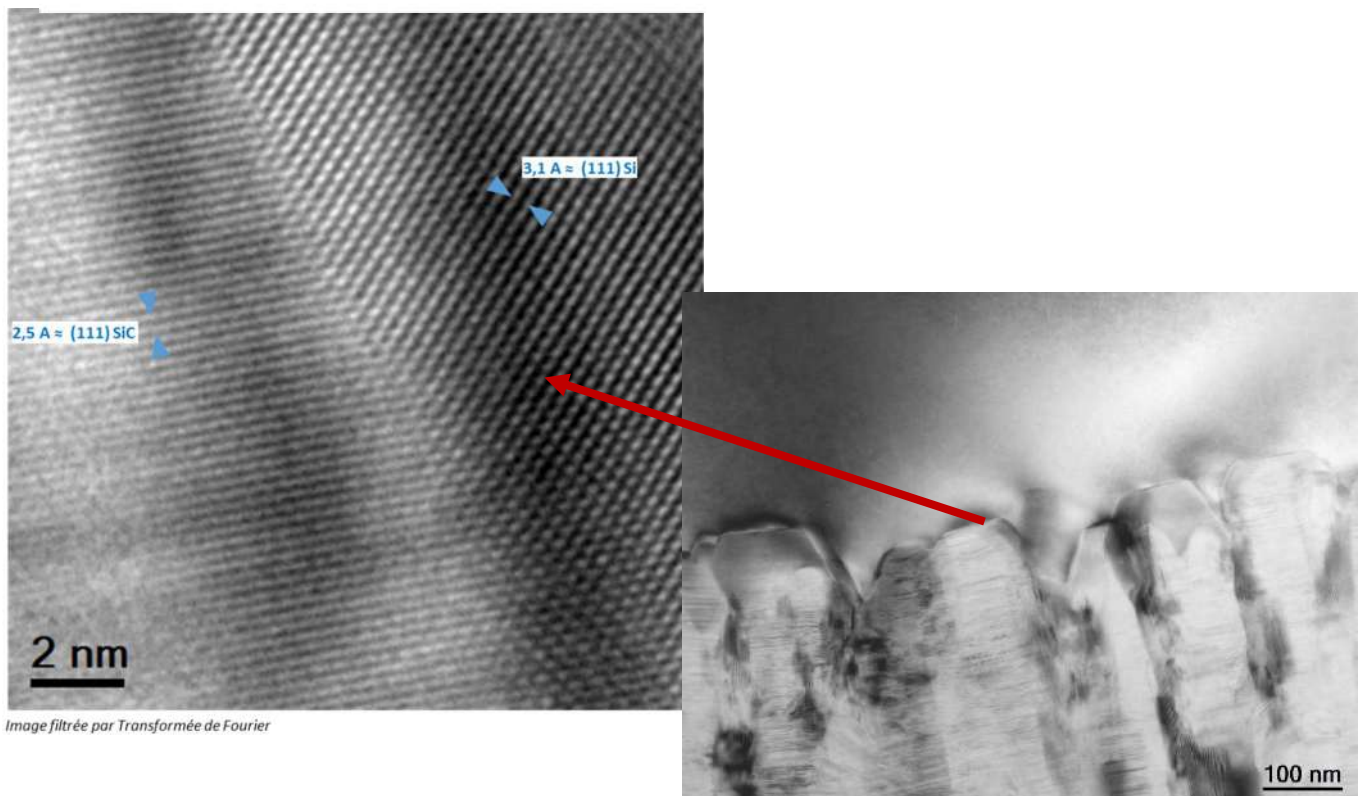
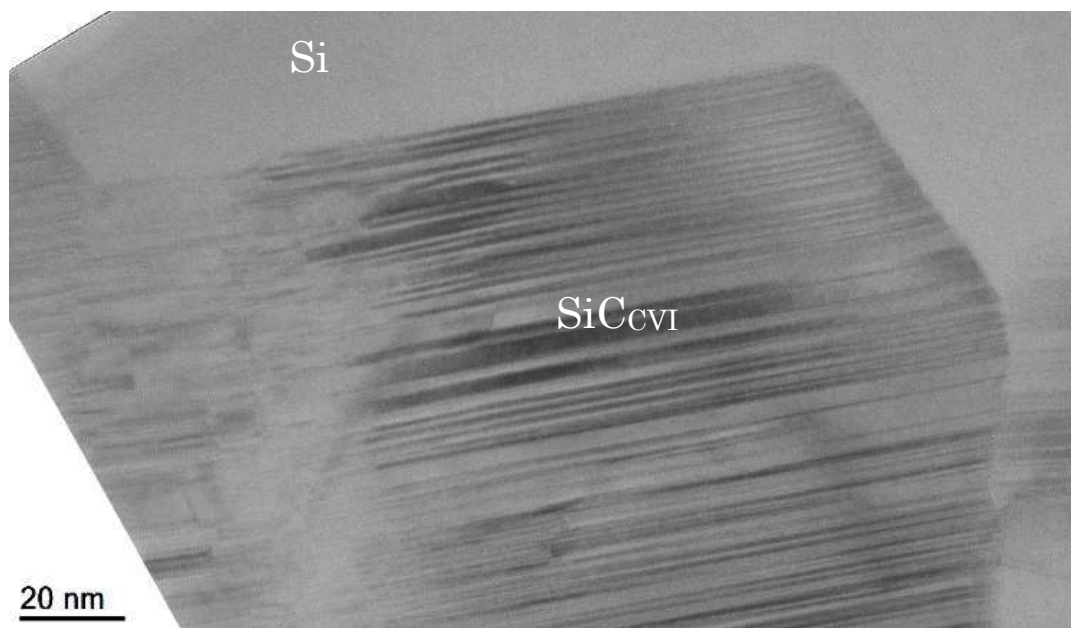


Figure III.48 Images MET-HR en réseaux de franges de l'interface entre les cristaux de SiC et ceux de Si

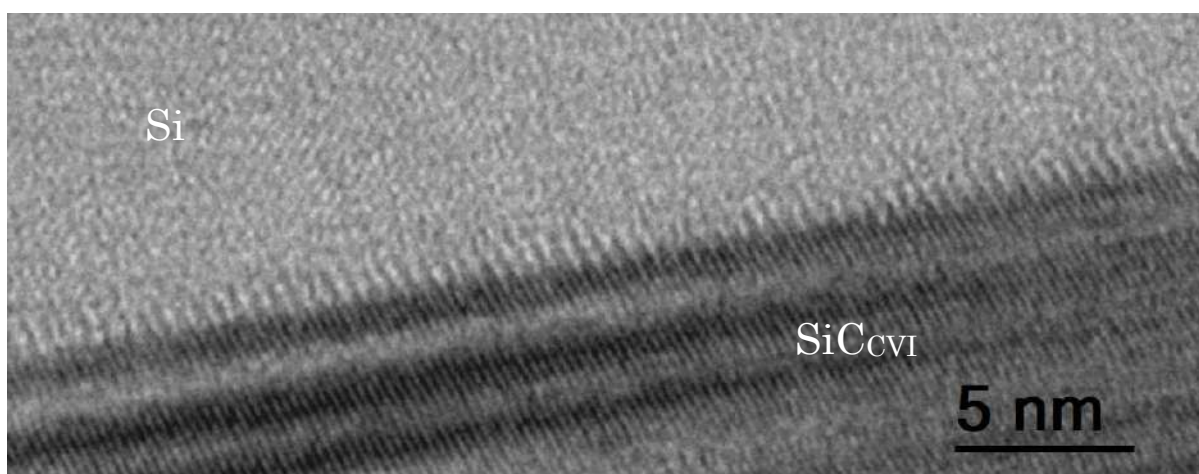


De plus, comme mentionné dans la partie précédente, l'orientation des colonnes de SiC les unes par rapport aux autres est plus ou moins perturbée en fonction de la microstructure de l'interphase BN élaborée (BN900, BN1200 faible épaisseur, BN1200 forte épaisseur).

L'interface, et donc le changement de structure cristalline, entre le SiC<sub>CVI</sub> et le Si est franche : il n'y a pas de phases transitoires, de porosité et/ou de zones dégradées entre les deux phases (**Figure III.50**). Ainsi, les plans (111) du SiC et les plans (111) du Si sont en continuité, mais sans orientation préférentielle les uns par rapport aux autres (**Figure III.47**, **Figure III.48**, **Figure III.51**).



**Figure III.50** Image MET-HR de l'interface SiC<sub>CVI</sub>-Si



**Figure III.51** Grossissement MET-HR de l'interface SiC<sub>CVI</sub>-Si

Enfin, quelques cristaux de petite taille, possiblement de SiC, sont présents à la surface du dépôt SiC<sub>CVI</sub> en intrafil (**Figure III.52**).



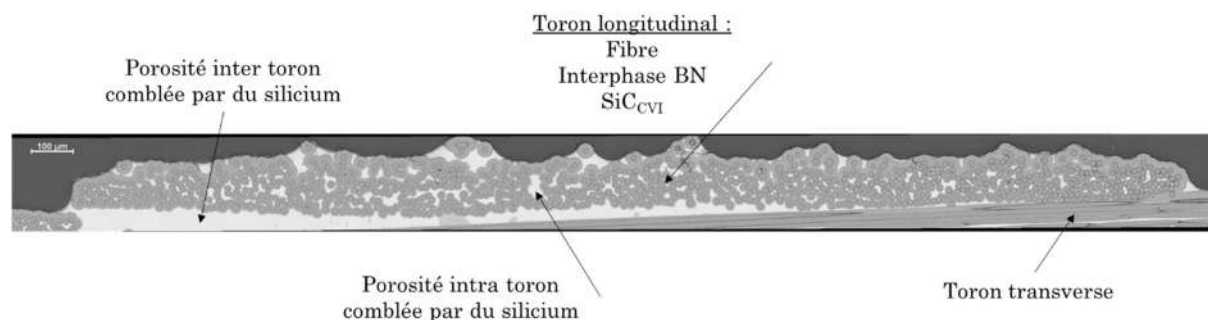
**Figure III.52 Image FCC d'une interface SiCCVI-Si présentant des cristaux supplémentaires**

À l'échelle des observations MET sur les lames préparées, i.e. à une échelle très locale, aucune attaque de fibres ni d'interphase BN par le silicium liquide n'a été constatée.

### III. Morphologie des matériaux

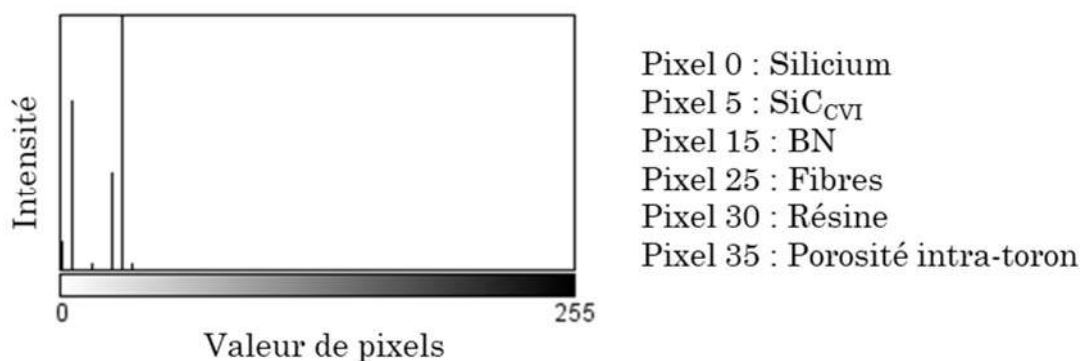
#### A. Analyse d'images de sections polies

L'analyse d'images de sections polies est réalisée sur des micrographies en coupe transverse obtenues par microscopie optique comme le montre la **Figure III.53**.



**Figure III.53** Micrographie d'une coupe transverse de toron polie au stade final de l'élaboration utilisée pour l'analyse d'image

Les images présentent des pixels ayant des valeurs allant de 0 (noir) à 255 (blanc) : il s'agit donc d'une image en niveau de gris comme le montre l'histogramme ci-dessous (**Figure III.54**). Cette répartition de nuances de gris permet d'extraire des informations des images comme la section et les taux volumiques des constituants.



**Figure III.54** Exemple d'histogramme obtenu pour les micrographies traduites en nuance de gris

#### 1. Section

Les matériaux monostrates présentent un fort embuvage qui fausse la mesure de l'épaisseur. En effet, la différence de hauteur entre deux torons longitudinaux par rapport aux torons transverses est également comblée par du silicium et peut, par conséquent, être considérée par erreur comme de la macroporosité. Cela fausse la valeur réelle de la porosité résiduelle due au procédé d'élaboration. Après avoir essayé plusieurs techniques, dont le profilomètre et le pied à coulisse, il a été décidé de mesurer la section d'une monostrate comme suit :

- obtention de la section complète de la monostrate en microscopie optique (**Figure III.55**),
- affichage de l'histogramme des nuances de gris afin de s'assurer que la résine autour de la monostrate est bien plus sombre que la monostrate elle-même,
- si besoin, effacement des clips de serrage et de l'échelle de l'image afin de ne pas considérer leurs pixels clairs comme des éléments de la monostrate,
- extraction du nombre de pixels concernant la monostrate (i.e. les pixels clairs diminués de ceux effacés),
- calcul de la section de la monostrate (**Tableau III.3**).



**Figure III.55** Micrographie d'une coupe transverse de section polie de monostrate utilisée pour l'analyse d'image

**Tableau III.3** Calcul effectué pour déterminer les sections des monostrates

Echelle de l'image MO	1,836	pixel	0,001	mm	$e (mm) = \left( \frac{1 \text{ pixel} \times 0,001 (mm)}{1,836 \text{ pixel}} \right)^2$
	1	pixel	0,000544662	mm	
	1	pixel	2,9E <sup>-07</sup>	mm <sup>2</sup>	
Nombre total de pixels	33406127	Section de la monostrate	5,0	mm <sup>2</sup>	$s (mm^2) = \frac{x \text{ pixel} \times 2,97E^{-07} (mm^2)}{1 \text{ pixel}}$

Pour chaque monostrate, cette opération est réalisée deux fois (ce qui correspond aux deux traits rouges sur la **Figure III.1**). Ainsi, en moyennant la section haute et la section basse de la monostrate, il est possible d'obtenir une section moyenne de la zone utile propre à chaque monostrate (**Tableau III.4**).

**Tableau III.4 Sections propres de chaque monostrate élaborée pour toutes les configurations de matériau**

Configuration 1	Monostrate 1	2,6 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 2	3,2 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 3	3,9 mm <sup>2</sup>
Configuration 2	Monostrate 1	2,4 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 2	2,7 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 3	2,9 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 4	3,1 mm <sup>2</sup>
Configuration 3	Monostrate 1	2,7 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 2	2,5 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 3	2,4 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 4	2,4 mm <sup>2</sup>
Configuration 4	Monostrate 1	3,3 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 2	3,2 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 3	3,6 mm <sup>2</sup>
Configuration 5	Monostrate 1	4,0 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 2	3,5 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 3	3,7 mm <sup>2</sup>
Configuration 6	Monostrate 1	3,5 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 2	2,8 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 3	3,0 mm <sup>2</sup>
	Monostrate 4	2,7 mm <sup>2</sup>

## 2. Taux des constituants

En tout, trois méthodes différentes ont été employées pour déterminer les taux des constituants :

- le rapport de masse des constituants (précis, mais ne prenant pas en compte la porosité),
- l'estimation des volumes théoriques totaux et de chaque constituant (prenant en compte la porosité, mais sous-estimant les taux volumiques de fibres et de matrice),
- l'analyse des micrographies (précis, prenant en compte la porosité, mais laissant l'expérimentateur seul juge des seuils de chaque constituant).

La dernière méthode citée a servi de référence puisqu'à partir de l'histogramme des niveaux de gris, il est possible de seuiller les différents constituants, i.e. de déterminer un intervalle de valeurs correspondant à chaque constituant considéré. Ainsi, le taux de celui-ci dans le matériau est défini comme étant le rapport entre le nombre de pixels seuillés pour ledit constituant et le nombre de pixels total de la monostrate. Les images étant prises dans les mêmes conditions d'éclairage et de grossissement, les intervalles de niveaux de gris sont répétables entre les images : il est donc possible d'automatiser

l'extraction des différentes informations. Cela diminue le biais de mesure introduit par l'expérimentateur.

Avant d'appliquer le logiciel de calcul, une étape de préparation de l'image peut être nécessaire (Figure III.56). En effet, en fonction du toron choisi, celui-ci peut être solidarisé à un toron transverse par du silicium. Un détourage manuel du toron est donc nécessaire afin de ne prendre en compte que le silicium intra-toron (comblant une partie de la porosité résiduelle).

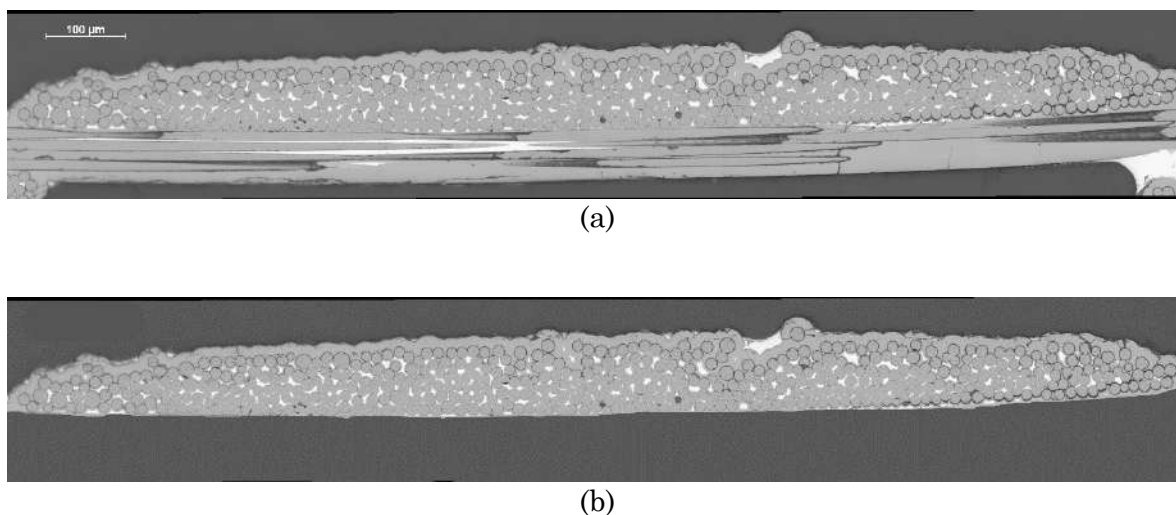


Figure III.56 Exemple de micrographie avant (a) et après (b) préparation pour analyse d'image

L'image segmentée finale est composée des valeurs propres à chaque constituant (Figure III.57).

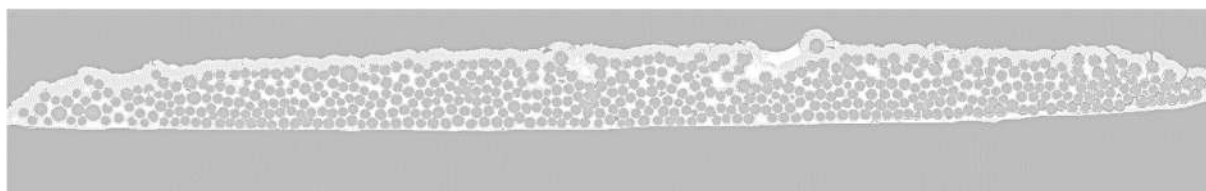


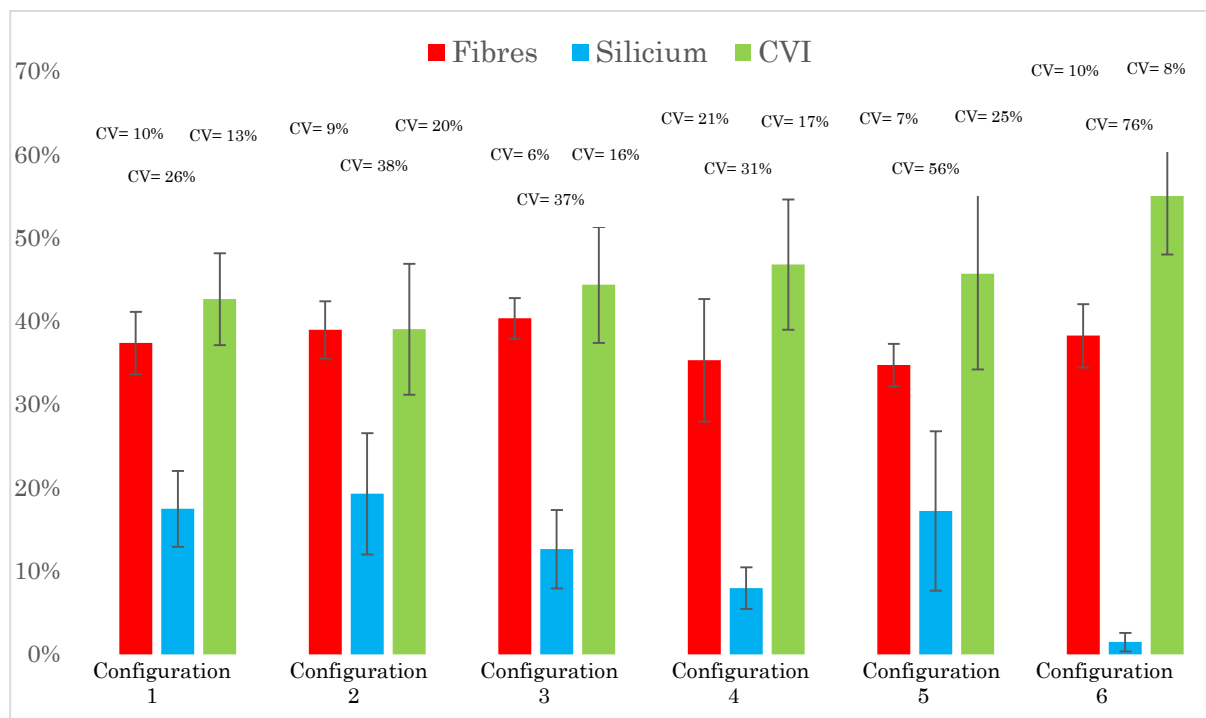
Figure III.57 Exemple de micrographie segmentée obtenue après analyse d'image avec les valeurs 0 (Silicium), 5 (SiCcvI), 15 (BN), 25 (Fibres), 30 (Résine), 35 (Porosité intra-toron)

Les deux autres méthodes, i.e. le rapport de masse et l'estimation des volumes théoriques, ont permis de vérifier l'ordre de grandeur des valeurs obtenues par analyse d'image (i.e. la méthode de référence).

Il est important de préciser que ces trois méthodes ne permettent pas d'estimer la proportion de BN dans le matériau. En effet, la première étape d'élaboration dans le four  $BN_{Batch}$  donne accès à la masse de la préforme ainsi qu'à celle du complexe interfacial  $BN+SiC_{conso}$ , mais il est difficile de dissocier la masse de BN de celle du SiC. Ensuite, par analyse d'image, il est difficile de fixer un seuil de nuances de gris répétable pour le BN : une grande incertitude serait de ce fait associée à la mesure.

Pour chaque monostrate élaborée, deux exploitations de sections polies d'images obtenues par microscopie optique ont été faites de part et d'autre de la zone de découpe des éprouvettes destinées aux essais mécaniques (traits rouges sur la **Figure III.1**). Cette opération est réalisée sur un minimum de 3 torons de chaque section (haute et basse) d'une monostrate afin d'obtenir des valeurs moyennes de taux volumiques de constituant représentatives.

Les taux volumiques de constituants pour chaque configuration d'interphase sont représentés sur la **Figure III.58**.



**Figure III.59** Diagramme présentant les moyennes des taux volumiques de constituants pour chaque configuration de matériau calculées par analyse d'images de sections polies

Il apparaît que, quelle que soit la configuration d'élaboration du BN choisie, les taux de constituants volumiques de fibres HNS et de SiC sont proches.

La mesure du taux de silicium est plus variable, car elle dépend notamment du détournage manuel de chaque toron et de l'écrasement du toron qui laisse plus ou moins de porosité intra-toron et donc de place au silicium.

Des calculs effectués avec la loi des mélanges a permis de s'assurer que ces petites variations de taux de constituants n'entraînent pas de modifications importantes des modules d'élasticité : les éventuelles différences de comportement mécanique ne proviendront donc pas de la matrice ou du renfort fibreux, mais bien des interphases.

## B. Mesure des épaisseurs des interphases

Les épaisseurs des interphases ont été mesurées sur les mêmes sections transverses que celles utilisées pour la détermination de la section et des taux volumiques de constituants

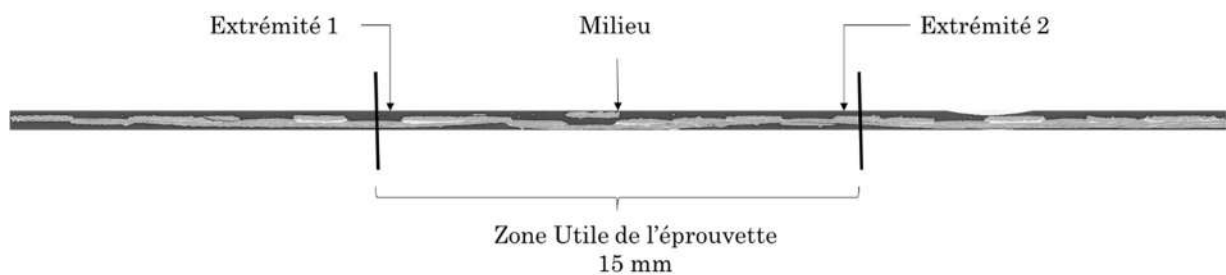
(traits rouges **Figure III.1**). Étant donné l'ordre de grandeur submicrométrique des épaisseurs des interphases, ces échantillons ont cette fois été analysés au MEB.

La connaissance des épaisseurs d'interphase déposée est importante pour :

- ne pas ajouter de biais supplémentaire dans la comparaison des BN de cristallinité différente. En effet, un des points importants de l'étude réside dans la notion d'isoépaisseur pour différentes cristallinités,
- s'assurer de la présence d'interphase BN à cœur de toron afin de ne pas trop fragiliser le matériau.

En effet, dans le cas où l'épaisseur de BN à cœur de toron est trop faible, voire nulle, par exemple en raison de difficultés d'infiltration, l'interphase peut ne pas jouer correctement son rôle, ce qui peut rendre fragile le comportement macromécanique malgré un dépôt BN extérieur plus épais.

Les épaisseurs définies lors de l'élaboration sont celles souhaitées en bord de fil et milieu de zone utile. Le protocole de mesure a été adapté de celui de Safran Ceramics et consiste en 10 mesures effectuées sur plusieurs fibres localisées en zone d'intérêt (**Figure III.59**). De plus, afin de s'assurer de l'homogénéité des épaisseurs d'interphase dans cette zone de l'éprouvette, ce protocole a également été appliqué aux deux extrémités de la zone utile (appelées extrémités 1 et 2).



**Figure III.60** Représentation schématique de la localisation des mesures des épaisseurs

Ainsi, en bord de fil et au milieu de la zone utile, les épaisseurs moyennes sont (**Tableau III.5**) :



**Tableau III.5 Épaisseurs moyennes mesurées en milieu de zone utile en bord de fil pour chaque configuration de matériau**

	extrémité 1	milieu de zone utile	extrémité 2
BN900 Épaisseur visée 50 nm	68 ± 12 nm (CV =18%)	67 ± 10 nm (CV =14%)	72 ± 6 nm (CV =8%)
BN900 Épaisseur visée 200 nm	186 ± 91 nm (CV =49%)	195 ± 56 nm (CV = 29%)	204 ± 74 nm (CV =36%)
BN900 Épaisseur visée 500 nm	443 ± 170 nm (CV =38%)	485 ± 213 nm (CV = 44%)	398 ± 175 nm (CV =44%)
BN900 Épaisseur visée 1000 nm	1059 ± 197 nm (CV = 19%)	1201 ± 426 nm (CV = 36%)	1215 ± 267 nm (CV = 22%)
BN1200 Épaisseur visée 500 nm	665 ± 472 nm (CV = 71%)	517 ± 354 nm (CV = 68%)	572 ± 297 nm (CV = 52%)
BN1200 Épaisseur visée 200 nm	197 ± 52 nm (CV = 26%)	151 ± 66 nm (CV = 44%)	196 ± 51 nm (CV = 26%)

En conclusion, les épaisseurs souhaitées pour l'étude ont bien été obtenues, et ce de manière uniforme dans la zone utile de l'éprouvette mécanique. De plus, pour une même cristallinité et malgré des coefficients de variation importants, les épaisseurs mesurées sont bien différentes. Enfin, pour une cristallinité différente, les matériaux ayant des épaisseurs d'interphase de 200 et 500 nm sont bien comparables.

Cependant à certains endroits très localisés de la zone utile des monostrates, un excès ou déficit de BN est visible. Comme mentionné au Chapitre II, ces défauts ponctuels d'épaisseur sont classiques (dans les CMC) et sont dus à la géométrie des conformateurs employés pendant la première phase de l'élaboration (dépôt de l'interphase BN et du SiC<sub>conso</sub> dans le four BN<sub>Batch</sub> du LCTS).

## IV. Conclusion

Trois techniques de microscopie (optique, électronique à balayage et en transmission) ont permis de caractériser en détail les matériaux CMC étudiés. Il s'avère que toutes les sections des monostrates et les taux volumiques des constituants de chaque nuance de matériau CMC sont plutôt similaires. Les différences de comportement mécanique potentiellement observées seront donc imputables aux caractéristiques propres de l'interphase BN.

Préalablement, l'étude bibliographique a montré l'importance de la surface d'accroche de la fibre : elle ne doit contenir ni carbone libre ni silice. Un traitement spécifique des fibres Hi-Nicalon S appliqué par Safran Ceramics permet d'éliminer ces points négatifs. C'est donc bien l'influence de l'épaisseur et de la cristallinité de l'interphase de nitrure de bore qui seront testées au travers des essais mécaniques.

Du point de vue du degré de cristallisation, deux nuances de BN ont été élaborées : faiblement et fortement cristallisé, respectivement à 900 (BN900) et 1200°C (BN1200). Ces deux nuances présentent des caractéristiques microstructurales différentes puisque la première est homogène avec des domaines cohérents de taille inférieure à 5 nm, tandis que la seconde est hétérogène avec un mélange de BN désorganisé, du t-BN de domaines cohérents de taille plus importante (5-10 nm), des cônes de croissance monocristallins de taille plus ou moins importante selon l'épaisseur de l'interphase, (voire même inexistantes pour les épaisseurs d'interphase les plus fines) ainsi que des fissures lenticulaires ponctuelles.

Cette différence d'organisation influe à la fois sur la morphologie des interfaces F/M mais aussi sur la croissance des colonnes de SiC<sub>CVI</sub>.

Du point de vue de l'épaisseur, quatre valeurs ont été testées pour l'interphase faiblement cristallisée (50 nm, 200 nm, 500 nm, 1000 nm) tandis que seulement deux épaisseurs différentes ont été testées pour l'interphase fortement cristallisée (200 nm, 500 nm). Cependant, ces épaisseurs ne sont pas totalement homogènes puisque les conditions d'élaboration, en particulier à 1200°C, engendrent de légers gradients d'épaisseur intra-torons et inter-torons.

La matrice d'essais s'articule autour d'un point central qui est l'interphase faiblement cristallisée d'épaisseur 500 nm.

## Chapitre IV. Résultats mécaniques

La stratégie expérimentale mise en place pour relier les propriétés microstructurales du complexe interfacial F/M aux propriétés mécaniques des matériaux composites est l'objet du Chapitre II du manuscrit de thèse. Elle consiste en des essais de traction dans l'axe du renfort fibreux et de cisaillement plan pour caractériser le comportement macroscopique complétés par un essai de push-out pour qualifier l'intensité de la liaison interfaciale F/M.

Du point de vue du degré de cristallisation, deux nuances de BN ont été élaborées dans des matériaux SiC#/SiC-Si : faiblement et fortement cristallisé, respectivement à 900 (BN900) et 1200°C (BN1200). De plus, si la microstructure de la première nuance est homogène, celle de la deuxième est hétérogène.

Du point de vue de l'épaisseur, quatre niveaux ont été testés pour l'interphase faiblement cristallisée (50 nm, 200 nm, 500 nm, 1000 nm) et deux pour l'interphase fortement cristallisée (200 nm, 500 nm).

La matrice d'essai s'articule autour d'un point central qui est l'interphase faiblement cristallisée d'épaisseur 500 nm.

## I. Macro mécanique

### A. Généralités

Le faible nombre d'éprouvettes testées en traction et en cisaillement à l'échelle macromécanique entraîne une dispersion importante autour des moyennes calculées. Ainsi, seules des tendances seront analysées. Diverses origines possibles de dispersion des résultats ont été identifiées dans la bibliographie :

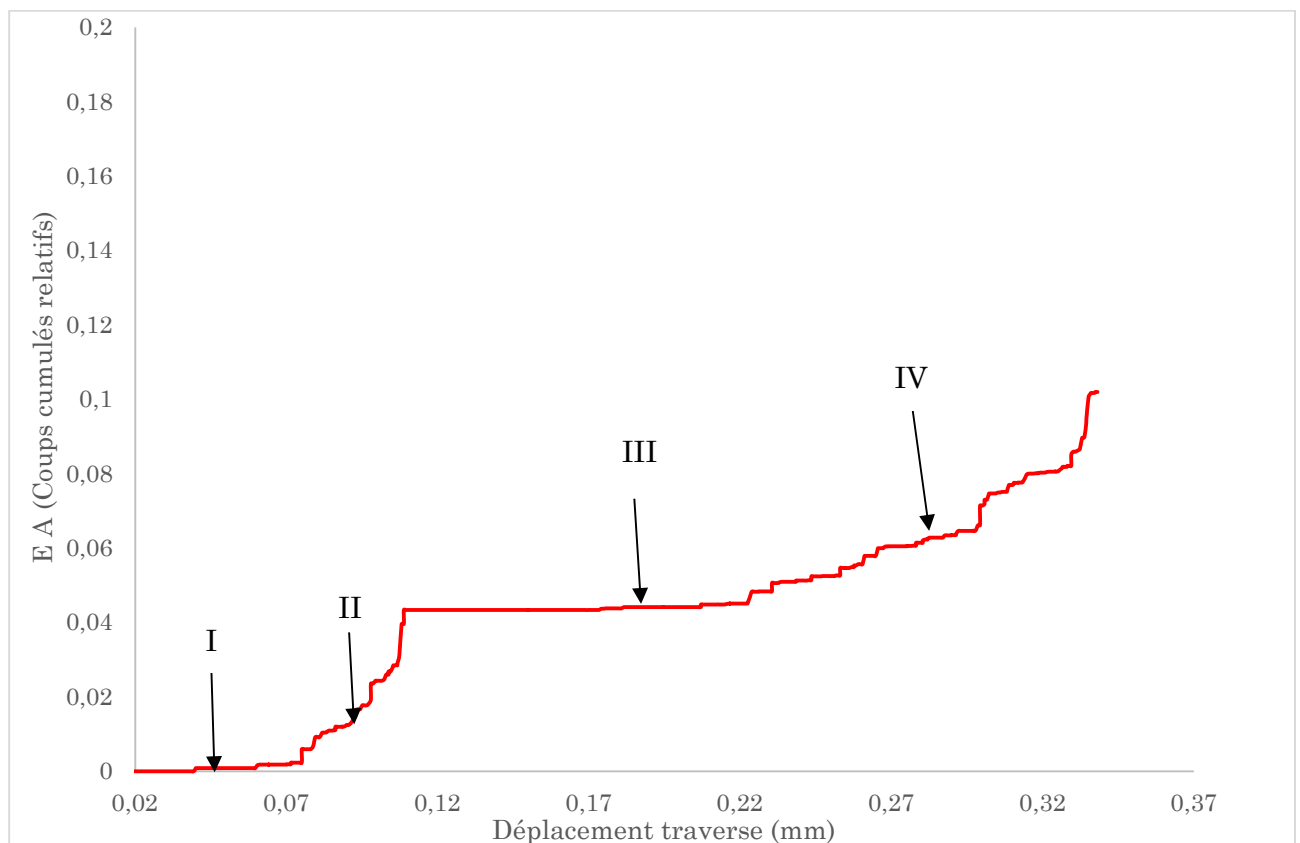
- le matériau et l'éprouvette : section non constante, taille des défauts (porosité, raies d'usinage), contraintes résiduelles ...
- le protocole d'essai [Cunningham 85] : matière, épaisseur et dimension des talons, serrage dans les mors, uniformité du collage, type de colle, quantité collée...
- présence de fibres brisées ou pliées dans les torons [Bertrand 99],
- difficultés de mesure exacte des fissures (pas, largeur ...), d'évaluation de la fraction volumique de la matrice [Evans 89; Chandra 01].

Trois paramètres macroscopiques sont extraits à partir de l'essai de cisaillement plan et de traction dans l'axe du renfort fibreux :

- les modules initiaux de cisaillement plan  $G^{\circ}_{12}$  et d'élasticité  $E^{\circ}_1$  selon le sens chaîne (pente initiale de la courbe) qui caractérisent la rigidité du CMC avant l'endommagement,
- les seuils de non-linéarité  $Rg_{0,005}$  pour l'essai de cisaillement plan et  $Rp_{0,005}$  pour l'essai de traction dans l'axe du renfort fibreux (contrainte pour une déformation de 0,005% proche de la perte de linéarité de la courbe). Ces paramètres caractérisent la contrainte de premier endommagement intervenant à de relativement faibles contraintes puisque la perte de linéarité est due à l'apparition des premières fissures au sein du matériau,
- la déformation angulaire à rupture  $\gamma_6^{max}$  et la déformation à rupture  $\varepsilon_{rupt}$  qui caractérisent la rupture du CMC respectivement lors d'un essai de cisaillement plan et d'un essai de traction dans l'axe du renfort fibreux. Plus la déformation est importante, plus le domaine endommageable est conséquent : les micromécanismes « défragilisant » définis au Chapitre I sont donc de plus en plus présents et efficaces.

L'enregistrement de l'émission acoustique (EA), réalisé sur chaque essai, apporte plus de précision quant à l'endommagement, notamment sa saturation, qui correspond en général à la reprise de la charge par les fibres. En effet, une courbe EA en nombre de coups cumulés d'un matériau qui s'endommage « correctement », matériau entièrement élaboré par CVI par exemple, présente progressivement trois à quatre domaines bien différenciés (**Figure IV.1**) :

- un premier domaine I dont les valeurs sont proches de zéro : le matériau ne s'endommageant pas, il n'émet pas de bruit,
- un second domaine II, peu étendu en déplacement de traverse, ayant une première pente marquée : le matrice s'endommage et « craque », le matériau émet des signaux sonores bien perceptibles,
- un troisième domaine III quasi « plat » (i.e. sans bruit supplémentaire) indiquant la saturation de l'endommagement matriciel,
- enfin, un quatrième domaine IV, plus étendu, ayant une pente plus élevée : les fibres cassent les unes après les autres (en émettant des signaux sonores forts) sur une large plage de déformation jusqu'à rupture du matériau (ce dernier domaine attribué aux ruptures de fibres n'est pas toujours apparent, et semble dépendre de l'architecture de la préforme fibreuse utilisée).



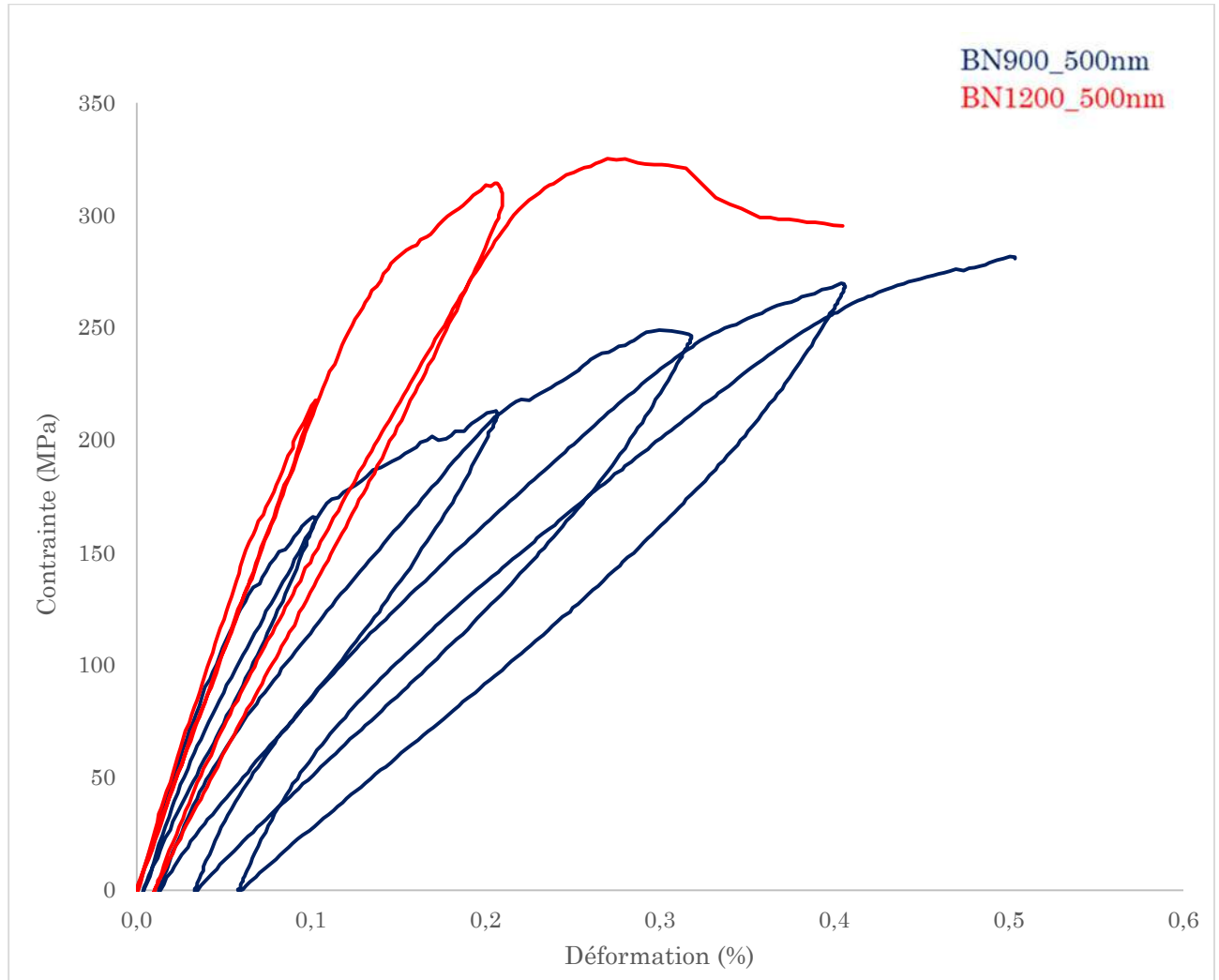
**Figure IV.1** Graphique présentant la courbe EA d'un matériau entièrement élaboré par CVI dont l'endommagement prend place progressivement (avec une reprise de la charge par les fibres) et rupture de ces dernières

Les déformations angulaires des essais de cisaillement plan sont obtenues par corrélation d'images numériques tandis que les déformations enregistrées lors des essais de traction dans l'axe du renfort fibreuse sont obtenues par deux extensomètres à couteaux placés de part et d'autre de la monostrate.

## B. Essai de traction dans l'axe du renfort fibreux

### 1. Allure générale des courbes

Les quatre graphiques (**Figure IV.2** à **Figure IV.5**) ci-dessous présentent la variation de la contrainte en fonction de la déformation. Il s'agit de courbes représentatives choisies parmi les éprouvettes testées pour chaque configuration d'interphase BN testée.



**Figure IV.2** Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction de la déformation (%) pour des interphases de 500 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C

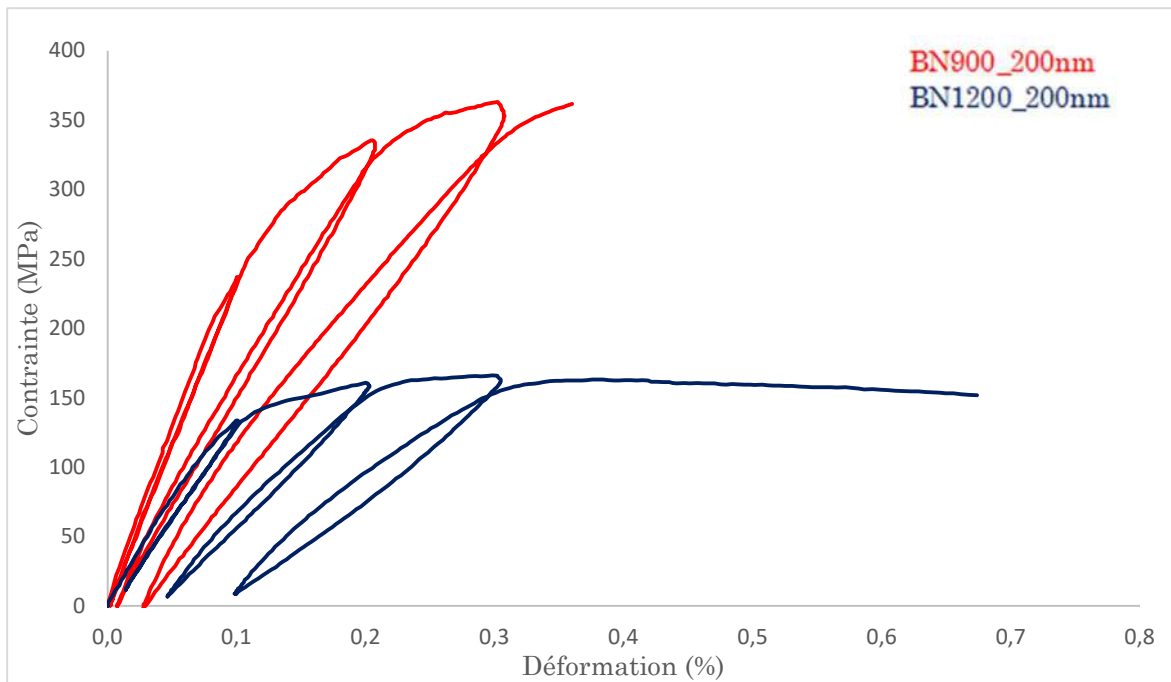


Figure IV.3 Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction de la déformation (%) pour des interphases de 200 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C

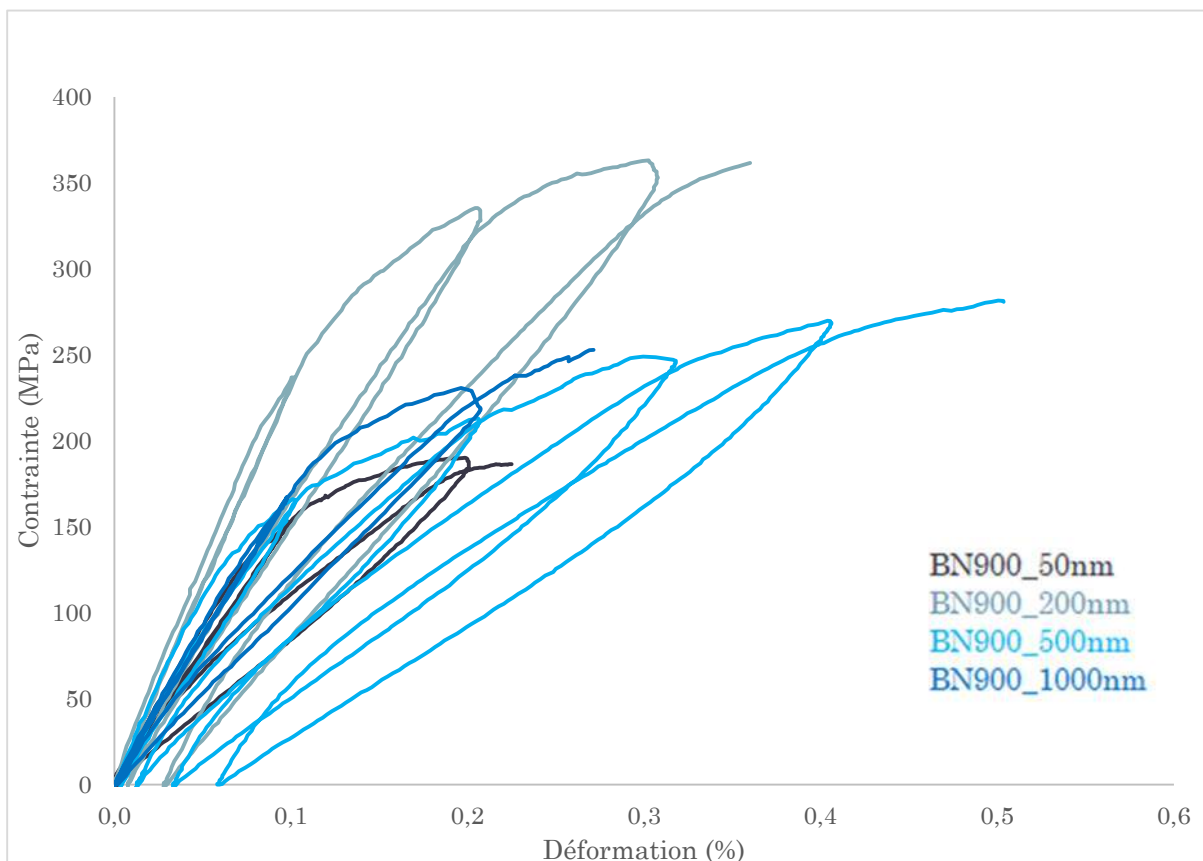
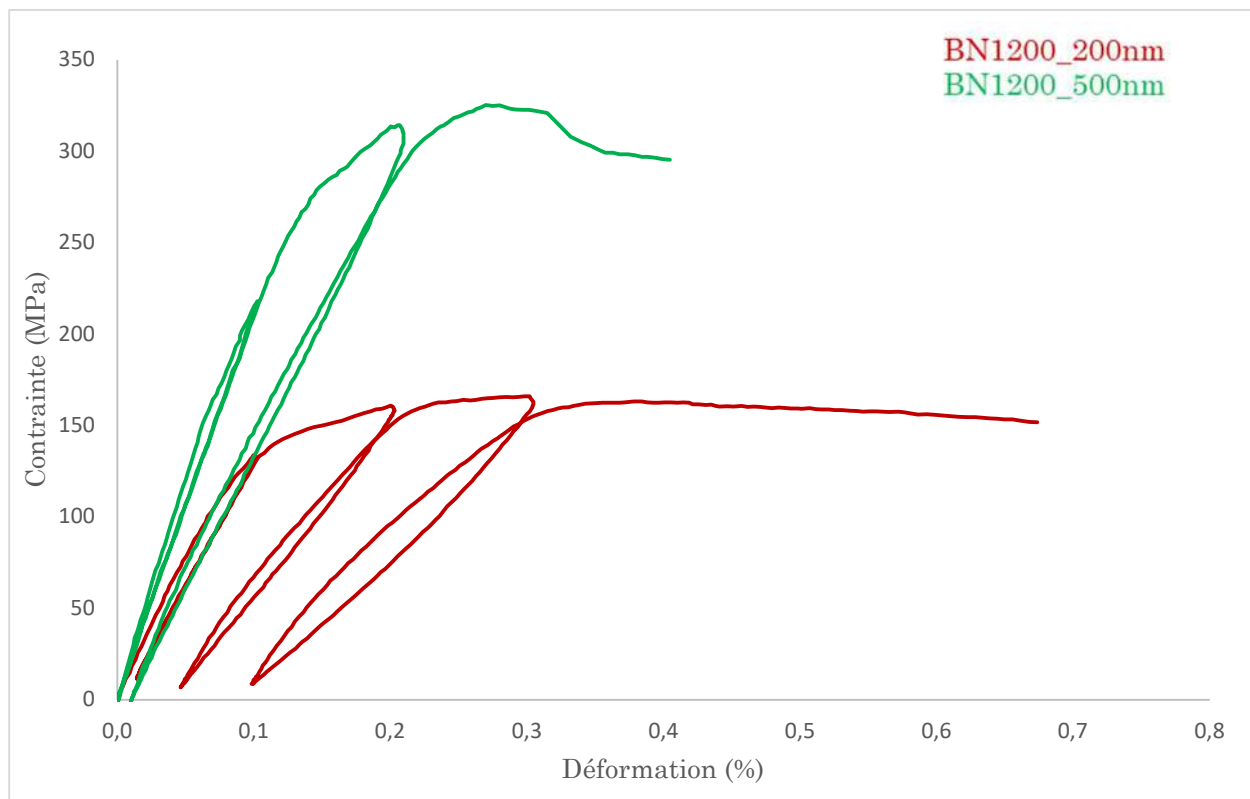


Figure IV.4 Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction de la déformation (%) pour des interphases de différentes épaisseurs et élaborées à 900 °C



**Figure IV.5** Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction de la déformation (%) pour des interphases de 200 nm et 500 nm d'épaisseur et élaborées à 1200 °C

Pour toutes les configurations d'interphase testées, le comportement en traction dans l'axe du renfort fibreux est non-linéaire élastique endommageable, comme présenté dans le Chapitre I.

De plus, une fois la section prise en compte, les ordres de grandeur des modules d'élasticité et des seuils de non-linéarité correspondent bien aux matériaux SiC<sub>f</sub>/SiC [Brøndsted 94].

A l'exception du BN900 d'épaisseur 500 nm, toutes les configurations d'interphase ont de faibles valeurs de déformation à contrainte maximale. En effet, dans le cas d'un endommagement optimal du matériau et juste avant la rupture, les fibres supportent seules la charge appliquée. Ainsi, en théorie, la déformation à rupture des composites lors d'un essai de traction dans l'axe du renfort fibreux devrait être voisine de celle de la fibre Hi-Nicalon S ( $\approx 0,6\%$ ).

La **Figure IV.6** montre les courbes d'émission acoustique correspondantes. Ces courbes ont un tracé particulier comparé à une courbe de CMC SiC<sub>f</sub>/SiC élaboré entièrement par CVI. Les différences sont explicitées en ANNEXE. Encore une fois, à l'exception du BN900 d'épaisseur 500 nm, la plage de déformation rencontrée est courte, laissant penser que la reprise de la charge n'est pas optimale.



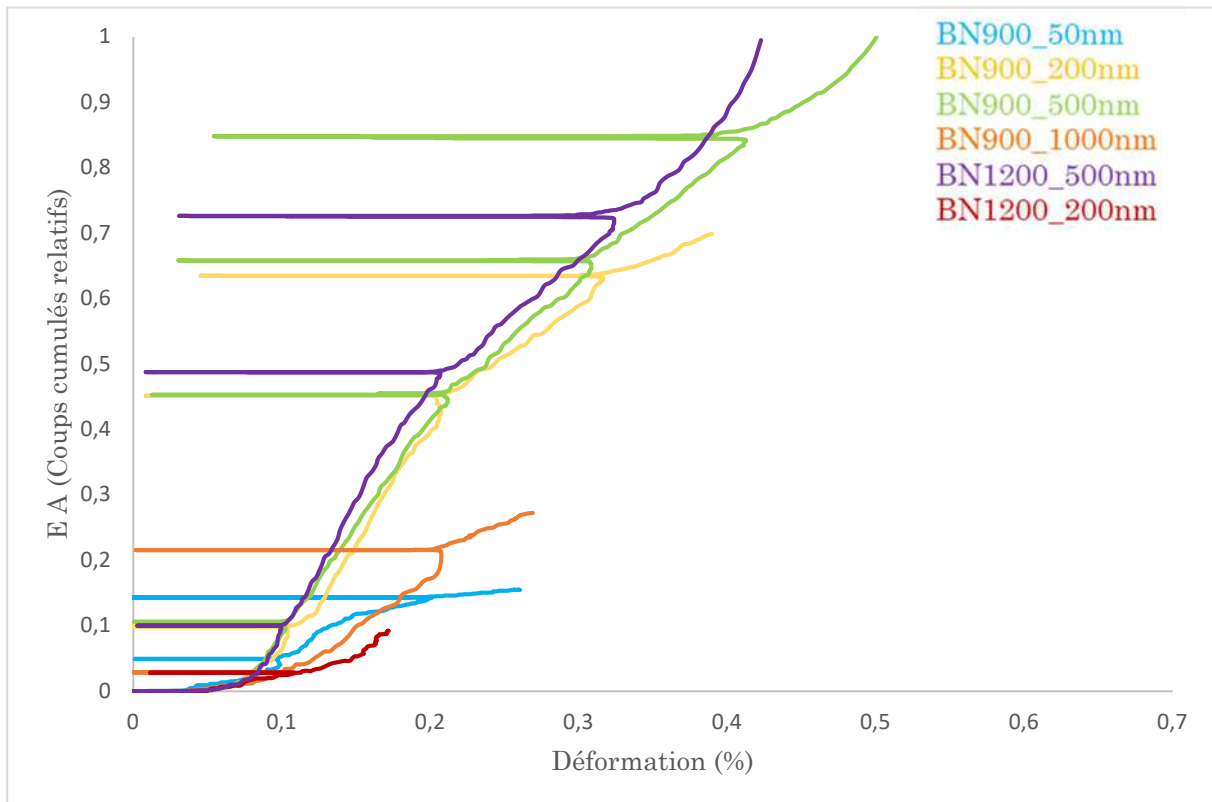
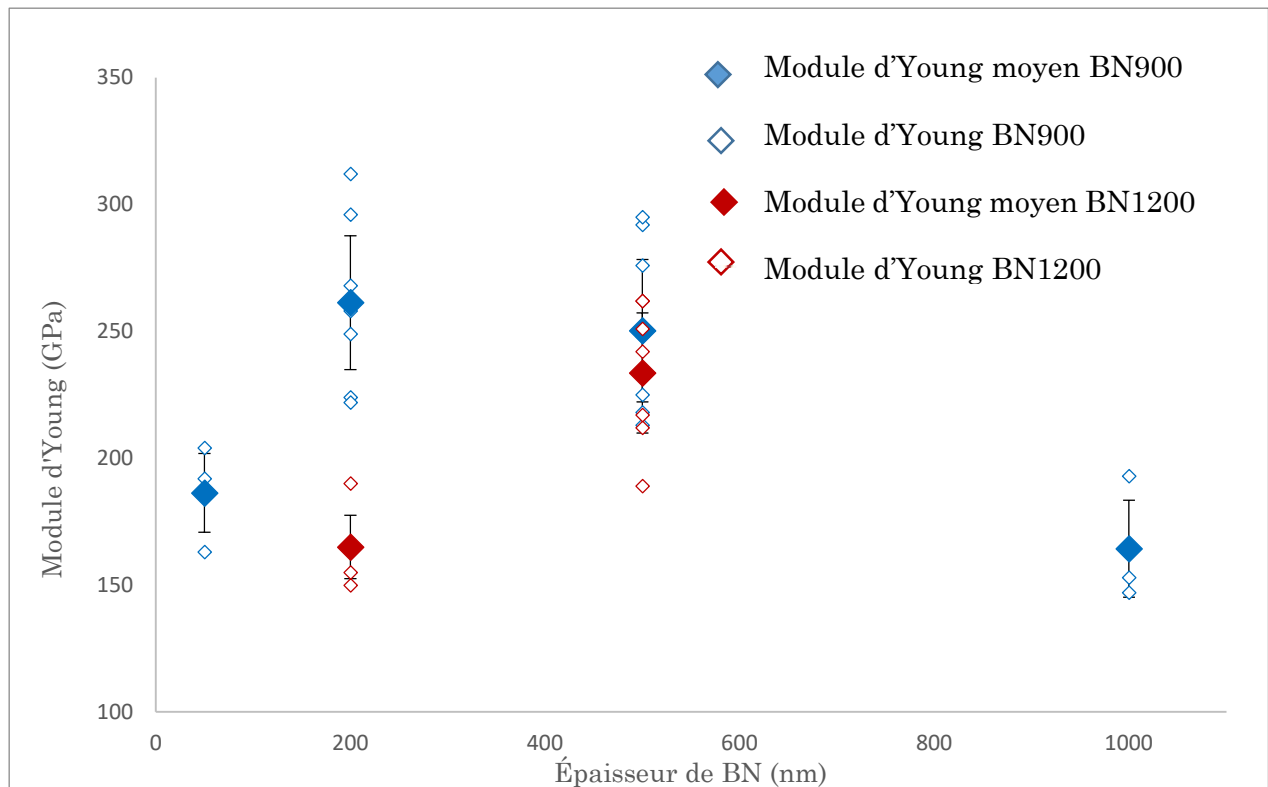


Figure IV.6 Graphique présentant l'émission acoustique normalisée<sup>19</sup> (en coups) émise pour six CMC à interphases différentes en fonction des déformations (%)

## 2. Paramètres mécaniques macroscopiques

Les valeurs des paramètres mécaniques extraits de ces courbes sont présentées sur les Figure IV.7 à Figure IV.9 ci-après.

<sup>19</sup> Pour normer les courbes d'EA, les valeurs de coups cumulés de chaque éprouvette ont été divisées par la valeur la plus grande enregistrée.



**Figure IV.7** Graphique présentant les modules d'Young (GPa) pour six CMC à interphases différentes

Les essais de traction montrent que le degré de cristallinité et l'épaisseur d'interphase influent sur le module d'Young des CMC (Figure IV.7) :

- pour des épaisseurs d'interphase de 200 et 500 nm, les modules initiaux d'élasticité  $E^{\circ}_1$  semblent diminuer lorsque le degré de cristallisation augmente,
- pour une interphase faiblement cristallisée (i.e. BN900), les modules initiaux d'élasticité  $E^{\circ}_1$  semblent augmenter puis diminuer lorsque l'épaisseur de l'interphase augmente,
- pour une interphase fortement cristallisée (i.e. BN1200), les modules initiaux d'élasticité  $E^{\circ}_1$  augmentent avec l'épaisseur de l'interphase.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces variations. D'abord, à isoépaisseur, une légère variation de densité avec l'état de cristallinité peut entraîner une différence de rigidité des CMC. Puis, BN étant un matériau relativement souple puisque son module d'élasticité est d'environ 20 GPa [Cotton 01], une augmentation de la fraction volumique d'interphase par rapport aux autres constituants du composite est susceptible d'entraîner une modification de comportement élastique macroscopique (surtout en termes de propriétés élastiques). Enfin, une différence d'intensité de liaison interfaciale F/M peut modifier la qualité du transfert de charge entre les fibres et la matrice dès les plus faibles contraintes, modifiant ainsi les modules d'élasticité des CMC.

Sur ces trois hypothèses la dernière i.e. une différence d'intensité de liaison interfaciale F/M semble être la plus probable puisque, pour toutes les nuances d'interphases, la faible

fraction volumique d'interphase BN par rapport à celles des autres constituants est peu susceptible de modifier le comportement macroscopique des CMC dans ce domaine.

Ainsi, cette explication signifie que :

- la qualité de la liaison interfaciale F/M est meilleure pour un CMC à interphase BN900 que pour un CMC à interphase BN1200 quelle que soit l'épaisseur de l'interphase,
- pour une interphase faiblement cristallisée (i.e. BN900), la qualité de la liaison interfaciale F/M s'améliore entre 50 et 500 nm puis se dégrade,
- pour une interphase fortement cristallisée (i.e. BN1200), la qualité de la liaison interfaciale F/M s'améliore entre 200 et 500 nm.

Néanmoins, dans le cas d'une interphase fortement cristallisée de 200 nm d'épaisseur, l'absence occasionnelle de dépôt d'interphase à cœur de toron (induit par la conjugaison de la haute température et du court temps de dépôt) peut biaiser les résultats mécaniques et plus particulièrement les propriétés à rupture.

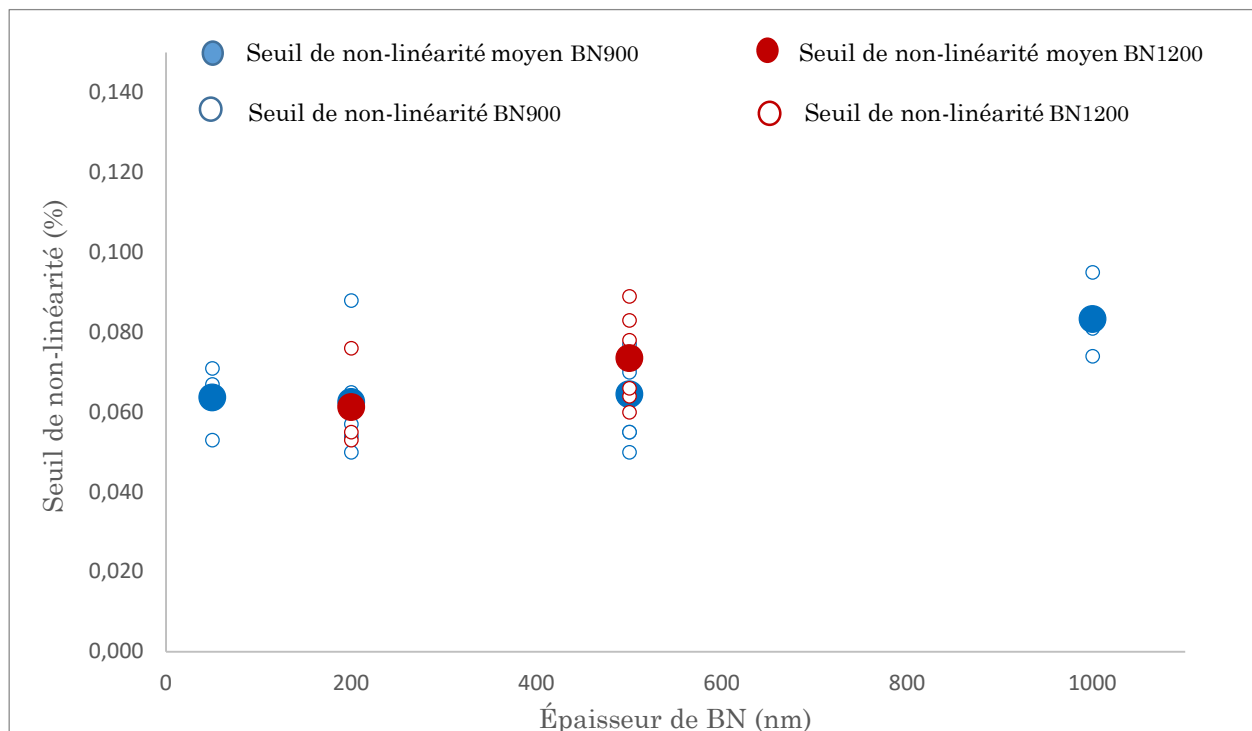
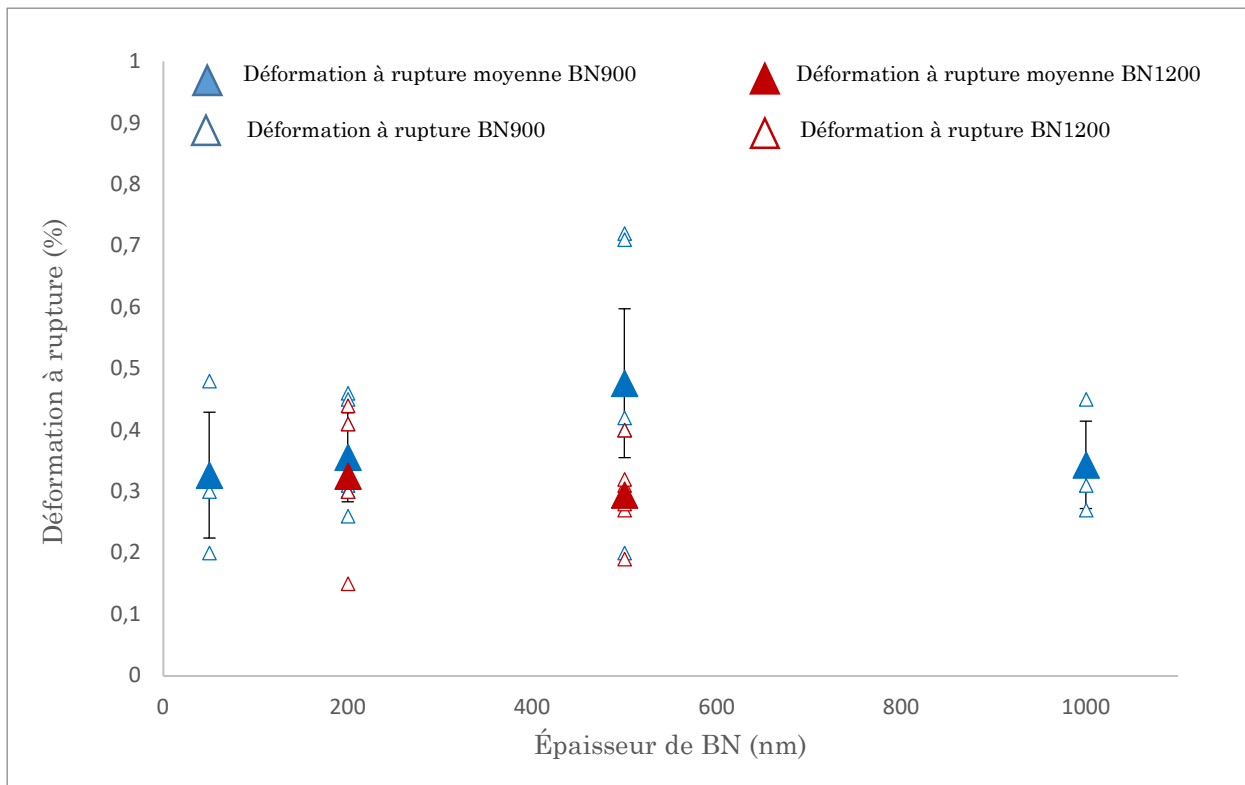


Figure IV.8 Graphique présentant les seuils de non-linéarité (%) pour six CMC à interphases différentes



**Figure IV.9** Graphique présentant les déformations à rupture (%) pour six CMC à interphases différentes

Il apparaît que, pour la partie endommageable des essais de traction dans l'axe du renfort fibreux, les seuils de non-linéarité (Figure IV.8) et les déformations à contrainte maximale (Figure IV.9) ne sont pas des paramètres permettant de discriminer les complexes interfaciaux. En effet, la forte dispersion des résultats empêche de mettre en évidence des tendances quant à l'évolution de ces deux paramètres en fonction du degré de cristallinité et de l'épaisseur de l'interphase.

Pour conclure, au vu de ces résultats, il apparaît que l'essai de traction dans l'axe du renfort fibreux permet certes de caractériser les CMC mais la grande dispersion des résultats dans le domaine endommageable empêche une classification des différents complexes interfaciaux. Il ne répond donc pas vraiment à notre problématique. Les essais de cisaillement plan ont ensuite été menés.

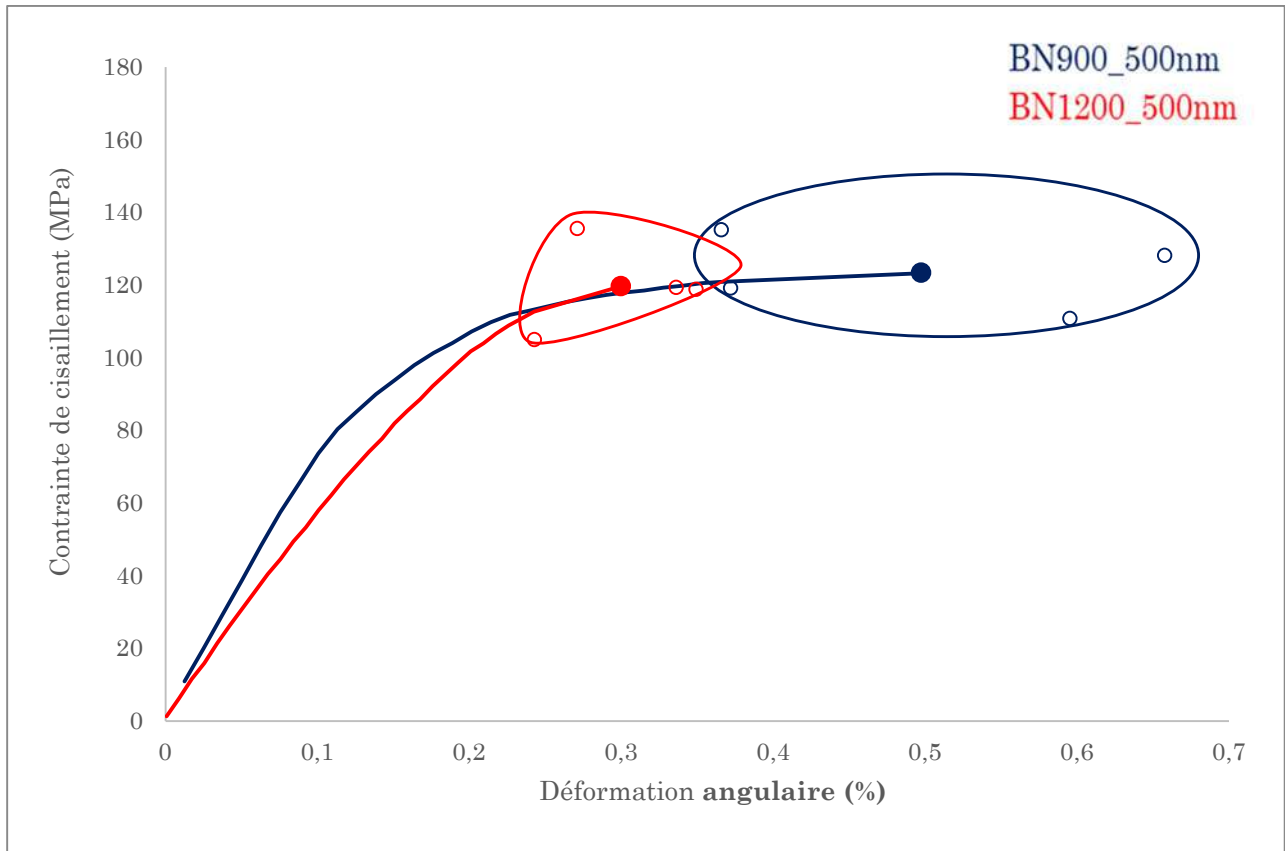
### C. Cisaillement dans le plan de la strate

#### 1. Allure générale des courbes de cisaillement plan

Les quatre graphiques (Figure IV.10 à Figure IV.13) ci-dessous présentent la variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation angulaire. Il s'agit de courbes moyennes établies sur 4 éprouvettes pour chaque matériau à l'exception des CMC à interphase BN1200 d'épaisseur 200nm et BN900 d'épaisseur 1000nm. En effet pour ces deux dernières configurations de matériaux, les ruptures de 2 essais se sont révélées être non-valides : les courbes et les propriétés à rupture n'ont donc pas été prises en compte dans le tracé de la courbe moyenne. Malgré cela, les modules de cisaillement initiaux

semblent être représentatifs puisque le domaine linéaire se comporte correctement. De manière générale, la partie endommageable des courbes présentant des défauts, les paramètres mécaniques ne sont pas considérés comme fiables<sup>20</sup> et donnent de ce fait uniquement des tendances.

En outre, pour ces essais fortement dominés par le cisaillement, la contrainte maximale atteinte correspondant au début de la localisation de l'endommagement ainsi qu'aux ruptures de fibres n'est significative que qualitativement. De ce fait, les nuages de points indiqués sur les courbes donnent surtout des tendances quant à la dispersion.



**Figure IV.10** Graphique présentant la variation de la contrainte de cisaillement (MPa) en fonction de la déformation angulaire (%) pour des interphases de 500 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C

<sup>20</sup> Il existe des imprécisions dans les caractéristiques mesurées mais les écarts entre les différents matériaux sont suffisamment significatifs pour exploiter les résultats.

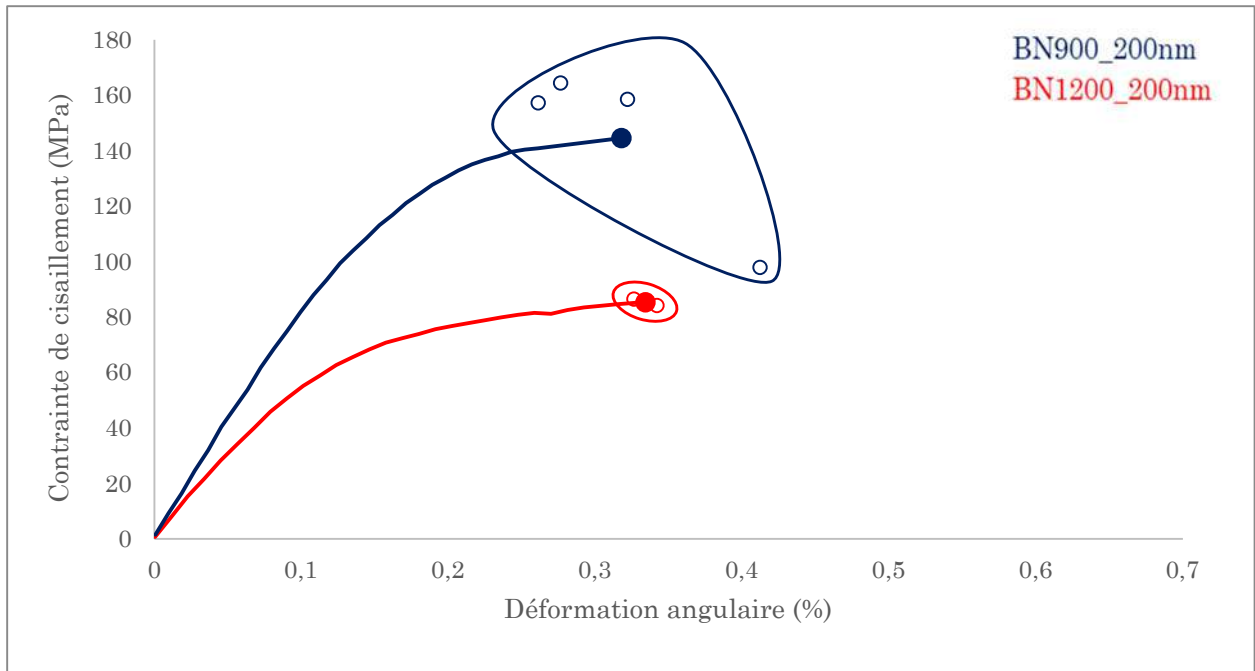


Figure IV.11 Graphique présentant la variation de la contrainte de cisaillement (MPa) en fonction de la déformation angulaire (%) pour des interphases de 200 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C

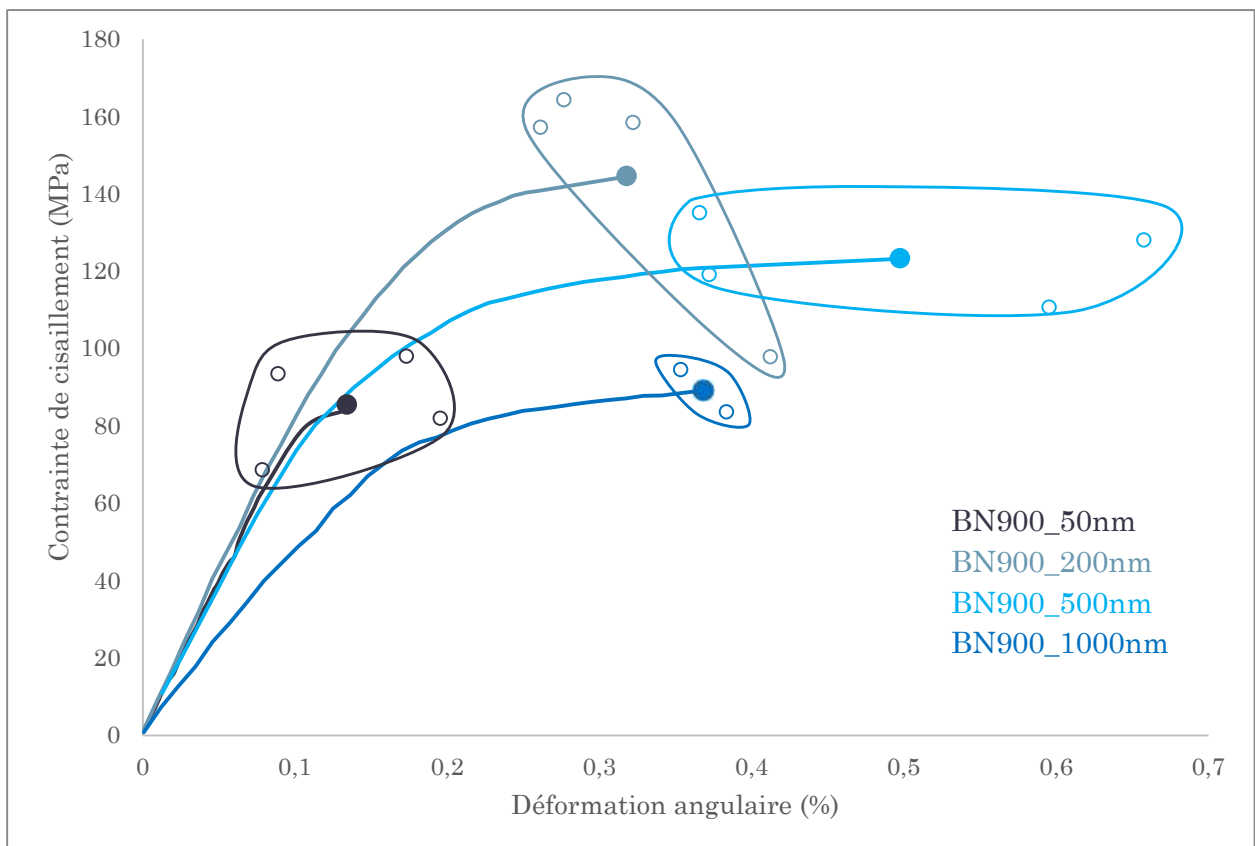
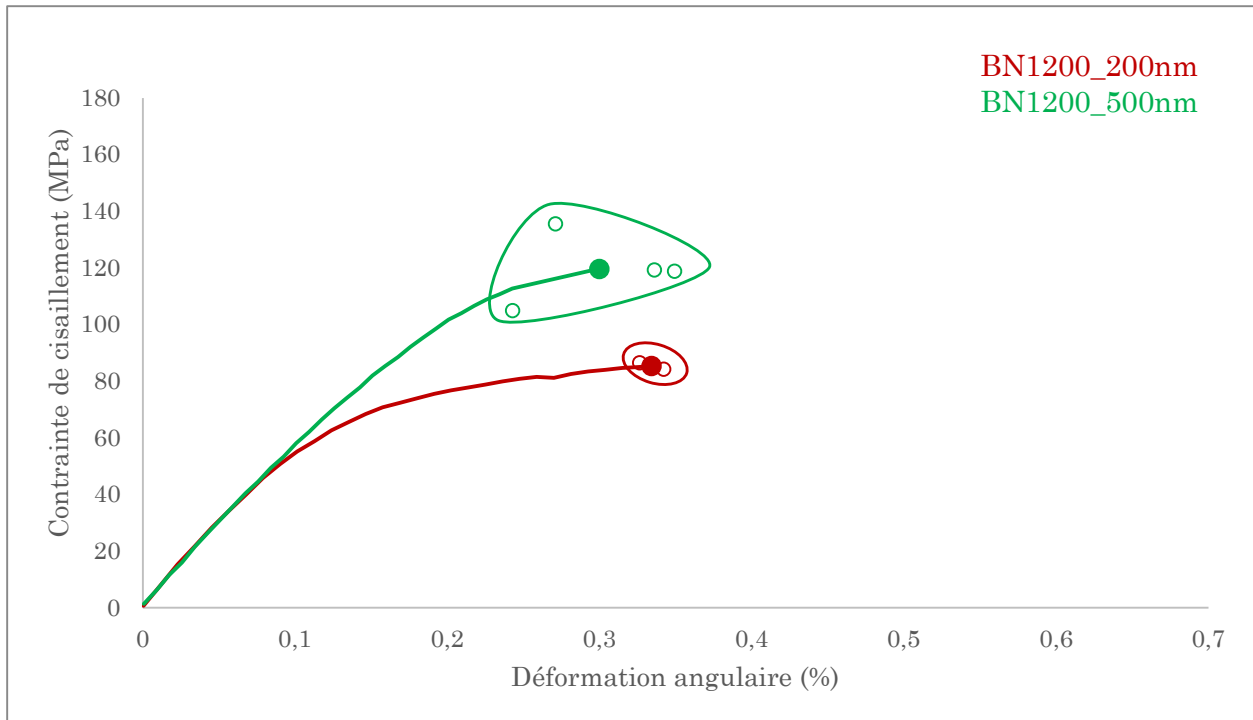


Figure IV.12 Graphique présentant la variation de la contrainte de cisaillement (MPa) en fonction de la déformation angulaire (%) pour des interphases de différentes épaisseurs et élaborées à 900 °C



**Figure IV.13** Graphique présentant la variation de la contrainte de cisaillement (MPa) en fonction de la déformation angulaire (%) pour des interphases de 200 nm et 500 nm d'épaisseur et élaborées à 1200 °C

L'ensemble des matériaux testés présentent des courbes moyennes caractéristiques d'un composite à matrice céramique, i.e. un comportement d'abord apparemment élastique linéaire puis tel que présenté au Chapitre I.

De plus, une fois la section prise en compte, les ordres de grandeur des modules de cisaillement et des seuils de non-linéarité correspondent bien aux matériaux SiC<sub>f</sub>/SiC [Brøndsted 94].

Globalement, les valeurs des déformations angulaires à rupture paraissent, quant à elles, faibles, bien que l'on ne dispose pas de valeurs obtenues en cisaillement sur matériaux massifs.

La **Figure IV.14** montre les courbes d'émission acoustique correspondantes. Ces courbes ont un tracé particulier puisque, comparées à une courbe de CMC SiC<sub>f</sub>/SiC élaboré entièrement par CVI, le quatrième domaine semble plus raide et surtout plus intense. De plus, il s'étend sur une plage de déplacement traverse courte. Cela laisse supposer que la reprise de la charge par les fibres n'est pas progressive, et s'accompagne d'une rupture en cascade de ces dernières (ce qui entraîne une rupture brutale et soudaine des éprouvettes).

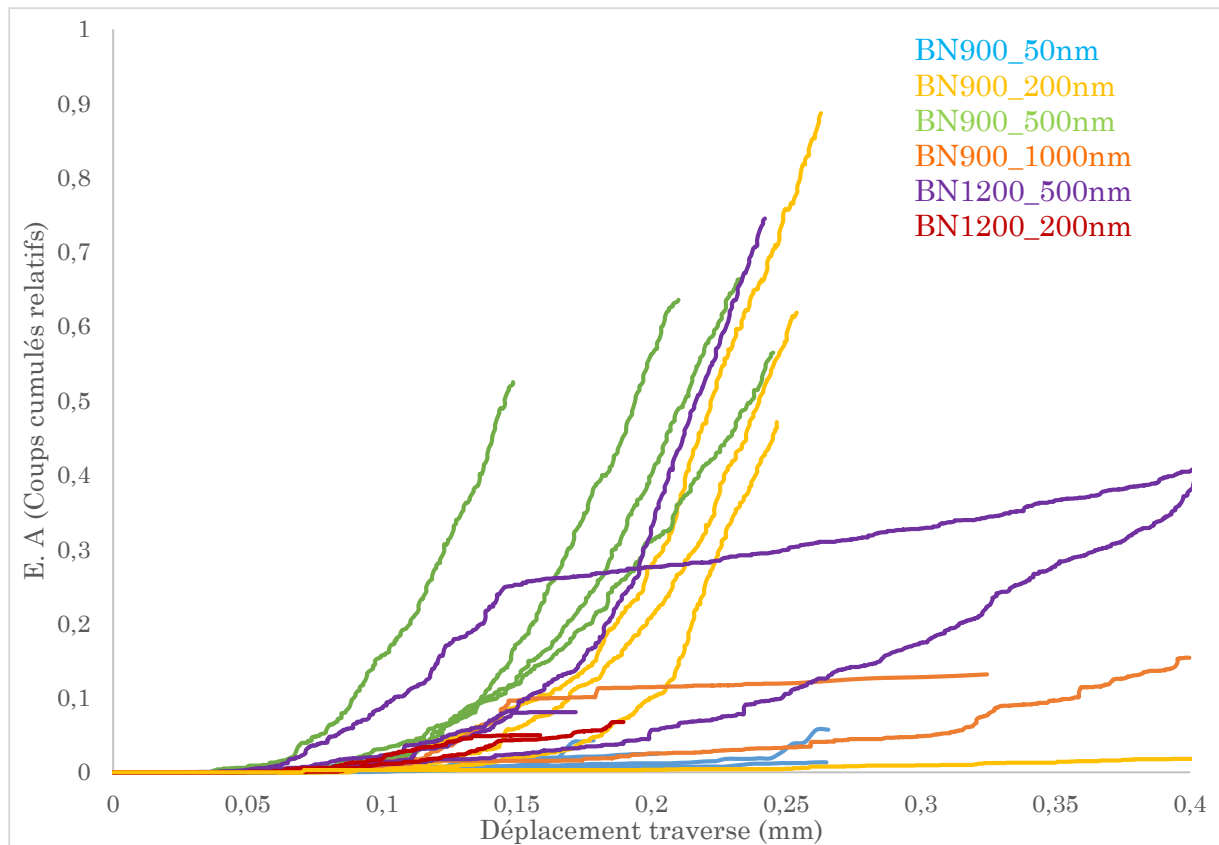


Figure IV.14 Graphique présentant l'émission acoustique normée (en coups) émise pour six CMC à interphases différentes en fonction du déplacement de la traverse (en mm)

## 2. Influence du degré de cristallisation à isoépaisseur

L'influence du degré de cristallisation a été testée pour deux épaisseurs : 500 et 200 nm (Figure IV.10 et Figure IV.11).

De manière générale, les composites dont le BN a été élaboré à 900°C (i.e. BN900) ont un meilleur comportement. En effet, leurs caractéristiques moyennes sont supérieures à celles des composites dont le BN a été élaboré à 1200°C (i.e. BN1200) laissant supposer de meilleures propriétés mécaniques macroscopiques. Les valeurs des paramètres mécaniques extraites de ces courbes sont présentées dans les **Tableau IV.1** et **Tableau IV.2**, ci-dessous.

Tableau IV.1 Propriétés mécaniques macroscopiques d'interphases de 500 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C

<b><i>Forte Épaisseur</i></b>	$G^{\circ}_{12}$ (GPa)	$Rg_{0.005}$ (MPa)	$\gamma_6^{max}$ (%)
BN900_500nm	76 ± 10 CV = 13% (4 éprouvettes)	79 ± 8 CV = 11% (4 éprouvettes)	0,50 ± 0,13 CV = 26% (4 éprouvettes)
BN1200_500nm	60 ± 6 CV = 10% (4 éprouvettes)	61 ± 7 CV = 11% (4 éprouvettes)	0,30 ± 0,04 CV = 14% (4 éprouvettes)



**Tableau IV.2 Propriétés mécaniques macroscopiques d'interphases de 200 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C**

<b><i>Faible Épaisseur</i></b>	$G^{\circ}_{12}$ (GPa)	$Rg_{0.005}$ (MPa)	$\gamma_6^{max}$ (%)
BN900_200nm	86 ± 18 CV = 21% (4 éprouvettes)	78 ± 21 CV = 27% (4 éprouvettes)	0,32 ± 0,05 CV = 15% (4 éprouvettes)
BN1200_200nm	61 ± 4 CV = 7% (4 éprouvettes)	37 ± 1 CV = 1% (2 éprouvettes)	0,33 ± 0,01 CV = 2% (2 éprouvettes)

Pour les deux épaisseurs, les résultats macromécaniques montrent que le degré de cristallisation influe sur les propriétés mécaniques des CMC dans le plan de la strate :

- les modules initiaux de cisaillement  $G^{\circ}_{12}$  et les seuils de non-linéarité  $Rg_{0.005}$  semblent diminuer lorsque le degré de cristallisation augmente,
- pour une épaisseur de 500 nm, la déformation angulaire à rupture  $\gamma_6^{max}$  semble diminuer lorsque le degré de cristallisation augmente tandis que la contrainte à rupture est similaire,
- pour une épaisseur de 200 nm, la déformation angulaire à rupture  $\gamma_6^{max}$  ne semble au contraire pas varier avec le degré de cristallinité tandis que la contrainte à rupture diminue lorsque le degré de cristallisation augmente.

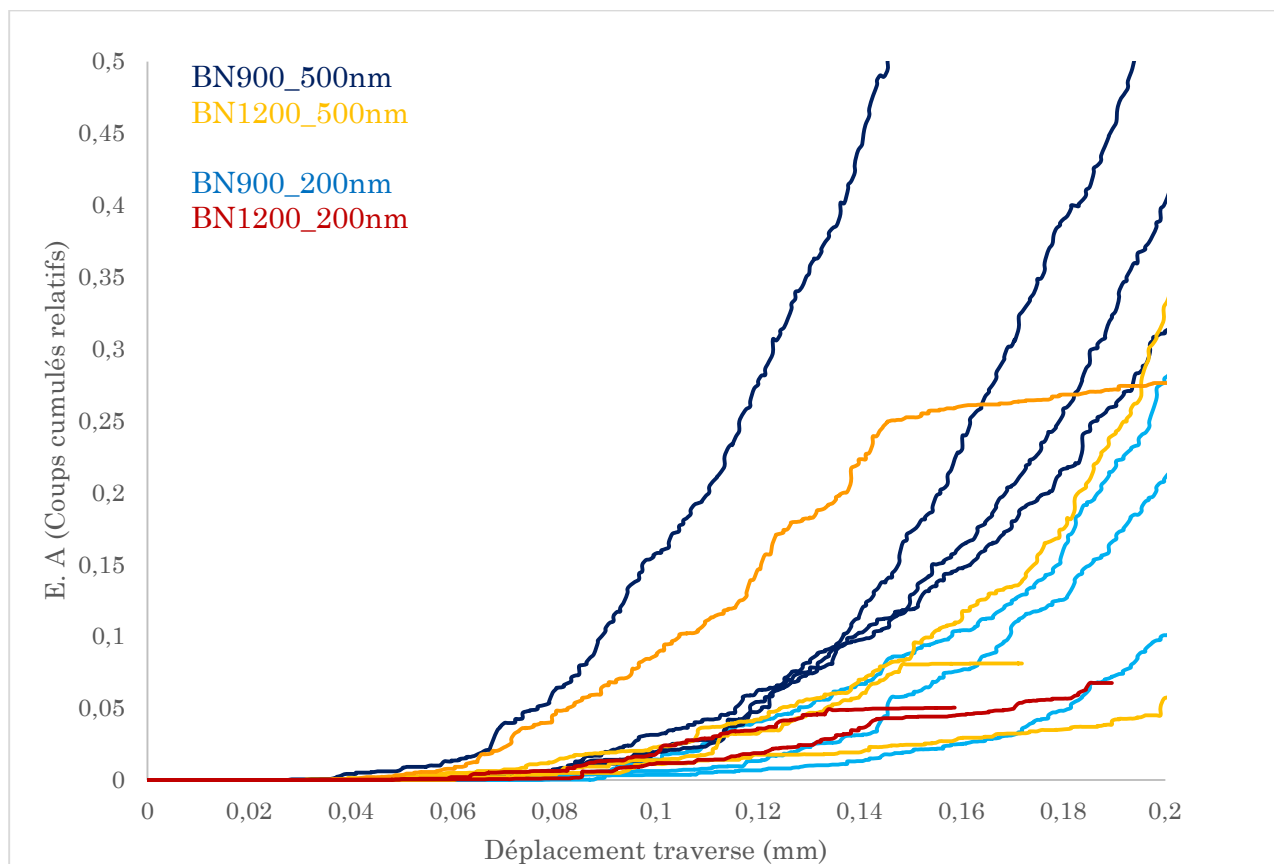
Ainsi, il apparaît que les interphases BN900 contribuent à obtenir un CMC plus rigide et retardent l'apparition des premières fissures comparativement à un CMC à interphase BN1200 (du moins selon la procédure retenue pour mesurer ces deux valeurs sur un CMC déjà endommagé). L'hypothèse d'une différence d'intensité de liaison interfaciale F/M, et donc de qualité de transfert de charge entre les fibres et la matrice, avancée au paragraphe I.B.2 peut encore une fois expliquer ces résultats expérimentaux.

On peut également noter que, pour une épaisseur de 500 nm, une interphase BN1200 dégrade le comportement non-linéaire jusqu'à rupture par rapport à une interphase BN900. Par contre, pour une épaisseur de 200 nm, si les déformations angulaires à rupture des deux nuances de cristallinité de l'interphase BN n'évoluent pas avec celles-ci, elles semblent faibles par rapport à celles attendues.

La contrainte à rupture particulièrement basse pour l'interphase BN1200 d'épaisseur 200 nm s'explique encore une fois par l'absence occasionnelle de dépôt d'interphase à cœur de toron (induit par la conjugaison de la haute température et du court temps de dépôt) pouvant biaiser les résultats mécaniques.

Ces mesures, couplées aux signaux EA explicités après, indiquent que, même dans le meilleur des cas (BN900\_500nm), les matériaux rompent avant un processus complet d'endommagement. Elles laissent également supposer une différence quant aux micromécanismes de renforcement prenant part dans le comportement mécanique macroscopique du matériau.

Les courbes EA présentées en **Figure IV.14** et **Figure IV.15** mettent également en évidence un effet du degré de cristallisation sur le comportement mécanique macroscopique du matériau.



**Figure IV.15** Graphique présentant l'émission acoustique normée (en coups) émise pour quatre CMC à interphases différentes en fonction du déplacement de la traverse (en mm)

Malgré la dispersion, la superposition des courbes montre plusieurs éléments :

- la limite entre le premier et le second domaine (début de l'émission acoustique et donc de l'endommagement ou du re-endommagement) prend place à des déplacements plus importants pour le BN900 que pour le BN1200,
- les CMC BN900 présentent un quatrième domaine très raide qui s'étend sur de faibles plages de déplacement traverse,
- les CMC BN1200 ont par contre un quatrième domaine mal défini : il est soit très court, soit inexistant.

Ces observations confortent celles des courbes contrainte/déformation : par rapport aux interphases BN900, les interphases BN1200 sensibilisent les CMC aux faibles contraintes et favorisent ainsi l'apparition prématurée des premières fissures matricielles.

De plus, il apparaît que, pour les deux degrés de cristallisation, la reprise de la charge par les fibres est différente. Pour une interphase élaborée à 900°C (i.e. BN900), les fibres reprennent assez bien la charge après la fissuration de la matrice. Cependant, au lieu

d'être progressive, la répartition de la charge supplémentaire induite par la détérioration du CMC se fait de manière soudaine sur les fibres non détériorées. Cela entraîne une rupture rapide et en cascade des fibres (coups cumulés importants) et donc du composite. Une interphase BN1200, quant à elle, n'a quasiment pas de quatrième domaine : les fibres ne reprennent quasiment pas la charge et cèdent brutalement ou se déchaussent simplement.

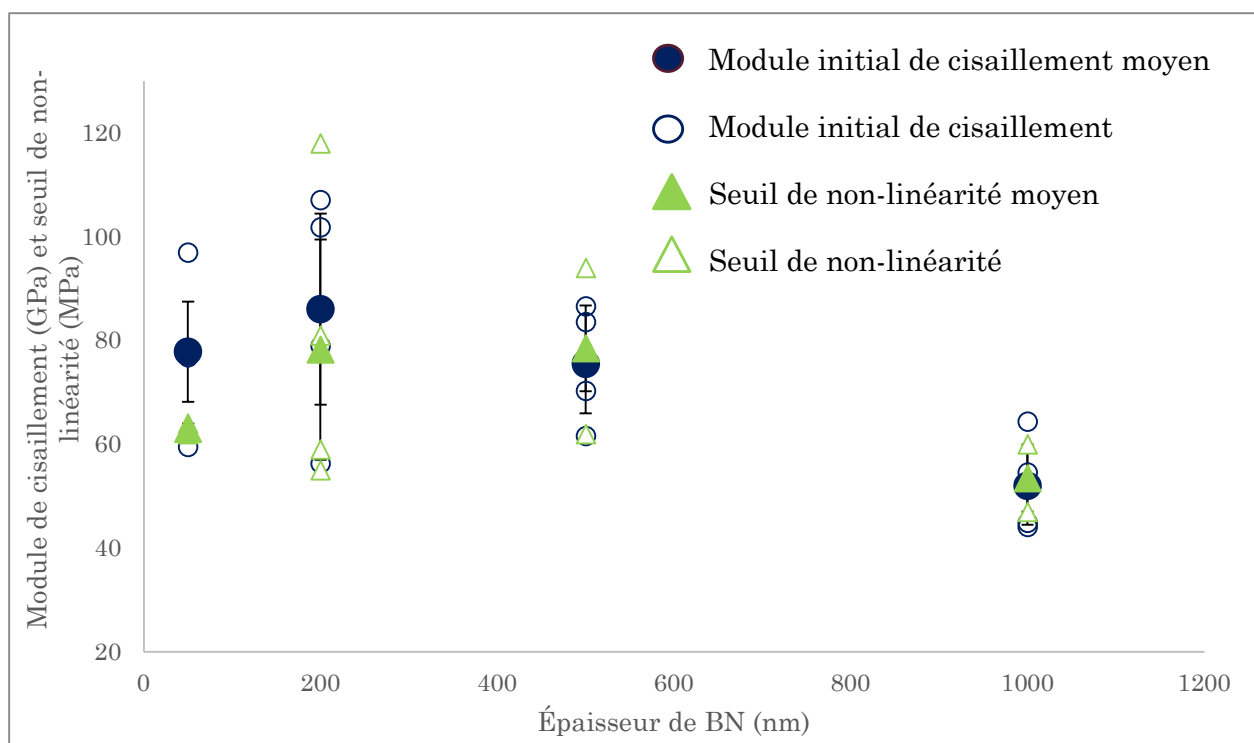
Pour conclure, ces essais de cisaillement plan ont mis en évidence un effet du degré de cristallisation sur les propriétés macroscopiques des CMC : une interphase faiblement cristallisée (et à texture homogène) semble induire un meilleur comportement mécanique via, notamment, une meilleure qualité de liaison interfaciale F/M.

### *3. Influence de l'épaisseur à isocristallinité*

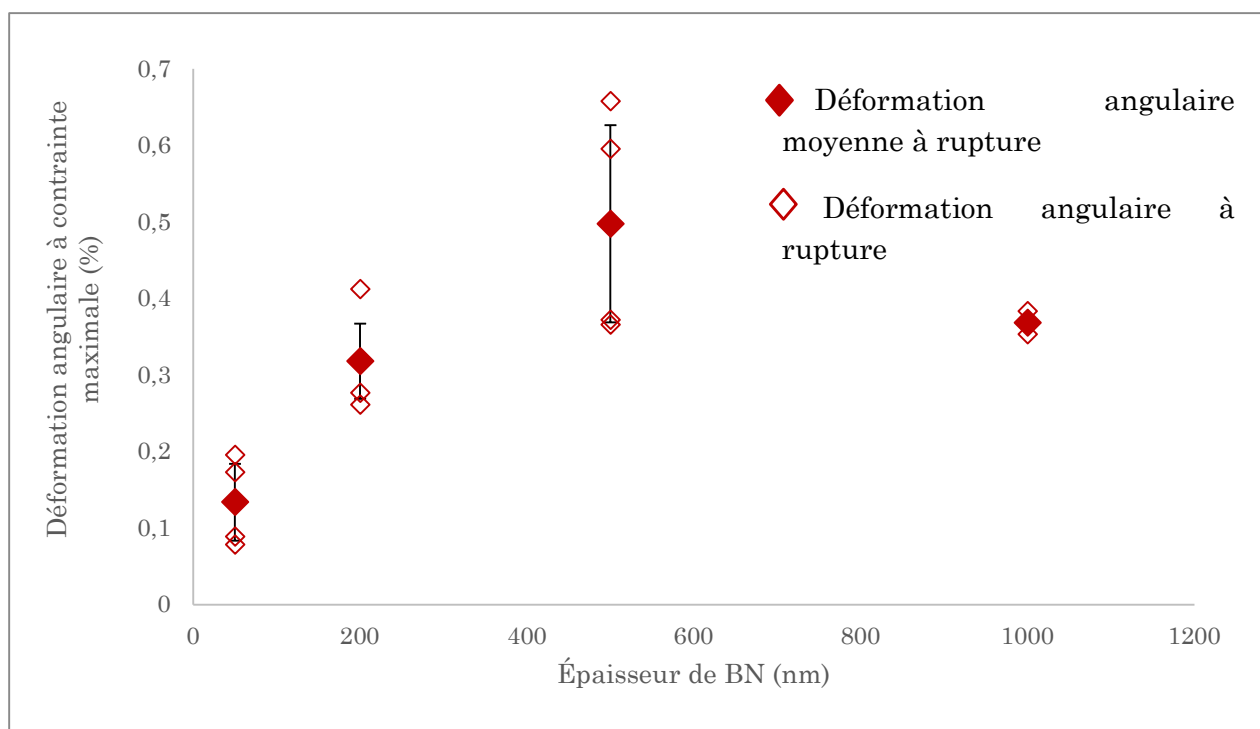
L'influence de l'épaisseur a été évaluée pour 4 valeurs (épaisseurs de 50, 200, 500 et 1000 nm) pour l'interphase faiblement cristallisée (BN900) et pour 2 valeurs (épaisseurs de 200 et 500 nm) pour l'interphase plus fortement cristallisée (BN1200).

#### *a. Interphase faiblement cristallisée (BN900)*

Pour les quatre épaisseurs testées, il apparaît que le CMC à interphase BN900 ayant le comportement mécanique macroscopique le plus intéressant est celui dont l'interphase a pour épaisseur 500 nm. En effet, sa courbe moyenne présente la meilleure configuration, i.e. une pente initiale élevée, un début de courbure tardif et une déformation angulaire à rupture importante. Plus précisément, les **Figure IV.16** et **Figure IV.17** montrent que, pour un BN faiblement cristallisé, le module initial de cisaillement  $G_{12}^{\circ}$ , le seuil de non-linéarité  $Rg_{0.005}$  et la déformation angulaire à rupture  $\gamma_6^{\max}$  augmentent entre 50 et 500 nm puis diminuent.



**Figure IV.16** Graphique présentant l'évolution du module initial de cisaillement et du seuil de non-linéarité en fonction de l'épaisseur de l'interphase élaborée à 900°C



**Figure IV.17** Graphique présentant l'évolution des déformations à rupture en fonction de l'épaisseur de l'interphase élaborée à 900°C

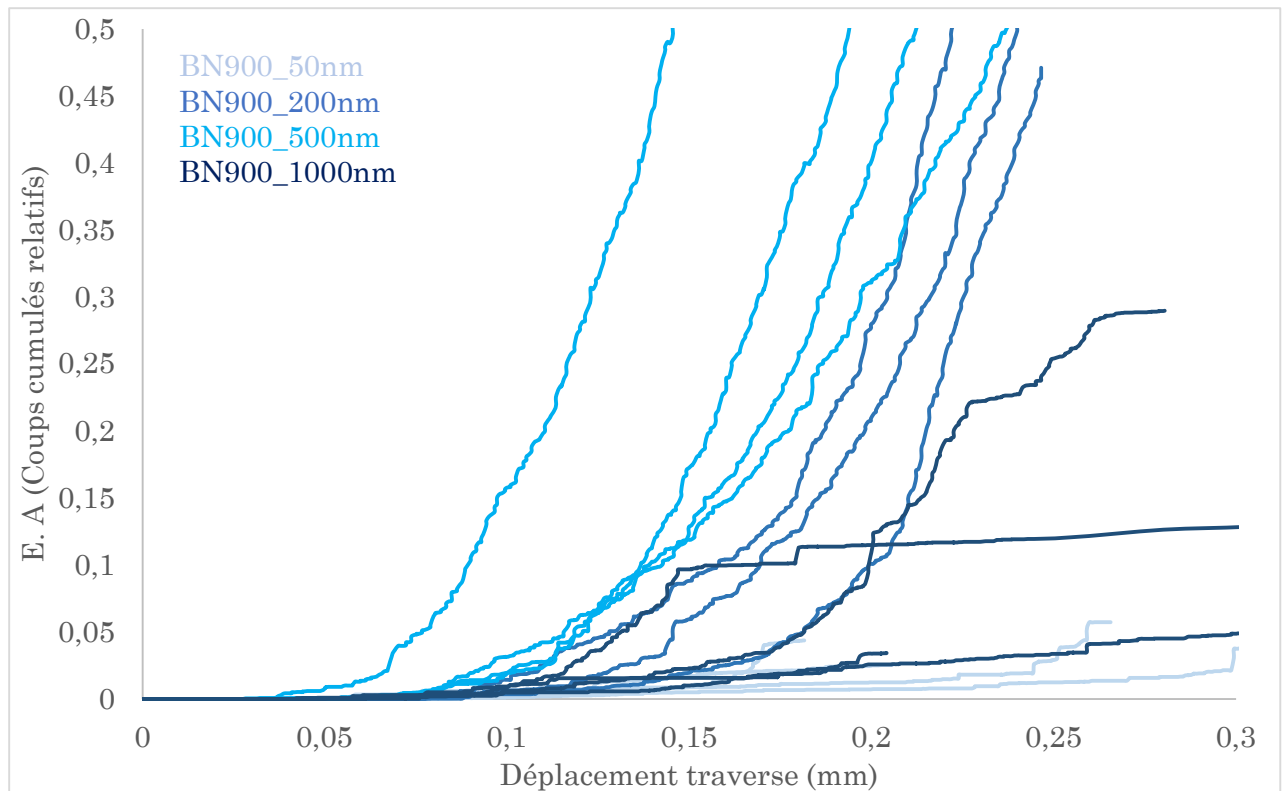
Comme pour les variations de module en traction dans l'axe du renfort fibreux, les variations de module et de seuil en cisaillement plan peuvent être attribuées à une différence d'intensité de liaison interfaciale F/M et donc à une qualité de report de charge

entre les fibres et la matrice différente. Celle-ci s'améliore entre 50 et 500 nm puis se dégrade entre 500 et 1000 nm.

Entre 50 et 500 nm, les différences dans la partie endommageable, i.e. déformation angulaire et contrainte à rupture, peuvent sans doute être attribuées au fait que plus l'épaisseur de BN augmente, plus ce matériau est capable de dévier les fissures matricielles. Cela laisse supposer une mise en œuvre des micromécanismes de renforcement de plus en plus efficace (on ne peut toutefois pas exclure également un effet sur les contraintes résiduelles d'élaboration).

Entre 500 et 1000 nm, à l'inverse, les déformations angulaires et contraintes à rupture diminuent. La sensibilité de ce matériau BN900 d'épaisseur 100 nm vis-à-vis de l'endommagement (visible dès les faibles niveaux de contrainte par rapport aux trois autres épaisseurs) pouvant être due à une liaison interfaciale F/M plus faible et/ou à un gradient d'épaisseur très accentué au sein d'un toron pourrait également expliquer cette diminution des propriétés à rupture. En effet, pour une interphase BN d'épaisseur 1000 nm, un gradient d'épaisseur d'interphase entre l'extrémité et le milieu d'un toron est visible. Il est dû aux conditions d'élaboration puisque, à partir d'un certain temps du cycle d'élaboration, les interphases des fibres situées en extrémités de toron se joignent, diminuant l'infiltration des gaz au sein du toron et favorisant d'autant plus le dépôt de l'interphase sur ces fibres en extrémités.

L'étude des courbes EA apporte plus de précision quant à l'endommagement de ces CMC (**Figure IV.18**).



**Figure IV.18** Graphique présentant l'émission acoustique normée (en coups) émise pour un CMC à interphase faiblement cristallisée pour différentes épaisseurs en fonction du déplacement de la traverse (en mm)

Ces courbes EA montrent également que l'épaisseur de BN influe notablement sur l'endommagement des CMC. Ainsi, il apparaît que :

- entre des épaisseurs de 200 et 1000 nm, les limites entre les premier et second domaines semblent prendre place à des déplacements traverse de plus en plus importants (i.e. domaines où l'endommagement prend place),
- pour une épaisseur de 50 nm, le second domaine semble très court et raide,
- pour les épaisseurs « extrêmes » de 50 et 1000 nm, les CMC semblent avoir une rupture prématurée, sans quatrième domaine bien défini par rapport aux autres interphases BN900,
- pour des épaisseurs de 200 et 500 nm, les CMC semblent avoir un quatrième domaine très raide qui s'étend sur de faibles plages de déplacement traverse.

Au-delà de 500 nm d'épaisseur, ces observations sont cohérentes avec celles faites à partir des courbes contrainte/déformation. Une augmentation de l'épaisseur d'interphase BN900 entraîne une plus grande sensibilité vis-à-vis de l'endommagement qui prend place de plus en plus précocement, i.e. à des contraintes de plus en plus faibles.

Les déformations angulaires à rupture montrent, quant à elles, qu'il y a, entre 200 et 500 nm, une amélioration de la capacité à s'endommager du CMC avec l'épaisseur. Cependant, une trop faible ou trop forte épaisseur de BN900 rendent le CMC moins apte à supporter

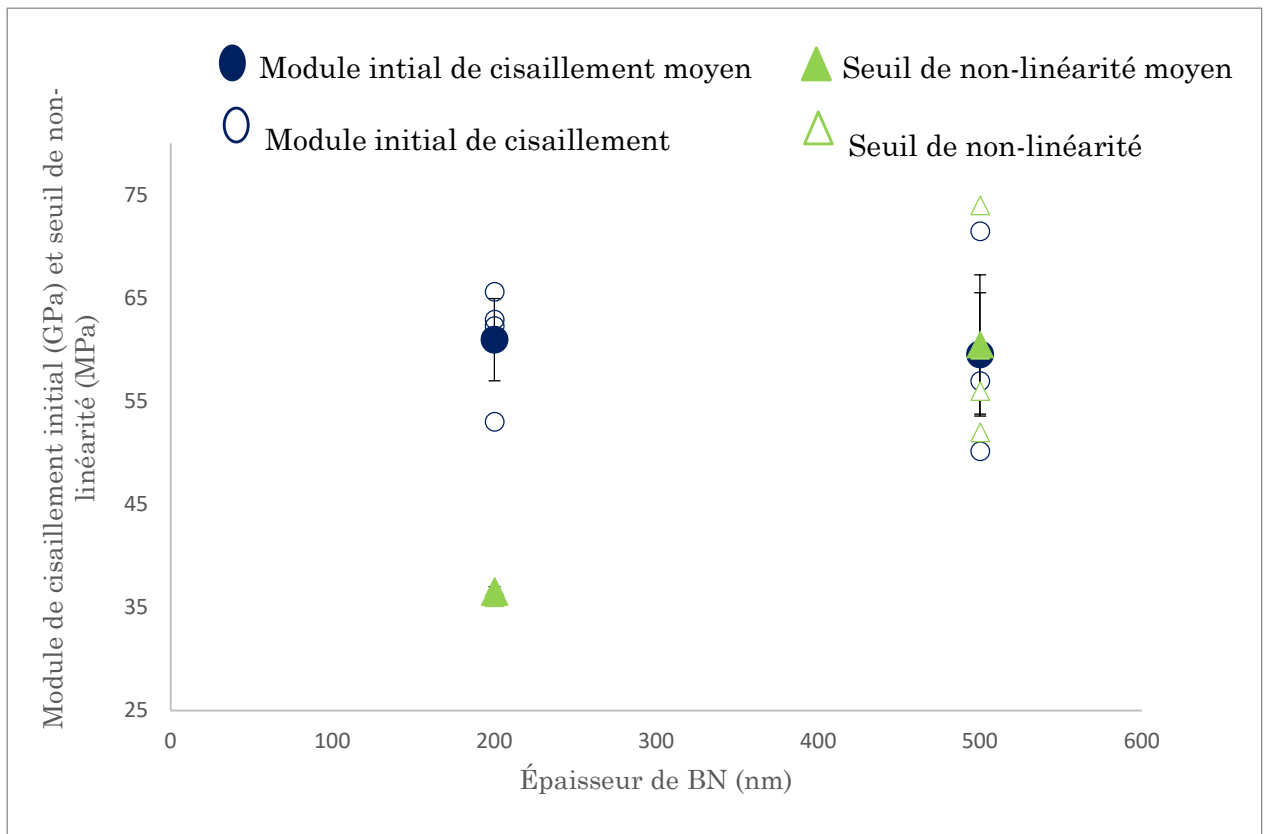
la charge appliquée, soit par rupture précoce (BN900 d'épaisseur 50nm), soit par « fragilisation » du matériau (BN900 d'épaisseur 1000nm).

Ainsi, l'épaisseur d'une interphase faiblement cristallisée semble influencer sur le comportement mécanique macroscopique en cisaillement du CMC au travers d'une intensité de liaison interfaciale F/M différente. Il semble également exister une épaisseur d'interphase optimale de 500 nm.

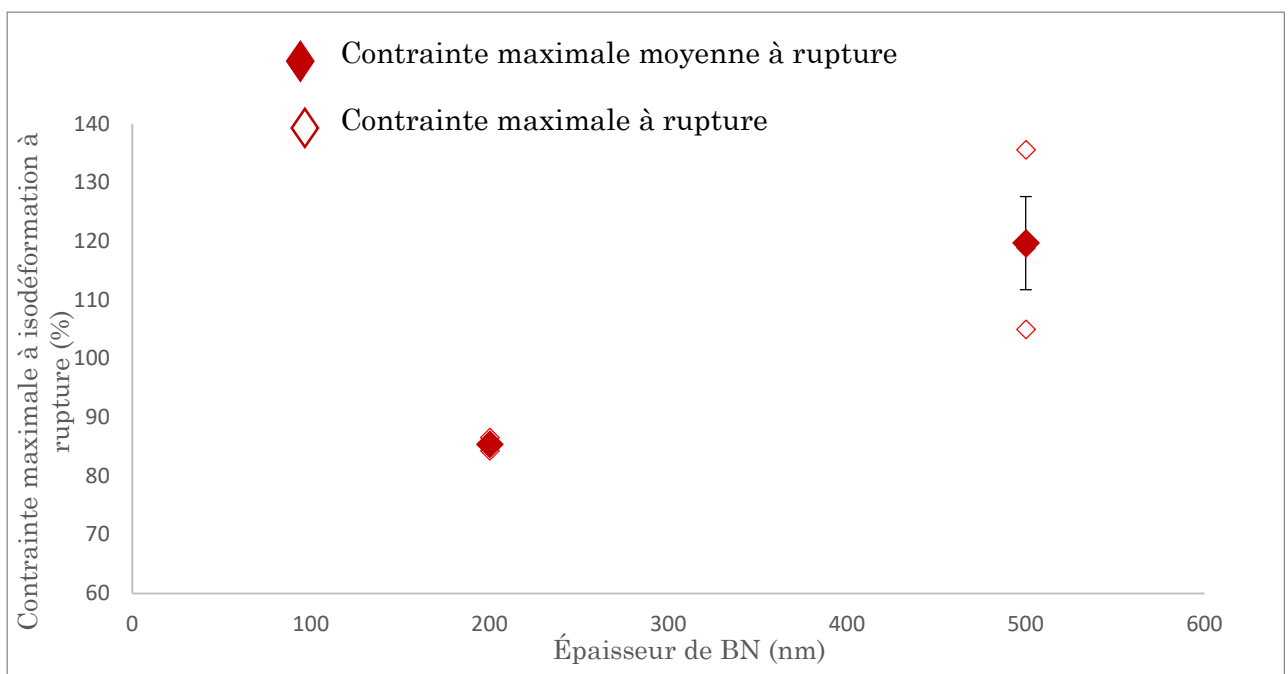
**b. Interphase fortement cristallisée (BN1200)**

À plus fort degré de cristallisation, en comparant les deux épaisseurs testées, les composites à interphase d'épaisseur 500 nm ont un meilleur comportement mécanique macroscopique puisque leurs caractéristiques moyennes sont supérieures à celles des composites à interphase 200 nm. Ainsi, cette observation est confortée par les **Figure IV.13**, **Figure IV.19** et **Figure IV.20** :

- les modules initiaux de cisaillement ne varient pas avec l'épaisseur de l'interphase BN1200,
- les seuils de non-linéarité semblent augmenter avec l'épaisseur de l'interphase BN1200,
- les déformations angulaires à rupture sont similaires, mais n'interviennent pas aux mêmes contraintes : celles-ci semblent augmenter avec l'épaisseur de l'interphase BN.



**Figure IV.19** Graphique présentant l'évolution du module initial de cisaillement et du seuil de non-linéarité en fonction de l'épaisseur de l'interphase élaborée à 1200°C



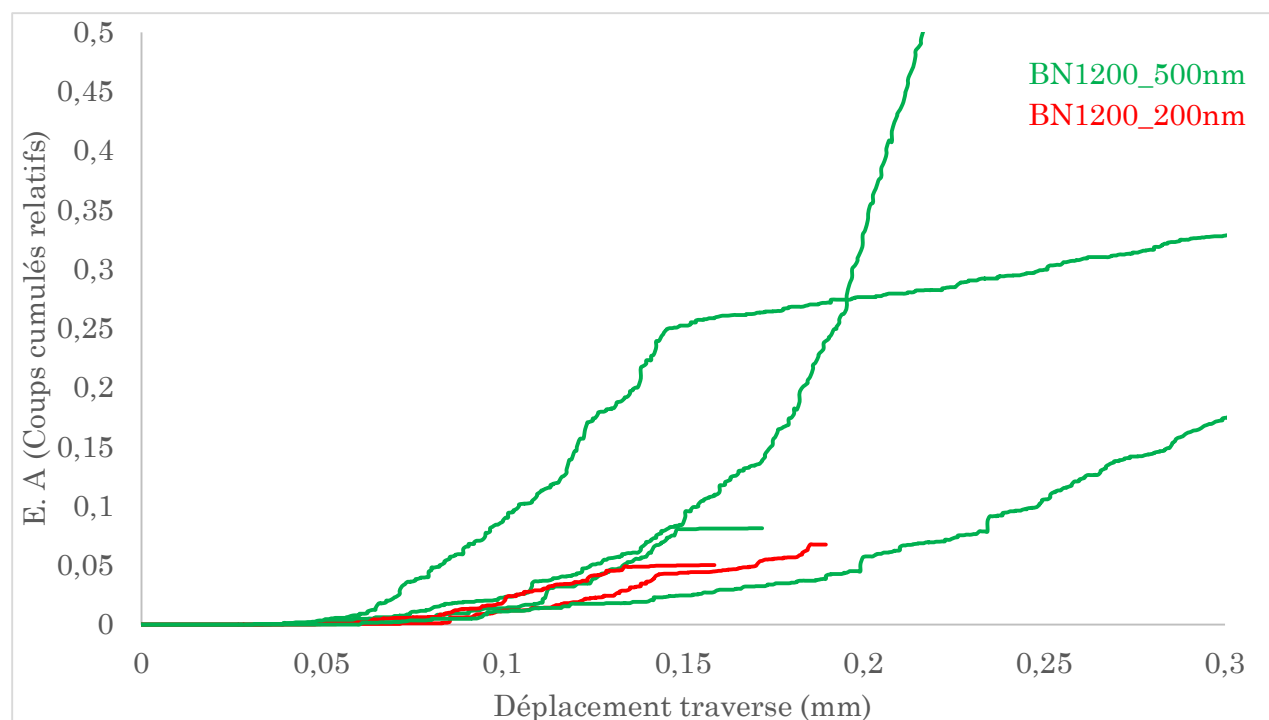
**Figure IV.20** Graphique présentant l'évolution des contraintes maximales à iso-déformations en fonction de l'épaisseur de l'interphase élaborée à 1200°C

Ces observations semblent indiquer que, pour toute épaisseur, la rigidité de l'interphase fortement cristallisée reste la même. Encore une fois, ces résultats peuvent s'expliquer par une similitude d'intensité de liaison interfaciale F/M.



Cependant, il semblerait qu'une interphase de fine épaisseur soit plus sensible à tout niveau de contrainte : les micromécanismes de renforcement semblent être moins efficaces puisque les propriétés à rupture sont moins bonnes. Cependant, comme mentionné précédemment, dans le cas d'une interphase fortement cristallisée de 200 nm d'épaisseur, l'absence occasionnelle de dépôt d'interphase à cœur de toron (induit par la conjugaison de la haute température et du court temps de dépôt) peut biaiser les résultats mécaniques, et plus particulièrement les propriétés à rupture.

La validité de cette observation peut être vérifiée à l'aide des signaux d'émission acoustique (**Figure IV.21** ci-dessous).



**Figure IV.21** Graphique présentant l'émission acoustique normée (en coups) émise pour un CMC à interphase fortement cristallisée de 200 et 500 nm en fonction du déplacement de la traverse (en mm)

Le graphique montre, de même que pour les courbes de contrainte/déformation, une légère influence de l'épaisseur d'une interphase BN1200 sur l'émission de signaux acoustiques relatifs à l'endommagement des CMC. En effet, les courbes présentent toutes un début d'endommagement intervenant sensiblement aux mêmes déplacements de traverse, mais un troisième domaine plus marqué pour une interphase BN1200 d'épaisseur 500 nm, laissant supposer un endommagement différent.

Ainsi, malgré le très faible nombre d'essais valides pour une interphase BN1200 d'épaisseur 200 nm, l'épaisseur d'une interphase fortement cristallisée semble influencer sur le comportement mécanique macroscopique du CMC. Il semble également exister une épaisseur d'interphase optimale.

## II. Comportement micromécanique : Push-out

### A. Généralités

Les essais de push-out ont été réalisés sur des lames à faces parallèles d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  environ, les fibres étant perpendiculaires à la surface de l'échantillon. Les courbes ont été corrigées de la complaisance machine avant d'être exploitées. Les fibres testées ont été choisies sur différents torons, plus ou moins écartées des torons transverses et des autres fibres (au sein du même toron).

Il faut cependant noter que les résultats des essais de push-out peuvent être dispersés à cause de l'environnement de la fibre choisie (et donc sa position intra et inter-toron), d'une épaisseur d'interphase non homogène sur la surface de la fibre testée ...

Les paramètres interfaciaux extraits soit directement soit indirectement (par méthode inverse [Kerans 91]) des courbes sont :

- $\sigma_d$  la contrainte de décohésion,
- $\tau$  la contrainte de cisaillement,
- $\mu$  le coefficient de friction,
- $G_i$  l'énergie critique de propagation de fissure,
- $\sigma_c$  la contrainte radiale résiduelle à l'interface F/M.

La contrainte de décohésion  $\sigma_d$  correspond à la rupture de la liaison entre la fibre et la matrice et à l'amorçage de la décohésion. La contrainte de cisaillement interfacial  $\tau$  est la contrainte nécessaire pour amorcer le glissement de la fibre dans la gaine de matrice. Elle est à relier aux propriétés physiques, en plus des liaisons chimiques éventuelles, notamment la rugosité de surface de la fibre. Lorsque la valeur de la contrainte de cisaillement est inférieure à 100 MPa, la liaison interfaciale F/M peut être qualifiée de faible. Ces deux contraintes suivent les mêmes tendances. Dans un souci de clarté, seule la contrainte de cisaillement  $\tau$  sera exploitée dans ce manuscrit.

Après la première décohésion, la fibre continue d'être poussée. L'énergie absorbée par le système va amorcer d'autres décohésions et pousser la fibre hors de la matrice progressivement dans un processus influencé par l'état de contrainte radiale résiduelle autour de la fibre et par l'effet Poisson (i.e. en compression, on a un gonflement de la fibre). Ainsi, à défaut de pouvoir quantifier avec précision cet état de contrainte, il est important de le qualifier. Une contrainte négative signifie que la fibre est comprimée par la matrice, cas favorable puisqu'il retarde l'apparition des premières fissures.

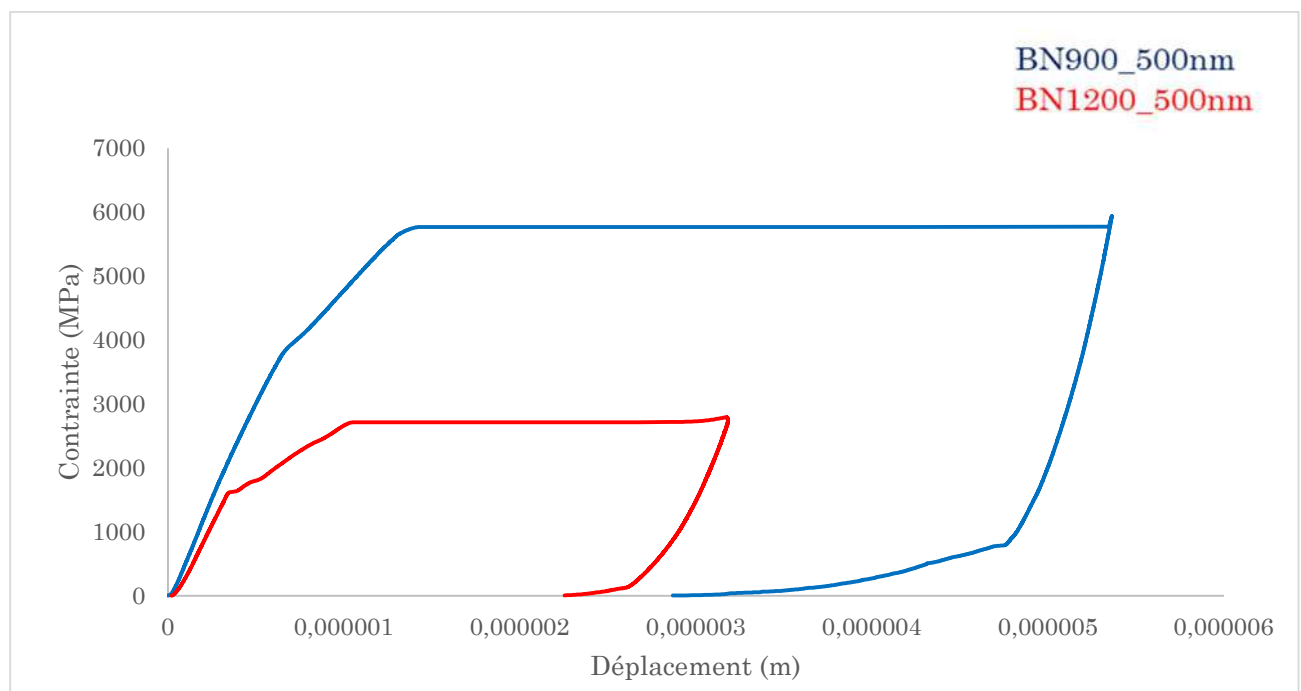
Ensuite, le coefficient de friction  $\mu$  est défini par le rapport entre les forces tangentielles et les forces normales aux fibres (i.e. les forces radiales résiduelles). Il permet de qualifier l'adhérence de la fibre à la matrice par accroche mécanique : plus  $\mu$  est petit ( $\ll 1$ ), plus les phases sont adhérentes.

Enfin, le dernier critère utilisé pour qualifier cette liaison interfaciale F/M est l'énergie critique  $G_{1c}$ . Elle caractérise le caractère plus ou moins fragile d'un matériau au travers de la facilité d'une fissure à se propager dans le complexe interfacial. Pour donner un ordre de grandeur, le  $G_{1c}$  d'un matériau fragile comme le verre est d'environ  $2 \text{ J.m}^{-2}$  tandis que pour un matériau ductile comme l'acier, il est de  $1000 \text{ J.m}^{-2}$ .

Comme pour les essais de cisaillement plan, et comme déjà dit préalablement, les différentes valeurs obtenues sont dispersées autour de la moyenne. La forte dispersion des résultats des interphases BN900 d'épaisseur 50 nm et BN900 d'épaisseur 1000 nm notamment peut s'expliquer par une difficulté d'infiltration, et donc une inhomogénéité de l'épaisseur de l'interphase, plus marquée pour ces CMC. En effet, en fonction de la position de la fibre sélectionnée dans le toron, i.e. au milieu ou aux extrémités de celui-ci, l'interphase BN a eu plus ou moins de temps et/ou de facilité pour se déposer à sa surface pendant le temps de l'élaboration, créant ainsi un gradient d'épaisseur.

## B. Allure générale des courbes

Les quatre graphiques (**Figure IV.22** à **Figure IV.25**) présentés ci-après montrent la variation de la contrainte appliquée en fonction du déplacement de l'indenteur. Il s'agit de courbes représentatives choisies pour les nuances de CMC en fonction des moyennes des contraintes de décohésion et de cisaillement mesurées.



**Figure IV.22** Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction du déplacement de l'indenteur (m) pour des interphases de 500 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C

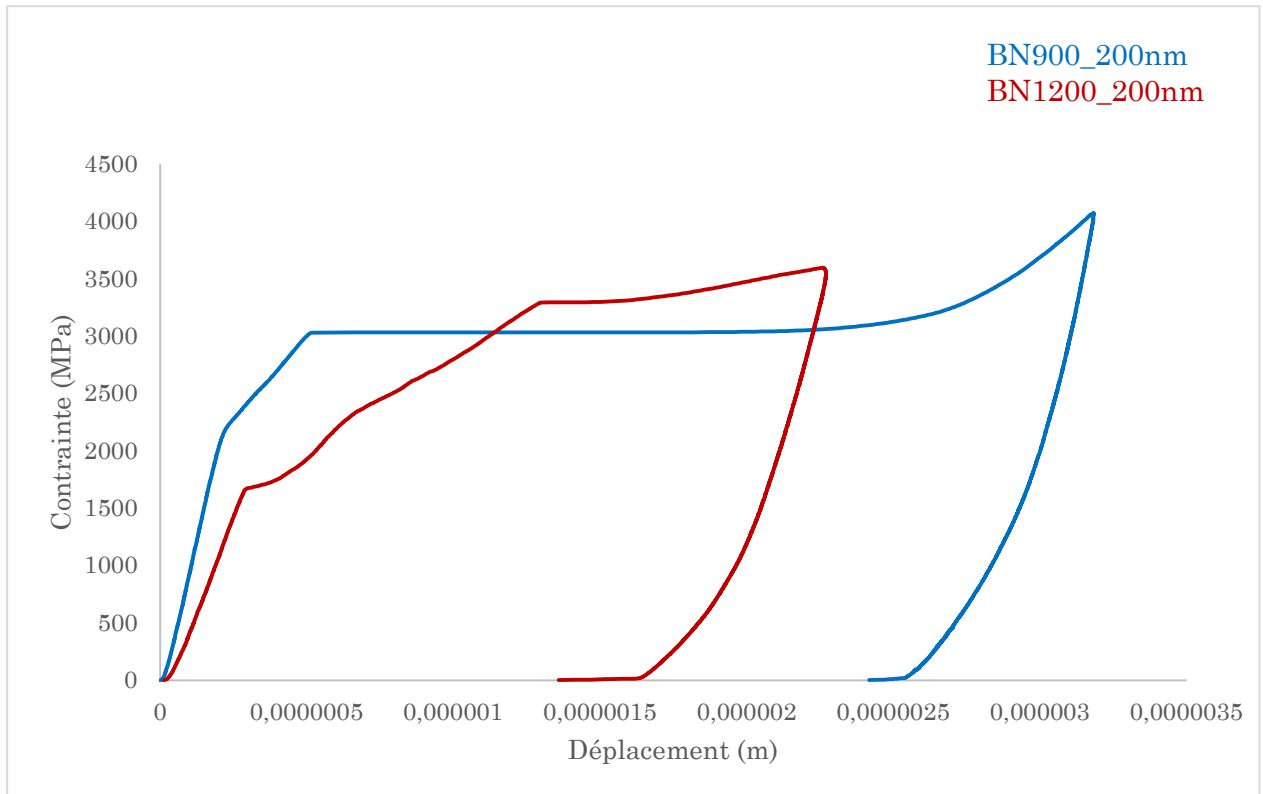


Figure IV.23 Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction du déplacement de l'indenteur (m) pour des interphases de 200 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C

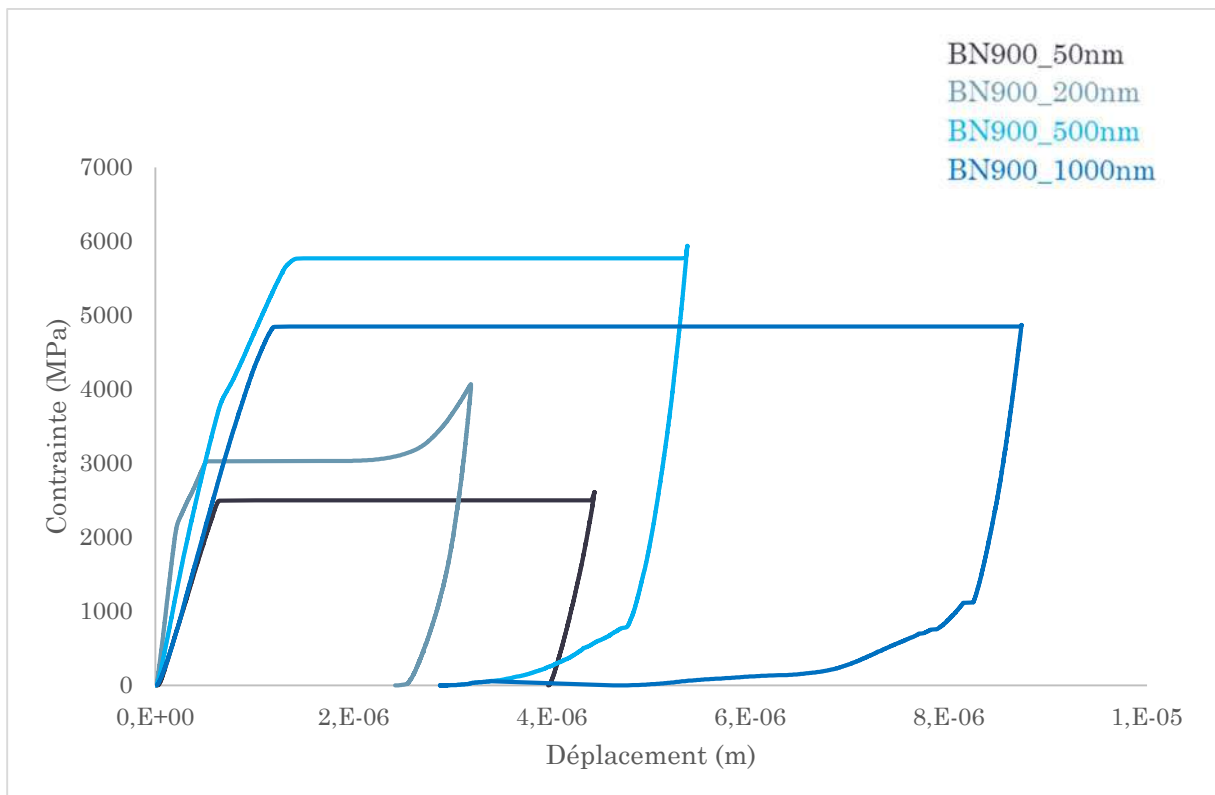
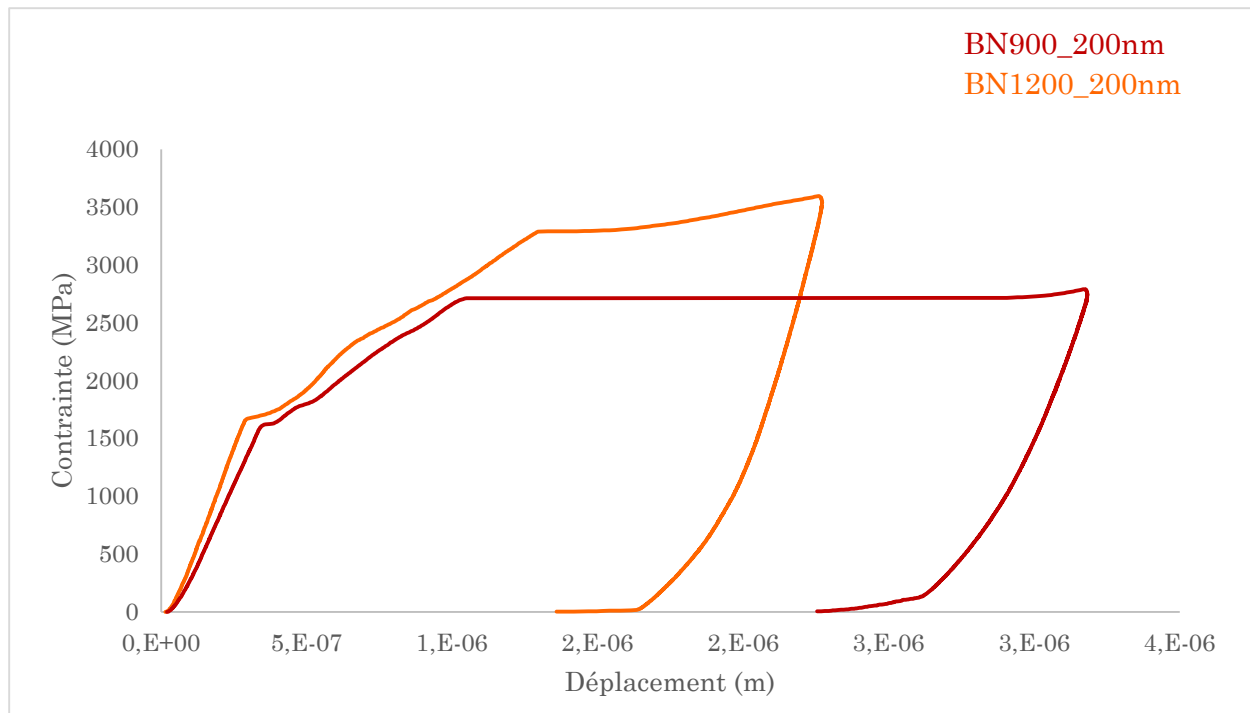


Figure IV.24 Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction du déplacement de l'indenteur (m) pour des interphases de différentes épaisseurs et élaborées à 900 °C



**Figure IV.25** Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction du déplacement de l'indenteur (m) pour des interphases d'épaisseur variant de 200 à 500 nm élaborées à 1200°C

L'ensemble des matériaux testés présente des courbes typiques de push-out de matériaux CMC avec plusieurs domaines identifiables :

- déformation élastique de la fibre sous l'application de la charge de la pointe de l'indenteur,
- rupture des liaisons entre la fibre et la matrice et amorçage de la décohésion (mesure directe de la contrainte de décohésion),
- propagation de la décohésion le long de la fibre (détermination indirecte par méthode inverse du coefficient de friction, de la contrainte radiale résiduelle et de l'énergie critique de propagation de fissure [Kerans 91]),
- la décohésion cède brutalement : toutes les liaisons sont rompues, la fibre glisse librement. Il ne reste que le frottement dû aux aspérités et rugosités.

Les valeurs des contraintes de cisaillement extraites de ces courbes sont résumées dans le **Tableau IV.3** ci-après :

**Tableau IV.3** Contraintes de cisaillement interfacial mesurées par push-out

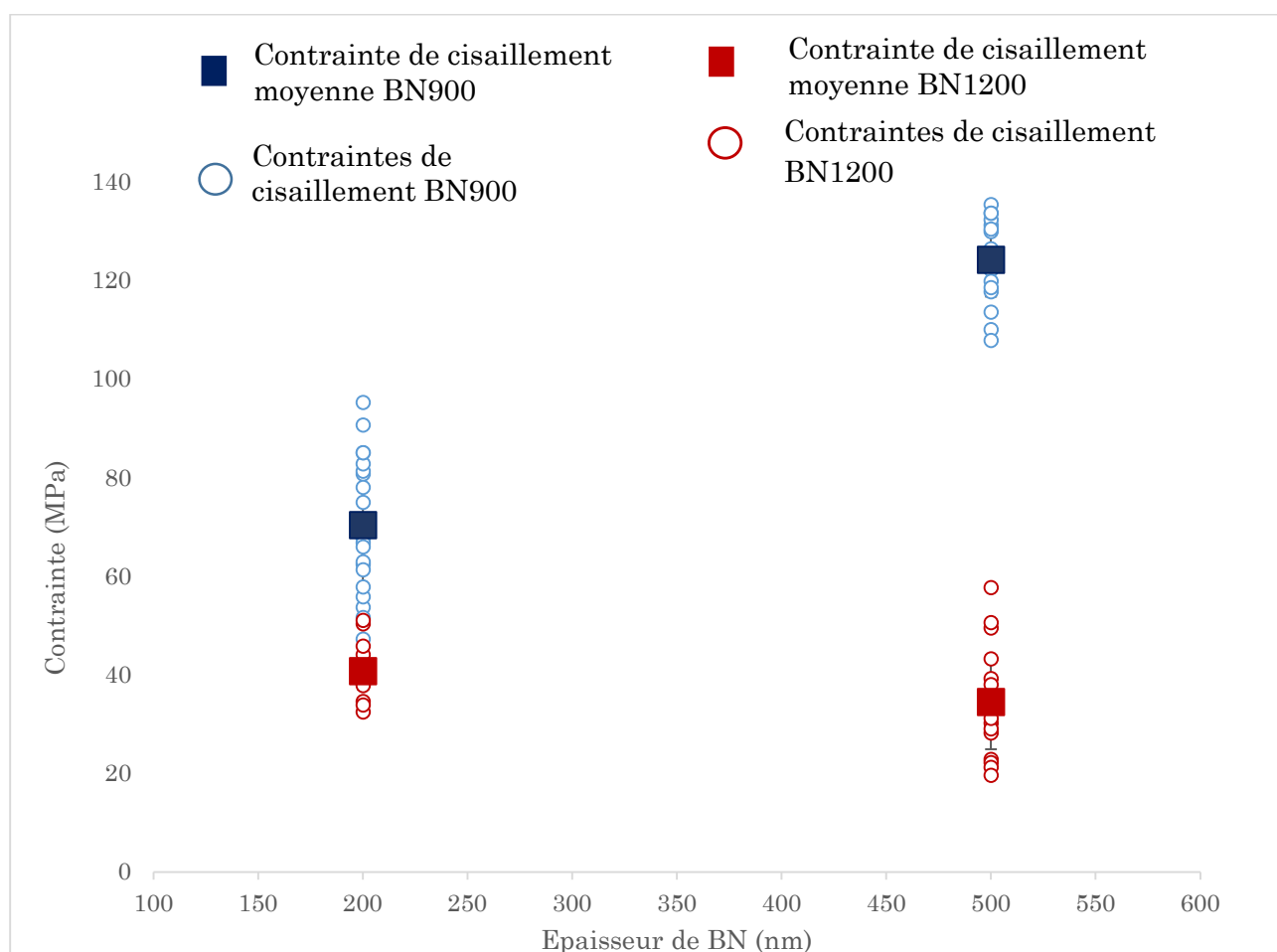
BN900_50nm	63 MPa
BN900_200nm	70 MPa
BN900_500nm	124 MPa
BN900_1000nm	118 MPa
BN1200_200nm	41 MPa
BN1200_500nm	34 MPa

De plus, on peut noter que les contraintes de cisaillement interfacial obtenues à partir de ces essais sont du même ordre de grandeur que celles indiquées dans la littérature pour des matériaux SiC/SiC [Rebillat 00].

### C. Influence du degré de cristallinité à isoépaisseur

L'influence du degré de cristallinité a été testée pour deux épaisseurs, une forte (500 nm) et une faible (200 nm).

Que ce soit à forte ou à faible épaisseur, les contraintes de push-out des CMC BN900 sont supérieures à celles des CMC BN1200. Cela laisse penser que les composites à interphase faiblement cristallisée ont une meilleure qualité de liaison interfaciale. Les valeurs de contrainte de cisaillement interfacial extraites directement de ces courbes sont présentées en **Figure IV.26**.



**Figure IV.26** Graphique présentant les contraintes de cisaillement interfacial pour les interphases d'épaisseur 200 nm et 500 nm élaborées à 900°C et 1200°C

De manière générale et malgré la dispersion, pour les deux épaisseurs testées, il apparaît que la contrainte de cisaillement interfacial mesurée est plus élevée pour une interphase BN900 que pour une interphase BN1200. Tout en restant d'intensité moyenne puisque proche de 100 MPa, la liaison interfaciale F/M est donc plus forte pour le premier matériau que pour le second.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Chanson présentés dans le **Tableau IV.4** issu de sa thèse [Chanson 15], les ordres de grandeur pour cette contrainte étant similaires pour une épaisseur d'interphase proche (300 nm). De plus, pour elle aussi, la contrainte de cisaillement interfacial d'un CMC à interphase BN900 est supérieure à celle d'un CMC à interphase BN1200. Cependant, Chanson n'ayant pas fait varier l'épaisseur de l'interphase BN, il est difficile d'établir d'autres comparaisons entre les résultats.

**Tableau IV.4 Contraintes de cisaillement interfacial d'interphases BN900\_300nm et BN1200\_300nm obtenues par Chanson sur minicomposites [Chanson 15]**

	$\tau$ (MPa)
BN900_300nm	76 ± 9 MPa (CV=13%) (16 essais)
BN1200_300nm	23 ± 8 MPa CV=35% (16 essais)

Les paramètres mécaniques extraits indirectement par méthode inverse des courbes à partir du modèle micromécanique K-P permettent de mieux appréhender ces différences de comportement (**Tableau IV.5** et **Tableau IV.6**).

**Tableau IV.5 Propriétés mécaniques microscopiques d'interphases de 500 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C**

<b><i>Forte Épaisseur</i></b>	$\sigma_c$ (MPa)	$G_i$ (J.m <sup>-2</sup> )	$\mu$
BN900_500nm	-277 ± 24 CV = 9% (16 essais)	58 ± 7 CV = 12% (16 essais)	0,31 ± 0,04 CV = 13% (16 essais)
BN1200_500nm	-82 ± 42 CV = 51% (27 essais)	7 ± 5 CV = 73% (27 essais)	0,13 ± 0,05 CV = 40% (27 essais)

**Tableau IV.6 Propriétés mécaniques microscopiques d'interphases de 200 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C**

<b><i>Faible Épaisseur</i></b>	$\sigma_c$ (MPa)	$G_i$ (J.m <sup>-2</sup> )	$\mu$
BN900_200nm	-121 ± 29 CV = 24% (23 essais)	14 ± 4 CV = 28% (23 essais)	0,28 ± 0,08 CV = 28% (23 essais)
BN1200_200nm	-108 ± 33 CV = 31% (25 essais)	10 ± 5 CV = 45% (25 essais)	0,21 ± 0,08 CV = 37% (25 essais)

En premier lieu, les contraintes radiales résiduelles indiquent toutes un état de compression radiale de la fibre par la matrice. Cependant, la plupart de ces valeurs étant globalement semblables, ces contraintes n'influent pas sur le comportement mécanique microscopique. Seule l'interphase BN900 d'épaisseur 500 nm semble avoir un état de compression légèrement plus important, mais toujours relativement faible.

Ensuite, entre BN900 d'épaisseur 500 nm et BN1200 d'épaisseur 500 nm, les énergies critiques de propagation de fissure et les coefficients de friction diminuent lorsque le degré de cristallisation augmente.

Globalement, comparées à celles de matériaux connus comme le verre et l'acier par exemple, les valeurs d'énergie critique indiquent une capacité d'endommagement relativement faible du CMC. Cependant, entre BN900 d'épaisseur 500 nm et BN1200 d'épaisseur 500 nm, l'évolution décroissante des  $G_i$  suggère un endommagement moins consommateur d'énergie pour le second matériau : les micromécanismes de renforcement, consommateurs d'énergie, sont moins efficaces.

Les coefficients de friction, quant à eux, indiquent une adhérence F/M plus importante dans le cas d'un CMC à interphase BN1200 d'épaisseur 500 nm, suggérant une accroche mécanique accentuée.

Pour une épaisseur de 200 nm, les énergies critiques de propagation de fissure et les coefficients de friction sont cette fois faibles et similaires : l'adhérence par accroche mécanique et l'énergie de propagation de fissure du complexe interfacial ne modifient pas l'intensité de la liaison interfaciale. Les faibles valeurs de  $G_i$  laissent supposer que la fissure se propage aisément dans le matériau, sans consommer beaucoup d'énergie : les micromécanismes de renforcement du composite ne semblent donc pas travailler de façon optimale.

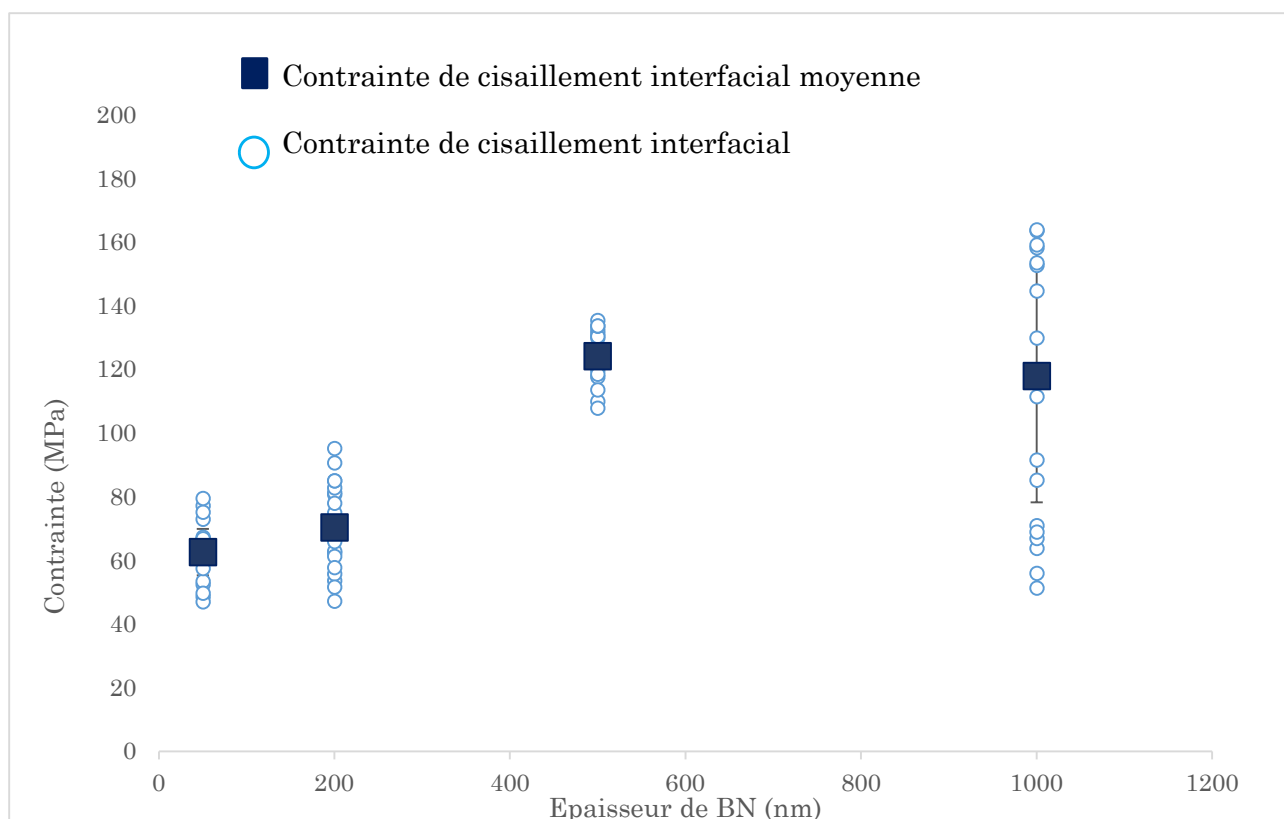
#### **D. Influence de l'épaisseur à isocristallinité**

L'influence de l'épaisseur a été testée avec 4 valeurs bien différenciées (50, 200, 500 et 1000 nm) pour l'interphase faiblement cristallisée BN900 et avec deux valeurs (200 et 500 nm) pour l'interphase fortement cristallisée (BN1200).

##### **1. Interphase faiblement cristallisée (BN900)**

Sur les quatre épaisseurs testées, le CMC ayant une épaisseur d'interphase de 500 nm présente le meilleur comportement. En effet, ses contraintes de push-out supérieures suggèrent une intensité de liaison interfaciale F/M plus forte que pour les autres configurations. Les valeurs des contraintes de cisaillement interfacial extraites directement de ces courbes sont présentées en **Figure IV.27**.





**Figure IV.27** Graphique présentant les contraintes de cisaillement interfacial pour des interphases de différentes épaisseurs et élaborées à 900 °C

Ce graphique permet de confirmer que l'épaisseur de l'interphase BN900 influe sur la contraente de cisaillement interfacial. En effet, entre 50 et 1000 nm, cette contraente augmente, passant d'une qualité de liaison faible (< 100 MPa) à moyenne ( $\approx$  100 MPa).

Plus particulièrement, pour l'interphase d'épaisseur 1000 nm, deux populations distinctes semblent apparaître. Celles-ci correspondent sans doute à des essais de push-out réalisées sur des fibres non-déchaussées de la gaine matricielle avant l'application de l'indenteur à leurs surfaces (contraentes de cisaillement interfacial élevée) et sur des fibres prédéchaussées, i.e. déjà en partie extraites de leurs gaines matricielles avant l'essai (contraentes de cisaillement interfacial plus faible). Cela indique une mauvaise cohésion du complexe interfacial.

Plus précisément, les paramètres mécaniques extraits de façon indirecte des courbes grâce au modèle micromécanique K-P permettent de mieux appréhender ces différences de comportement (**Tableau IV.7**).

**Tableau IV.7 Propriétés mécaniques microscopiques pour des interphases de différentes épaisseurs et élaborées à 900 °C**

	$\sigma_c$ (MPa)	$G_i$ (J.m <sup>-2</sup> )	$\mu$
50 nm	-99 ± 38 CV = 39% 28 essais	9 ± 8 CV = 81% 28 essais	0,38 ± 0,16 CV = 43% 28 essais
200 nm	-116 ± 46 CV = 39% 23 essais	14 ± 4 CV = 28% 23 essais	0,28 ± 0,08 CV = 28% 23 essais
500 nm	-277 ± 24 CV = 9% 16 essais	28 ± 7 CV = 12% 16 essais	0,31 ± 0,04 CV = 13% 16 essais
1000 nm	-132 ± 52 CV = 40% 20 essais	17 ± 10 CV = 55% 20 essais	0,28 ± 0,12 CV = 44% 20 essais

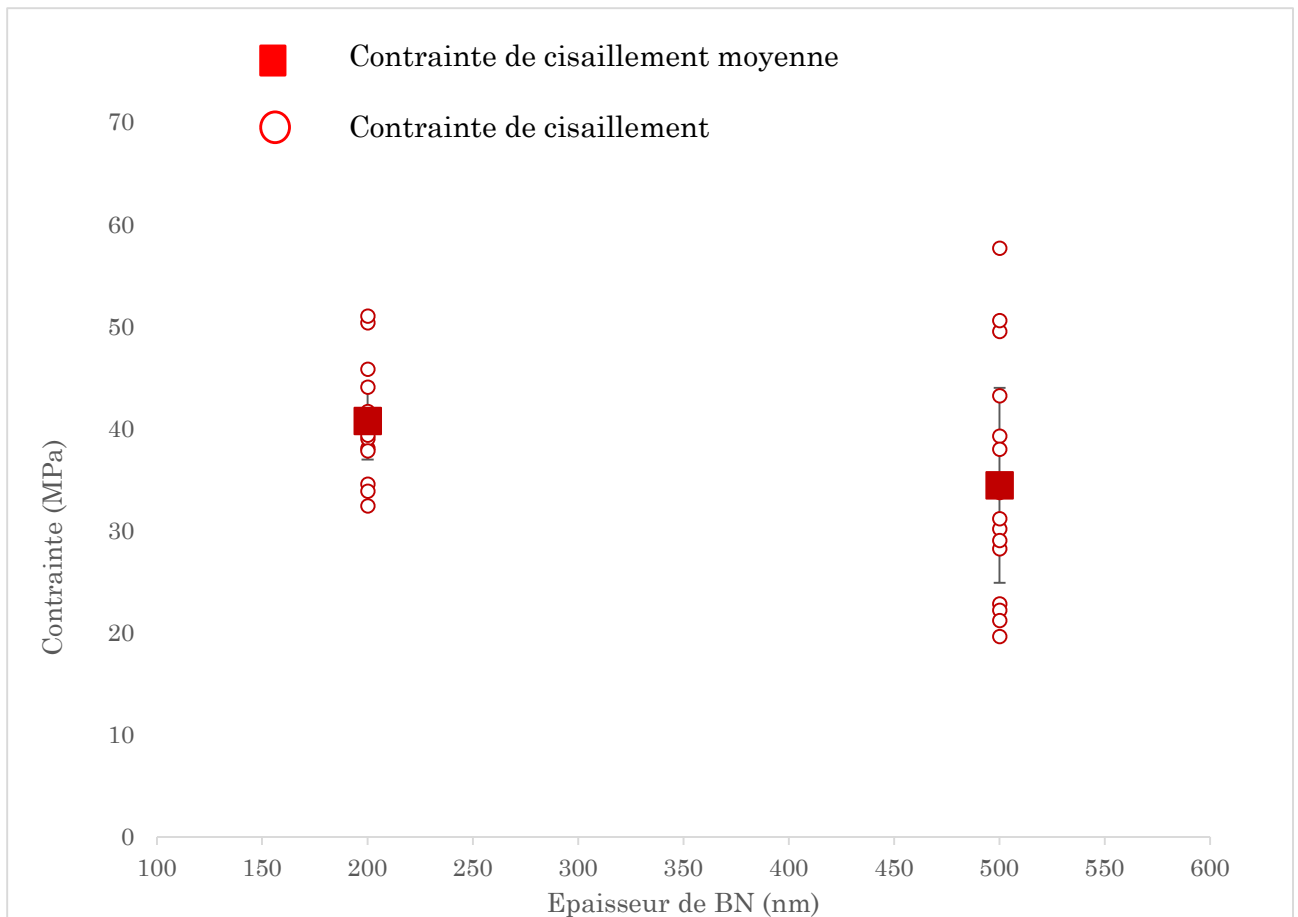
En premier lieu, entre des épaisseurs de 50 et 1000 nm, les contraintes radiales résiduelles  $\sigma_c$ , globalement homogènes, indiquent toutes un état de compression de la fibre par la matrice.

Ensuite, pour des épaisseurs comprises entre 50 et 500 nm, l'énergie critique de propagation de fissure augmente avec l'épaisseur de l'interphase BN faiblement cristallisée puis diminue entre 500 et 1000 nm. Cette évolution signifie que la fissure consomme de plus en plus d'énergie pour se propager : les micromécanismes de renforcement du CMC sont de plus en plus efficaces avec l'augmentation de l'épaisseur de BN jusque 500 nm puis perdent en efficacité jusque 1000 nm.

Enfin, toujours pour des épaisseurs comprises entre 50 et 1000 nm, les coefficients de friction des quatre matériaux sont similaires et élevés : il n'y a pas d'influence de l'épaisseur de BN900 sur l'adhérence F/M par accroche mécanique.

## **2. Interphase fortement cristallisée (BN1200)**

À forte cristallinité, quelle que soit l'épaisseur de l'interphase, les CMC ont une qualité de liaison similaire et faible. Les valeurs des paramètres mécaniques extraites de ces courbes sont présentées en **Figure IV.28**.



**Figure IV.28** Graphique présentant les contraintes de cisaillement interfacial pour des interphases d'épaisseur variant de 200 à 500 nm et élaborées à 1200°C

A l'inverse du cas précédent, l'épaisseur de l'interphase BN1200 n'influe pas sur la contrainte de cisaillement. Entre 200 et 500 nm, cette contrainte ne varie pas, tout en restant de faible valeur (< 100 MPa). Ce résultat est différent des résultats de modules initiaux d'élasticité et de cisaillement plan qui indiquent, au contraire, une meilleure qualité de liaison interfaciale F/M pour une interphase BN1200 d'épaisseur 500 nm. Cependant, comme déjà mentionné plusieurs fois, une absence occasionnelle de dépôt d'interphase au sein d'un CMC à interphase BN1200 de 200 nm d'épaisseur peut sans doute expliquer ces différences de résultats.

Plus précisément, les paramètres mécaniques extraits de façon indirecte des courbes grâce au modèle micromécanique K-P permettent de mieux appréhender ces différences de comportement (**Tableau IV.8**).

**Tableau IV.8 Propriétés mécaniques microscopiques pour des interphases d'épaisseur variant de 200 à 500 nm et élaborées à 1200°C**

	$\sigma_c$ (MPa)	$G_i$ (J.m <sup>-2</sup> )	$\mu$
BN1200_200nm	-108 ± 33 CV = 31% (25 essais)	10 ± 5 CV = 45% (25 essais)	0,21 ± 0,08 CV = 37% (25 essais)
BN1200_500nm	-82 ± 42 CV = 51% (27 essais)	7 ± 5 CV = 40% (73 essais)	0,13 ± 0,05 CV = 40% (27 essais)

D'abord, pour les deux épaisseurs, les fibres sont en compression vis-à-vis de la matrice (contraintes radiales résiduelles négatives).

Ensuite, les énergies critiques de propagation de fissure et les coefficients de friction sont similaires : il n'y a pas d'influence de l'épaisseur de l'interphase fortement cristallisée sur l'endommagement des CMC et sur l'adhérence F/M par accroche mécanique. Les valeurs d'énergie critique sous-entendent une faible capacité des CMC à s'endommager : les fissures ne consomment pas beaucoup d'énergie lors de leur propagation, les micromécanismes de renforcement sont donc moins efficaces.

### III. Synthèse

Au sein d'un CMC, les interphases jouent un rôle important vis-à-vis du comportement mécanique, et plus particulièrement vis-à-vis de l'endommagement (i.e. la limite d'élasticité et le comportement au-delà de cette limite). Les essais macromécaniques et micromécaniques ont montré qu'une différence de degré de cristallisation et d'épaisseur modifie le comportement global d'un CMC aux deux échelles.

#### A. Influence du degré de cristallinité à isoépaisseur

A isoépaisseur, une interphase faiblement cristallisée (BN900) présente de meilleures propriétés qu'un BN fortement cristallisé (BN1200). En effet, un BN900 contribue à rigidifier et à retarder l'apparition des premières fissures dans le CMC comparativement à une interphase BN1200. Dans la partie endommageable, cette différence de degré de cristallinité influe de deux manières différentes sur les propriétés à rupture en fonction de l'épaisseur de l'interphase :

- pour une épaisseur de 500 nm, une interphase BN1200 dégrade les déformations à rupture par rapport à une interphase BN900 mais les contraintes à rupture sont similaires,
- pour une épaisseur de 200 nm par contre, les déformations à rupture des deux nuances de cristallinité de l'interphase BN ne semblent pas être impactées mais les contraintes à rupture sont dégradées lorsque le degré de cristallinité augmente.

Dans le cas d'une interphase BN1200 d'épaisseur 200 nm, le faible niveau de contrainte peut s'expliquer par une absence occasionnelle de dépôt d'interphase à cœur de toron (induit par la conjugaison de la haute température et du court temps de dépôt). Ainsi, à cœur de toron, la matrice se dépose directement sur les fibres, induisant un comportement mécanique fragile.

Ces observations des comportements en macromécanique laissent supposer une différence d'intensité de liaison F/M. Les essais de push-out valident cette hypothèse puisque, à isoépaisseur le comportement micromécanique d'un CMC est bien modifié par le degré de cristallinité. Pour les deux épaisseurs testées, la courbe de push-out indique une liaison plus forte dans le cas d'un composite à interphase BN900 ( $\approx 100$  MPa) par rapport à un CMC à interphase BN1200 ( $< 100$  MPa). Or, la bibliographie présentée au Chapitre I montre qu'une liaison interfaciale F/M plutôt forte est préférable pour améliorer la ténacité macroscopique du matériau.

Les courbes de push-out révèlent également des différences quant à la propagation des fissures dans l'interphase. En effet, en fonction du degré de cristallisation, la propagation d'une fissure se fait en consommant plus ou moins d'énergie. Les micromécanismes de renforcement possibles définis au Chapitre I sont donc plus ou moins à l'œuvre :

- BN900\_500nm : faible accroche mécanique, forte consommation d'énergie,
- BN900\_200nm : faible accroche mécanique, faible consommation d'énergie,

- BN1200\_500nm : forte accroche mécanique, faible consommation d'énergie,
- BN1200\_200nm : faible accroche mécanique, faible consommation d'énergie.

L'accroche mécanique au sein du complexe interfacial peut être rapprochée des observations MET exposées au Chapitre III. En effet, ces observations locales ont montré que les deux interphases BN900 et BN1200 induisent des interfaces F/BN lisses.

A l'inverse, les interfaces BN/M sont plus ou moins rugueuses. Dans le cas d'un BN900, cette légère rugosité d'environ 20 nm ne dépend pas de l'épaisseur de l'interphase et est liée à la désorganisation structurale. Dans le cas d'un BN1200, la rugosité interfaciale BN/M dépend de l'épaisseur de l'interphase, étant donné que cette interface BN/M est d'autant plus perturbée que l'interphase BN est structurellement hétérogène, i.e. que des cônes de croissance de r-BN sont développés en fin de dépôt : une interphase fine sera plus lisse qu'une interphase épaisse.

Ainsi, l'évolution des coefficients de friction en fonction du degré de cristallinité des interphases BN à différentes épaisseurs est cohérente avec les observations microscopiques des interfaces du complexe interfacial.

Dans tous les cas, les interfaces F/M sont peu soumises à d'éventuelles contraintes résiduelles.

## **B. Influence de l'épaisseur à isocristallinité**

### **1. Interphase faiblement cristallisée (BN900)**

Les essais de cisaillement plan montrent que l'épaisseur d'une interphase faiblement cristallisée influe sur le comportement mécanique macroscopique du CMC.

D'abord, les modules initiaux de cisaillement et les seuils de non-linéarité augmentent puis diminuent avec l'épaisseur de l'interphase. Concernant la partie endommageable, une augmentation d'épaisseur se traduit par une augmentation des propriétés à rupture (déformation angulaire et contrainte à rupture) pour des épaisseurs allant de 50 à 500 nm puis une diminution pour des épaisseurs allant de 500 à 1000 nm.

D'un point de vue microscopique, ces variations de propriétés macroscopiques peuvent être mises en parallèle avec une augmentation de la contrainte de cisaillement interfacial entre 50 (< 100 MPa) et 500 nm ( $\approx$  100 MPa) puis une légère diminution de 500 à 1000 nm. Ainsi, avec l'épaisseur (jusqu'à 500 nm), la liaison F/M se fortifie, modifiant par la même occasion le transfert de charge F/M et l'endommagement du composite (Chapitre I).

Les courbes de push-out montrent également que cette amélioration de l'intensité de liaison F/M ne peut pas être attribuée à une éventuelle variation de l'accroche mécanique puisque les coefficients de friction ne sont pas sensibles à l'épaisseur de l'interphase : ils avoisinent tous 0,3. Cette valeur constante de  $\mu$  s'explique, là encore, par la présence d'une légère rugosité d'environ 20 nm présente à l'interface BN/M due à une désorganisation microstructurale quelle que soit l'épaisseur de l'interphase (Chapitre III).

Ensuite, l'augmentation des énergies critiques de propagation de fissure avec l'épaisseur entre 50 et 500 nm laisse penser que plus l'épaisseur augmente, plus cette interphase de BN est capable de retarder la propagation d'une fissure matricielle via la mise en œuvre de micromécanismes de renforcement consommateurs d'énergie : ceux-ci semblent être de plus en plus efficaces. Cette hypothèse expliquerait également l'évolution des propriétés à rupture entre 50 et 500 nm. Au-delà de 500 nm, l'énergie critique de propagation de fissure diminue légèrement. L'hypothèse la plus probable pour expliquer ce résultat est la présence d'un gradient d'épaisseur très accentué au sein d'un toron puisque l'intensité de cette liaison est moyenne.

Enfin, dans tous les cas, les interfaces F/M sont peu soumises à d'éventuelles contraintes résiduelles.

Ainsi, tous ces résultats convergent vers l'existence d'une épaisseur d'interphase faiblement cristallisée optimale : 500 nm.

## **2. Interphase fortement cristallisée (BN1200)**

L'influence de l'épaisseur d'une interphase BN fortement cristallisée sur le comportement en cisaillement plan d'un CMC est moins nette que dans le cas précédent.

En effet, les modules initiaux de cisaillement semblent ne pas varier avec l'épaisseur de l'interphase BN1200 alors que les seuils de non-linéarité, quant à eux, tendent à augmenter avec l'épaisseur. Ces résultats laissent supposer qu'un BN fin et un BN épais transfèrent la charge entre les fibres et la matrice de la même manière. Cependant, le premier serait plus défavorable puisqu'il favoriserait l'apparition prématurée des fissures matricielles.

La partie endommageable, quant à elle, montre des déformations à rupture similaires, mais n'intervenant pas aux mêmes contraintes : celles-ci semblent augmenter avec l'épaisseur de l'interphase BN. Ce résultat est à relier aux seuils de non-linéarité qui montrent une sensibilité accrue du BN1200 de fine épaisseur vis-à-vis de l'amorçage de l'endommagement.

Les essais de push-out contredisent ces résultats puisque l'épaisseur de l'interphase BN1200 n'influe pas sur la contrainte de cisaillement interfacial. Entre des épaisseurs de 200 et 500 nm, cette contrainte ne varie pas, tout en restant de qualité très faible (< 100 MPa). Cette contradiction de résultats peut s'expliquer par une absence occasionnelle de BN au sein d'un toron pour une interphase d'épaisseur BN1200 d'épaisseur 200 nm et/ou par le faible nombre d'éprouvettes mécaniques testées qui induit une forte dispersion des résultats. En effet, pour l'interphase de 200 nm d'épaisseur, deux essais seulement ont permis de déterminer les propriétés mécaniques. L'importante dispersion par rapport aux autres essais peut sans doute biaiser les résultats.

Cependant, cette fois, les coefficients de friction extraits des courbes montrent une accroche mécanique différente en fonction de l'épaisseur de l'interphase : un BN1200 épais induit davantage de rugosité interfaciale qu'un BN1200 fin. En rapprochant ces valeurs des observations MET réalisées au Chapitre III, ces résultats sont cohérents. En effet,

dans le cas d'un BN1200, la rugosité interfaciale BN/M dépend de l'épaisseur de l'interphase étant donné que celle-ci est d'autant plus perturbée que l'interphase BN est structuralement hétérogène, i.e. que des cônes de croissance de r-BN sont développés en fin de dépôt : une interphase fine sera plus lisse qu'une interphase épaisse.

Les valeurs d'énergie critique, similaires et faibles pour les deux épaisseurs sous-entendent une faible capacité des CMC à s'endommager : les fissures ne consomment pas beaucoup d'énergie lors de leur propagation : les micromécanismes de renforcement sont peu efficaces.

Enfin, dans tous les cas, les interfaces F/M sont peu soumises à d'éventuelles contraintes résiduelles.

Ainsi, tous ces résultats ne permettent pas d'indiquer qu'il existe une épaisseur d'interphase fortement cristallisée optimale.



## IV. Conclusion

Dans ce chapitre, la stratégie expérimentale décrite au Chapitre II a été mise en œuvre.

D'abord, des essais de traction dans l'axe du renfort fibreux ont été réalisés sur chaque configuration d'interphase. Bien que les essais soient valides, ils n'ont malheureusement pas permis de discriminer les différents complexes interfaciaux.

Ensuite, les essais de cisaillement plan sur monostrate ont mis en évidence un effet du degré de cristallinité et de l'épaisseur de l'interphase BN sur le comportement macroscopique du matériau :

- à isoépaisseur, une interphase faiblement cristallisée présente un meilleur comportement mécanique qu'une interphase plus fortement cristallisée,
- pour BN900, une épaisseur intermédiaire de 500 nm est préférable pour optimiser le comportement mécanique,
- pour BN1200, les deux épaisseurs testées mettent en évidence un comportement macroscopique dégradé.

Ainsi, cet essai de cisaillement plan sur CMC modèle monostrate est bel est bien un essai macromécanique discriminant vis-à-vis de l'interphase : la monostrate se révèle être un bon choix de CMC modèle. En effet, il s'avère que l'interphase influe à la fois sur le comportement linéaire inélastique, sur le seuil d'endommagement et sur la partie endommageable.

En parallèle, des essais de push-out ont permis de qualifier directement l'intensité de la liaison F/M. Une corrélation directe entre intensité de liaison F/M à l'échelle microscopique et comportement mécanique macroscopique en cisaillement plan a pu être faite.

Des paramètres micromécaniques indirects ont pu être extraits de ces essais de push-out. Ceux-ci renseignent sur l'effet de la rugosité du complexe interfacial (coefficient de friction) et sur la ténacité de l'interface (énergie de propagation de fissure). Les variations des coefficients de friction s'expliquent par les observations MET réalisées au Chapitre III.

Cependant, pour mieux comprendre l'évolution des énergies de propagation de fissure, les observations en microscopie électronique avant rupture ne suffisent pas, il faut également les réaliser post-rupture afin d'identifier précisément les micromécanismes de renforcement intervenus lors de l'endommagement.





## Chapitre V. Lien Mécanique – Morphologie structurale post-rupture

Les résultats mécaniques explicités au Chapitre IV ont mis en avant un effet de l'épaisseur et de la cristallinité sur les comportements mécaniques macroscopiques et microscopiques des matériaux modèles monostrates SiC<sub>f</sub>/BN/SiC-Si.

Les variations des parties linéaire élastique et endommageable du comportement mécanique macroscopique en cisaillement plan s'expliquent par les variations de qualité de liaison F/M.

En effet, la bibliographie a montré que l'endommagement d'un CMC est gouverné par une série de micromécanismes de renforcement qui sont plus ou moins consommateurs d'énergie lors de la propagation des fissures. Leur mise en œuvre mais aussi leur intensité varient en fonction de l'intensité de la liaison interfaciale F/M, modifiant ainsi le comportement mécanique macroscopique et les faciès de rupture des CMC.

Ce dernier chapitre concerne les caractérisations macroscopiques, mésoscopiques et microscopiques des éprouvettes mécaniques post-ruptures. Il s'agit, dans un premier temps, d'identifier les différents marqueurs des intensités de liaisons interfaciales F/M afin d'en établir un classement cohérent en accord avec les résultats mécaniques obtenus précédemment. Dans un second temps, à l'aide d'observations FIB-MEB et MET, l'interaction entre une fissure et le complexe interfacial sera plus attentivement étudiée.

## I. Indicateurs post-rupture

### A. Indicateurs post-rupture et méthodes d'identification

Le faciès de rupture du matériau composite et la fissuration matricielle à l'intérieur des fils donnent une première indication sur l'intensité de la liaison interfaciale et les micromécanismes de renforcement mis en jeu lors de l'endommagement du composite :

- pour une liaison F/M très forte, la rupture plane survient par effet d'entaille,
- pour une liaison F/M forte, on observe une grande densité de fissures à saturation faiblement ouvertes ainsi que peu d'extraction de fibres,
- pour une liaison F/M faible, on observe une faible densité de fissures à saturation fortement ouvertes ainsi que de nombreuses extractions de fibres,
- pour une liaison F/M très faible, on observe une faible densité de fissures à saturation très fortement ouvertes ainsi que de nombreuses extractions de fibres.

D'autres micromécanismes intéressants, mais plus difficiles à observer sont principalement les décohésions et les mécanismes de déviation de fissures. La fissuration secondaire peut elle aussi être analysée, mais elle représente un micromécanisme plus délicat à interpréter.

La localisation du BN après rupture donne quant à elle une indication sur les mécanismes de fissuration du matériau composite : la rupture est soit adhésive (déviation de fissure à l'interface F/BN), soit cohésive (déviation de fissure au sein de l'interphase) ou un mélange des deux au sein d'un fil.

Les méthodes d'observation de ces indicateurs post-rupture sont :

- l'observation des fissures matricielles au microscope optique sur des sections transverses (2D) extraites d'éprouvettes mécaniques sollicitées en cisaillement plan. Ces sections mesurent 12 mm de long environ et sont prises à distance de la rupture et des bords des talons. Les échantillons nécessitent une préparation douce et sont donc polis « miroir » à la MINIMET™ 1000,
- l'observation de clichés MEB qui permettent de visualiser les faciès de rupture dans leur globalité sur la largeur des éprouvettes mécaniques,
- les observations mésoscopiques au FIB-MEB permettant de visualiser la propagation de la fissure dans les trois directions de l'espace et non pas juste en surface. Ainsi, il est possible d'appréhender le comportement d'une fissure par rapport à la matrice, à l'interphase et aux fibres. Plus particulièrement, il est possible de s'intéresser aux décohésions aux interfaces F/BN et BN/M,
- les observations microscopiques au MET permettant de suivre le cheminement de la fissure en particulier dans l'interphase, ainsi que ses interactions avec le

complexe interfacial. Il est également possible de mettre en évidence les lieux préférentiels de décohésion.

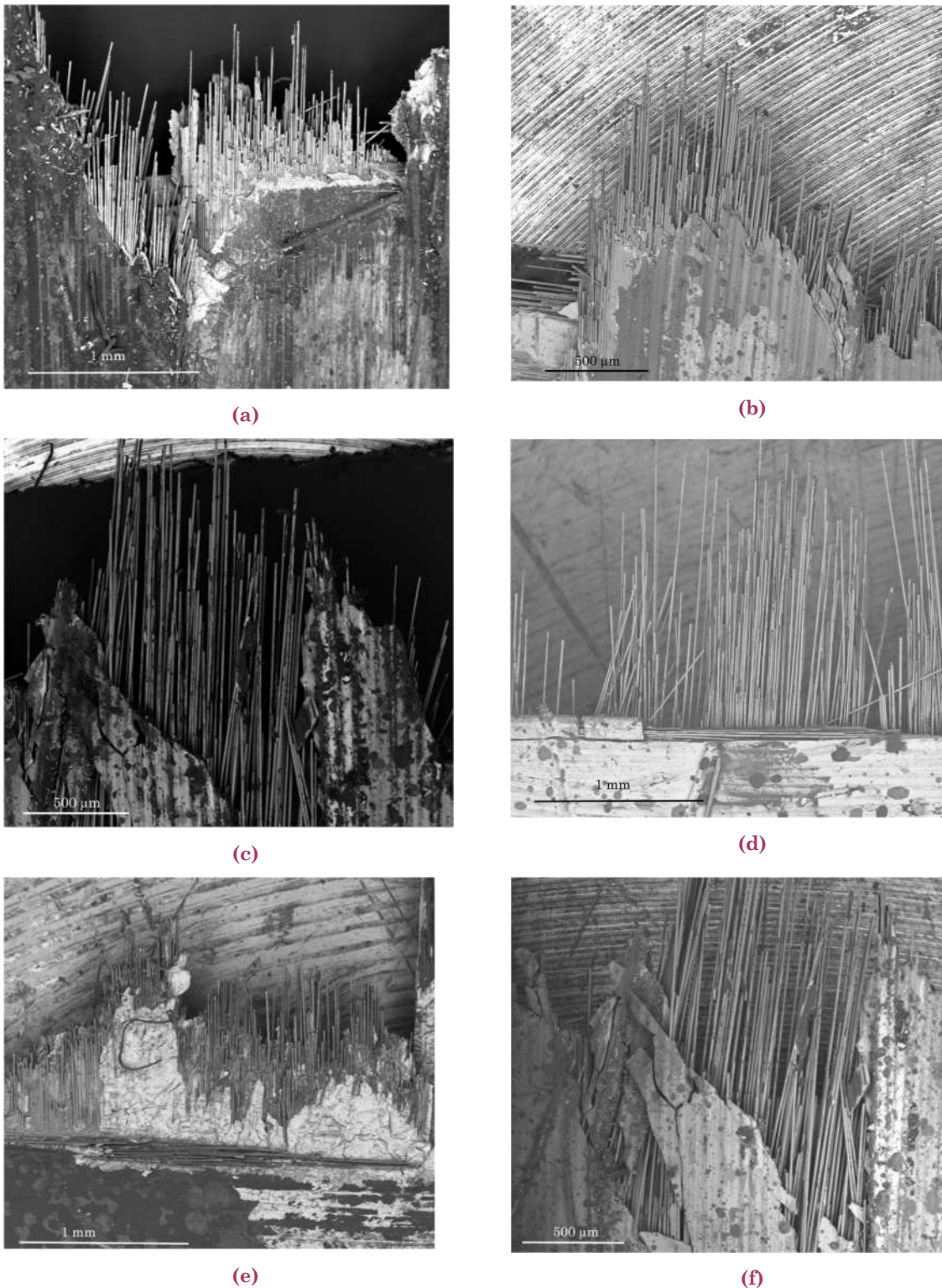
Le suivi de la fissure au FIB-MEB a été réalisé de l'extérieur d'un toron vers l'intérieur de celui-ci (i.e. vers les torons transverses adjacents). Les fissures observées sont bien orientées à  $45^\circ$  par rapport à l'axe de sollicitation, confortant la validité de l'essai de cisaillement (i.e. largement dominé par le cisaillement). Il est important de préciser que les observations MET et FIB-MEB ne sont que locales. Pour être certain de leur représentativité, il faudrait multiplier les observations sur de nombreuses fissures d'éprouvettes testées en cisaillement plan.

## **B. Analyse des indicateurs**

### **1. *Faciès de rupture***

Le premier indicateur à observer est le faciès de rupture des éprouvettes. Les micrographies MEB représentatives de chaque nuance d'interphase sont présentées ci-après (**Figure V.1**).

Dans tous les cas, les faciès de rupture présentent des extractions de fibres. Ces faciès, orientés à  $45^\circ$  par rapport aux fibres, sont classiquement rencontrés après les essais de cisaillement sur CMC.



**Figure V.1** Faciès de rupture d'un CMC présentant une interphase BN900\_50nm (a), BN900\_200nm (b), BN900\_500nm (c), BN900\_1000nm (d), BN1200\_200nm (e), BN1200\_500nm (f)

Les longueurs moyennes d'extraction des fibres, représentatives des décohésions/ouvertures de fissures ayant accompagné la fissuration matricielle jusqu'à la rupture, sont un témoin des micromécanismes de renforcement participant à l'endommagement du CMC. Elles ont été mesurées sur 20 fibres de chaque configuration d'interphase BN, les moyennes étant présentées dans le **Tableau V.1**

**Tableau V.1 Longueurs d'extraction mesurées pour chaque nuance d'interphase testée**

BN900_50nm	0,4 ± 0,2 mm CV <sup>21</sup> = 50%
BN900_200nm	0,6 ± 0,3 mm CV = 50%
BN900_500nm	1,6 ± 0,2 mm CV = 13%
BN900_1000nm	1,2 ± 0,3 mm CV = 25%
BN1200_200nm	0,5 ± 0,2 mm CV = 40%
BN1200_500nm	0,7 ± 0,2 mm CV = 29%

Les valeurs sont très dispersées autour de la moyenne. Cette dispersion peut être attribuée à la grande variété de longueurs d'extraction de fibres visibles sur les faciès de rupture. Pour diminuer cette dispersion il faudrait mesurer la longueur extraite de chaque fibre de chaque faciès de rupture, ce qui n'est pas réalisable dans le cadre d'une thèse.

Ainsi, à partir de ces mesures il est seulement possible de conclure que le comportement mécanique des CMC n'est pas fragile, les divers micromécanismes de renforcement des CMC étant bien à l'œuvre.

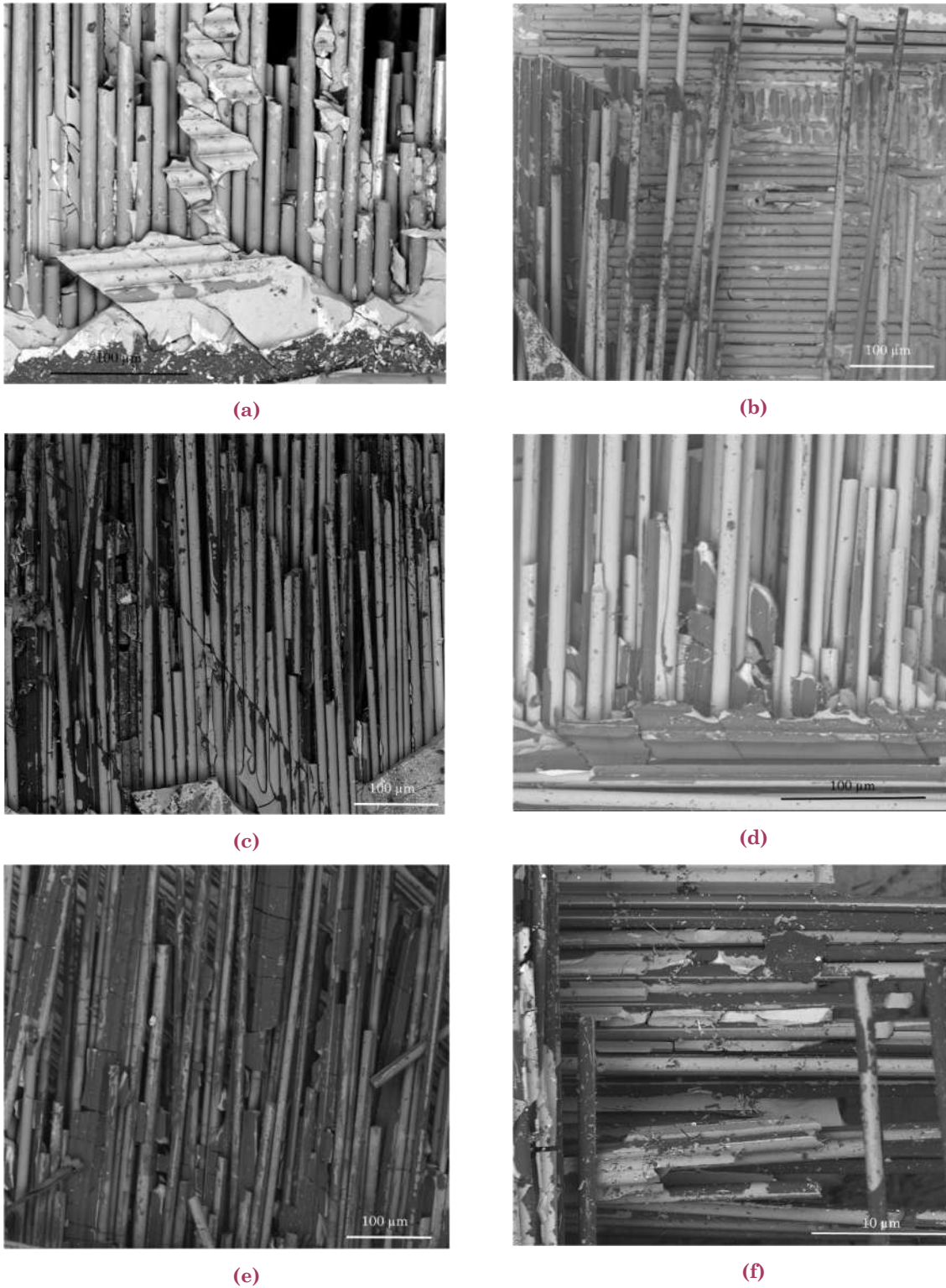
## **2. Localisation du BN**

Les clichés MEB permettent de localiser l'interphase BN après rupture. Les micrographies représentatives de chaque nuance d'interphase sont présentées ci-après (**Figure V.2**):

---

<sup>21</sup> Le coefficient de variation (CV) est une mesure de dispersion relative définie comme le rapport entre l'écart-type et la moyenne.





**Figure V.2 Localisation du BN pour un CMC présentant une interphase BN900\_50nm (a), BN900\_200nm (b), BN900\_500nm (c), BN900\_1000nm (d), BN1200\_200nm (e), BN1200\_500nm (f)**

Dans tous les cas, les faciès de rupture sont similaires pour toutes les configurations d'interphase de BN : le BN, plus sombre que SiC sur les micrographies<sup>22</sup>, semble demeuré autant sur les fibres que sur la matrice. La rupture est donc cohésive.

### 3. *Nombre de fissures*

Les fissures matricielles ont été observées par microscopie optique sur des sections transverses (2D). Le nombre total de fissures observées sur une coupe transverse de section, soit 12 mm, est résumé dans le **Tableau V.2**.

**Tableau V.2 Nombre de fissures pour chaque nuance d'interphase testée**

BN900_50nm	3 fissures
BN900_200nm	2 fissures
BN900_500nm	5 fissures
BN900_1000nm	3 fissures
BN1200_200nm	2 fissures
BN1200_500nm	2 fissures

Selon ces observations, il ne semble pas y avoir de variations importantes du nombre de fissures entre les différents CMC à l'exception du composite à interphase faiblement cristallisée d'épaisseur intermédiaire (BN900\_500 nm). Cela semble indiquer une liaison plus forte pour cette interphase en particulier.

Il est intéressant de remarquer que, dans le cas du BN900 d'épaisseur 1000 nm, des fissures sont visibles à la jonction de deux interphases BN de forte épaisseur en extrémités de torons. Les coupes transverses des différentes nuances d'interphases étant préparées à isoconditions, la présence de ces fissures peut être logiquement attribuée à l'épaisseur importante des interphases à ces endroits particuliers.

La bibliographie réalisée au Chapitre I a permis d'identifier plusieurs indicateurs post-rupture représentatifs de la qualité de la liaison interfaciale F/M. Ceux-ci sont, entre autres, les faciès de rupture, les longueurs d'extraction de fibres, la localisation des décohésions dans le complexe interfacial et la densité des fissures. Après vérification, il apparaît que ces indicateurs ne semblent pas être les plus pertinents à l'échelle de la monostrate. En effet, tous indiquent que le comportement mécanique recherché du CMC, i.e. non-linéaire élastique-endommageable, est bien présent mais ils ne permettent pas de différencier et/ou de classer les forces de liaison interfaciales F/M : les mesures sont trop dispersées ou insuffisamment représentatives. Pour valider ces premières estimations il faudrait réaliser des observations en plus grand nombre, sur toutes les éprouvettes testées en cisaillement plan par exemple.

---

<sup>22</sup> Les observations MEB sont réalisées en mode BSED. Ce mode accentue davantage le contraste entre le BN et le SiC.

## II. Intensité de la liaison F/M

### A. Interphase faiblement cristallisée (BN900)

Le premier indicateur facilement observable par microscopie optique est l'ouverture des fissures après rupture (donc à saturation si celle-ci a eu lieu). Ainsi, pour des interphases faiblement cristallisées BN900, les fissures matricielles ont différentes morphologies :

- épaisseur de 50 nm (**Figure V.3**) : la fissure matricielle est très ouverte, ne se divise pas, et se propage sur de longues distances entre les torons longitudinaux et transverses,
- épaisseur de 200 nm (**Figure V.5**) : la fissure matricielle est ouverte, se divise et se propage sur de longues distances à l'intérieur d'un toron (vers le toron transverse adjacent),
- épaisseur de 500 nm (**Figure V.4**) : la fissure matricielle plus fine, ne se divise pas, et se propage sur de courtes distances à l'intérieur d'un toron (vers le toron transverse adjacent),
- épaisseur de 1000 nm (**Figure V.6**) : la fissure matricielle est très ouverte, se divise et se propage sur de longues distances parallèlement au toron transverse adjacent.

Ces descriptions de fissures semblent indiquer des intensités de liaisons interfaciales F/M différentes entre les matériaux à interphases de même degré de cristallisation : la qualité de la liaison interfaciale F/M se renforce entre 50 et 500 nm puis se dégrade entre 500 et 1000 nm. Ces observations sont corroborées en partie par les résultats des essais de push-out puisque les contraintes de cisaillement interfacial déterminées par ces essais augmentent globalement lorsque l'épaisseur passe de 50 à 500 nm, qualifiant la liaison F/M de plutôt faible (< 100 MPa) à moyenne ( $\approx$  120 MPa).

Néanmoins, l'interphase de 1000 nm d'épaisseur interpelle puisque, malgré une qualité de liaison moyenne ( $\approx$  120 MPa) selon les essais de push-out, les morphologies de fissures indiquent une liaison interfaciale F/M plutôt faible. L'hypothèse avancée précédemment, i.e. la jonction entre deux fibres ayant des épaisseurs d'interphases importantes en extrémité de toron est un lieu préférentiel à la propagation des fissures, pourrait expliquer ces résultats (**Figure V.7**). En effet, malgré une qualité de liaison adéquate, la fissure se propagerait dans les zones les plus sensibles aux décohésions, soit là où l'épaisseur de l'interphase est importante en extrémité de toron et donc parallèlement au toron transverse adjacent.

Ainsi, les observations morphologiques de fissures permettent d'obtenir la même conclusion que les essais de push-out : l'épaisseur d'une interphase BN faiblement cristallisée a bel et bien une influence sur la qualité de la liaison interfaciale F/M, celle-ci se renforce avec l'épaisseur entre 50 et 500 nm puis se dégrade au-delà.

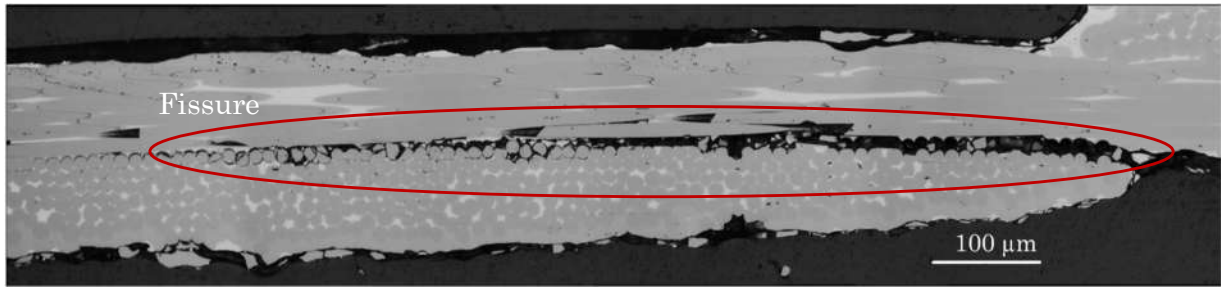


Figure V.3 Morphologie de fissure dans un CMC ayant une interphase de 50 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C

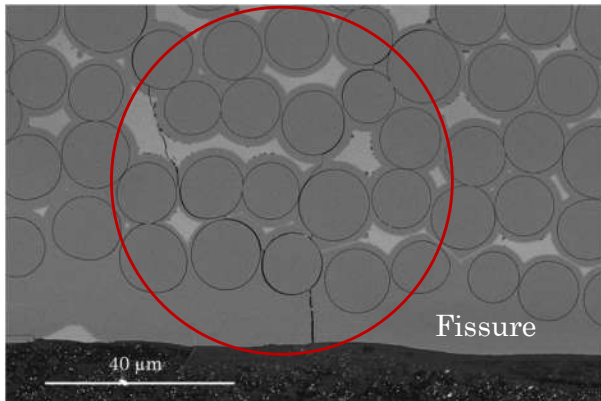


Figure V.5 Morphologie de fissure dans un CMC ayant une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C

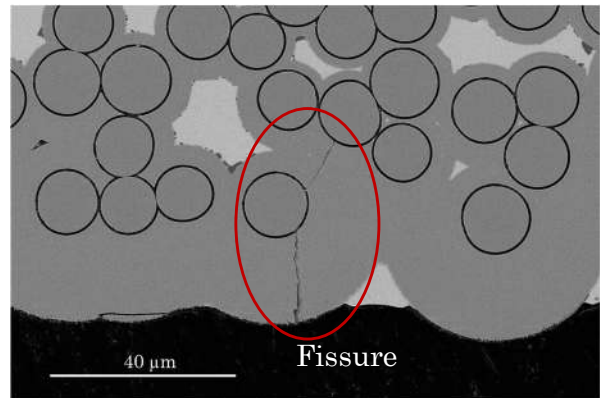


Figure V.4 Morphologie de fissure dans un CMC ayant une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C

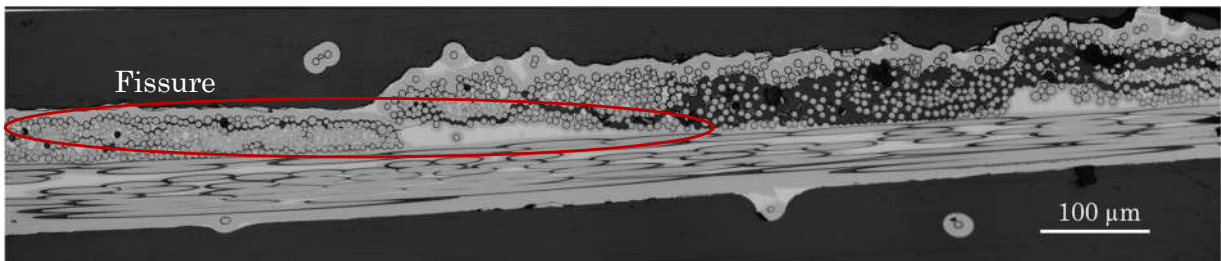
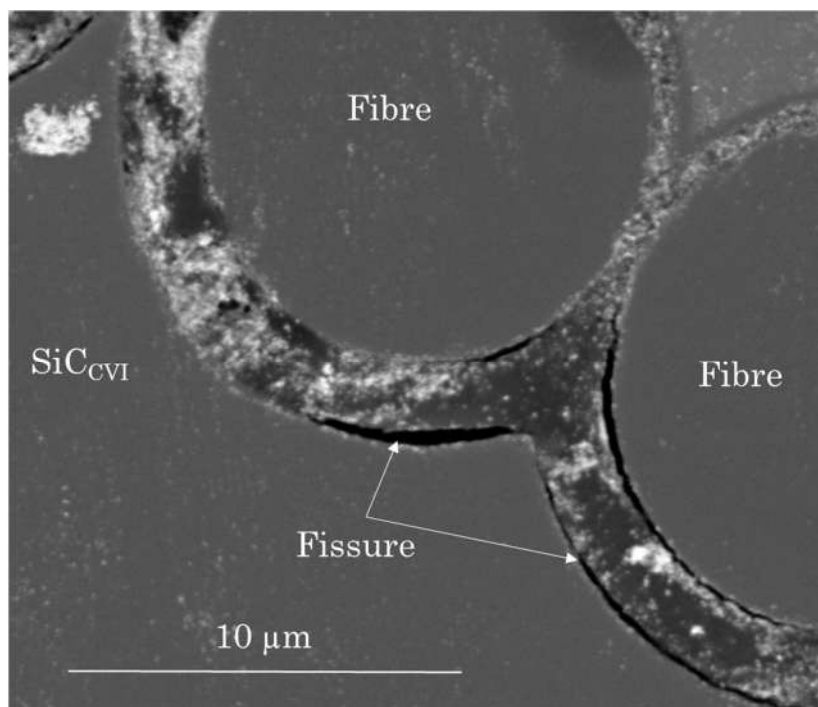


Figure V.6 Morphologie de fissure dans un CMC ayant une interphase de 1000 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C



**Figure V.7 Morphologie de fissures à la jonction de deux interphases BN dans un CMC ayant une interphase de 1000 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C**

Ces observations permettent donc de proposer un premier classement (**Figure V.8**) par ordre croissant des intensités de liaison F/M:

Liaison très faible :

Faible densité de fissures à saturation,  
 Fissure très fortement ouverte,  
 Forte extraction de fibres,

$$\tau \ll 100 \text{ MPa}$$

Liaison très forte :

Rupture par effet  
 d'entaille

Liaison plutôt faible :

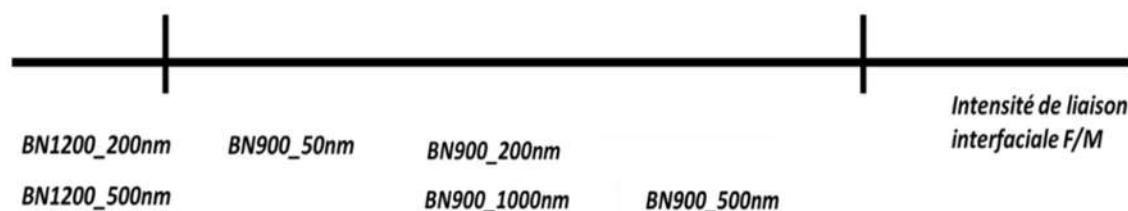
Faible densité de fissures à saturation,  
 Fissure fortement ouverte,  
 Forte extraction de fibres,

$$\tau < 100 \text{ MPa}$$

Liaison moyenne :

Forte densité de fissures à saturation,  
 Fissure faiblement ouverte,  
 Faible extraction de fibres,

$$\tau > 100 \text{ MPa}$$



**Figure V.8 Classement des intensités des liaisons interfaciales F/M**

Ce classement peut être mis en relation avec les résultats des essais de cisaillement plan des CMC. En effet, ces essais ont montré qu'une augmentation de l'épaisseur entre 50 et 500 nm permet d'augmenter les propriétés mécaniques, i.e. les modules initiaux de cisaillement, les déformations angulaires et les contraintes à rupture. Néanmoins, une

épaisseur de 1000 nm dégrade ces propriétés : il y a diminution de la contrainte à rupture jusqu'à un niveau équivalent à un BN 900 d'épaisseur 50 nm, baisse du module initial de cisaillement et de la déformation angulaire.

### **B. Interphase fortement cristallisée (BN1200)**

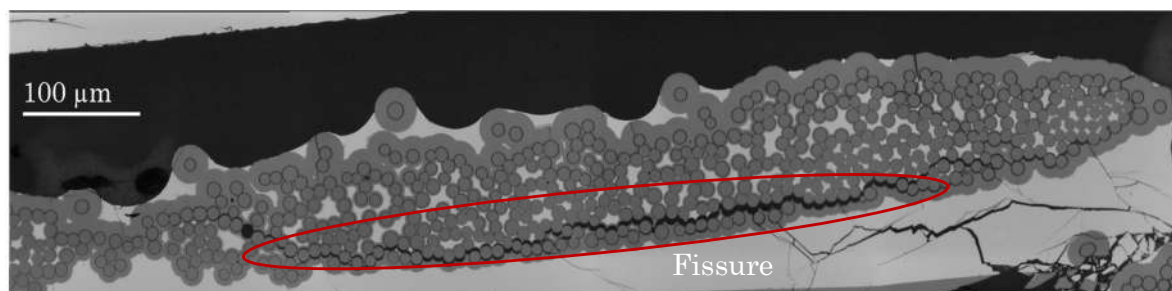
Avec des interphases fortement cristallisées, les morphologies des fissures sont similaires pour les deux épaisseurs d'interphase étudiées (**Figure V.9** et **Figure V.10**). Les fissures, peu nombreuses, sont très ouvertes et se ramifient. Dans les torons, elles se propagent sur une très longue distance parallèlement au toron transverse adjacent. Elles traduisent une intensité de liaison F/M très faible. Les contraintes de cisaillement mesurées par push-out appuient ce résultat puisqu'elles indiquent, pour les deux épaisseurs, une liaison interfaciale F/M très faible ( $\tau \ll 100$  MPa).

Ces observations permettent de placer ces deux interphases sur la **Figure V.8**.

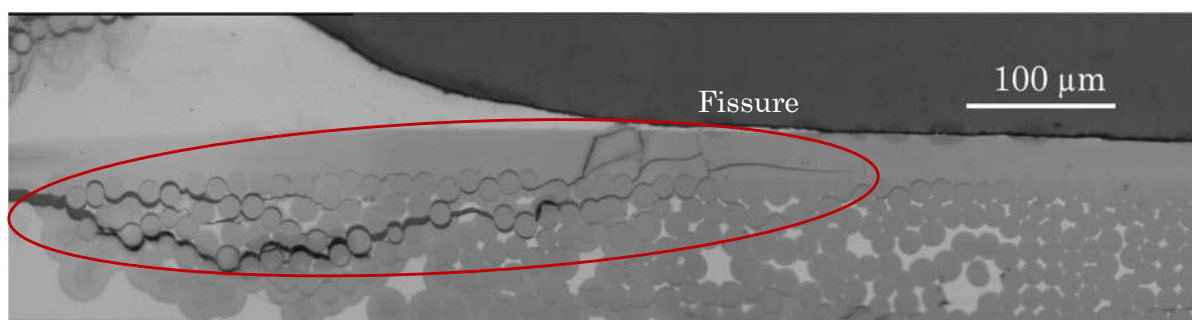
Cette intensité de liaison interfaciale F/M permet d'expliquer les propriétés mécaniques macroscopiques notamment la non-variation des modules initiaux de cisaillement et des déformations angulaires.

De manière plus anecdotique, la préparation mécanique des lames MET des CMC à interphase BN1200 laissait déjà présager une qualité de liaison interfaciale F/M très faible puisque, malgré l'enrobage dans la résine, ces lames se détérioraient, avec les polissages les plus doux.

De plus, ces observations identiques de morphologies de fissures entre deux épaisseurs d'interphase BN1200 conforte l'hypothèse d'un manque occasionnel de dépôt d'interphase BN entraînant une différence de contrainte à rupture, et donc une différence entre les deux comportements mécaniques macroscopiques.



**Figure V.9** Morphologie de fissure dans un CMC ayant une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C



**Figure V.10** Morphologie de fissure dans un CMC ayant une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C

### C. Interphase faiblement et fortement cristallisées à isoépaisseur

Il est également possible de comparer les morphologies des fissures à isoépaisseur d'interphase pour deux degrés de cristallinité différents. Que ce soit pour des épaisseurs de 200 nm ou de 500 nm, les morphologies des fissures et les contraintes de cisaillement interfacial mesurées par push-out (**Figure V.5** à **Figure V.10**) indiquent une liaison interfaciale F/M plus forte dans le cas d'une interphase faiblement cristallisée BN900.

Le classement proposé en **Figure V.8** laisse donc supposer de moins bonnes propriétés mécaniques macroscopiques pour des CMC à interphase BN1200 par rapport à une interphase BN900.

Cette hypothèse est validée par les propriétés mécaniques macroscopiques puisque :

- les modules initiaux de traction dans l'axe du renfort fibreux et de cisaillement plan sont plus élevés pour les CMC à interphases BN900,
- pour une épaisseur de 500 nm, une interphase BN1200 dégrade les déformations à rupture par rapport à une interphase BN900,
- pour une épaisseur de 200 nm, les déformations à rupture avec les deux degrés de cristallisation d'interphase BN sont similaires.

Les contraintes à rupture sont, ici, difficilement comparables puisque, comme expliqué au Chapitre IV, la différence provient d'un manque occasionnel de dépôt d'interphase BN1200 pour les faibles épaisseurs.

Pour conclure, les mesures de contraintes de cisaillement interfacial et les premières observations post-rupture ont permis d'établir un classement cohérent des intensités de liaison interfaciale F/M induites par le degré de cristallinité et les épaisseurs des interphases BN. Il semble qu'une interphase faiblement cristallisée d'épaisseur 500 nm soit préférable aux autres configurations. Cependant, Chawla et al. [Chawla 93] ont montré que les micromécanismes de renforcement mis en jeu lors de l'endommagement du composite varient également en fonction de l'épaisseur de l'interphase et des contraintes de cisaillement interfacial. Il est donc logique de s'intéresser par la suite à ces micromécanismes de renforcement.



### III. Evolution de la fissure au cours de l'endommagement

#### A. Interphase faiblement cristallisée (BN900)

Pour une interphase faiblement cristallisée de 200 nm d'épaisseur, la fissure observée est ouverte et pleine. Des pointés EDS (analyse dispersive en énergie) ont mis en évidence la présence principale d'oxygène et de carbone dans la fissure. L'explication la plus probable à la présence de ces éléments est qu'ils proviennent de la résine employée pour préparer la section transverse.

Au fur et à mesure de la découpe par FIB, la fissure principale s'accompagne de petites et fines fissures secondaires (Figure V.11). Il ne reste par la suite que les secondaires, toujours plus fines.

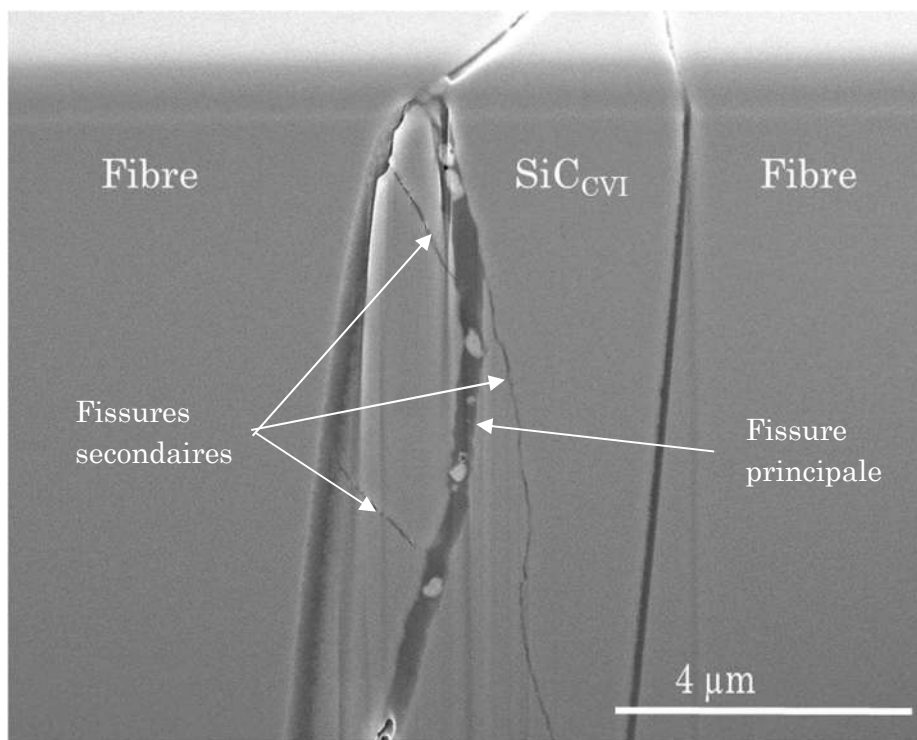
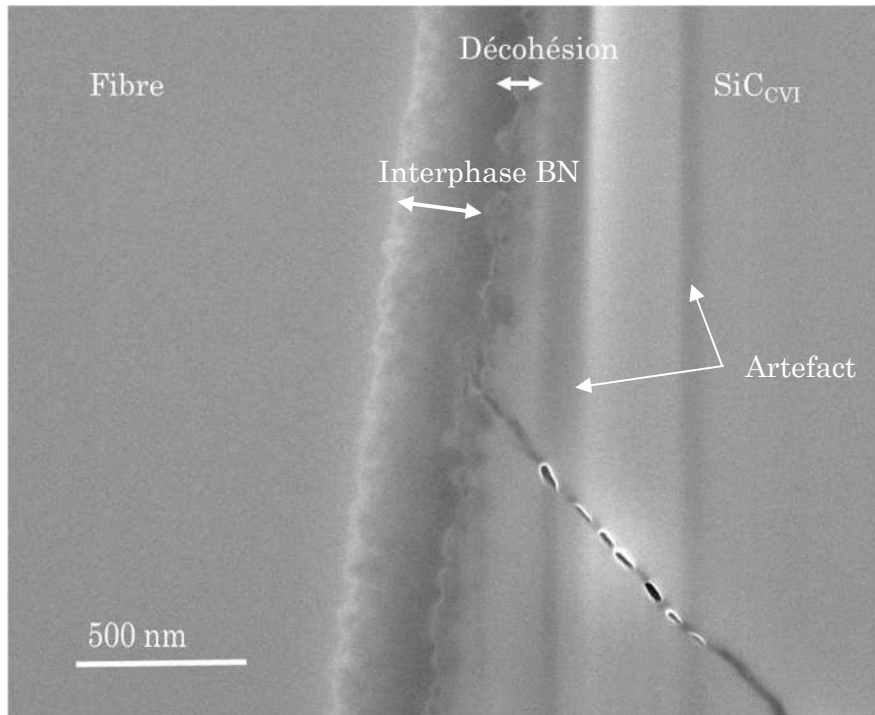


Figure V.11 Image FIB-MEB présentant les fissures (principales et secondaires) d'un CMC à interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C

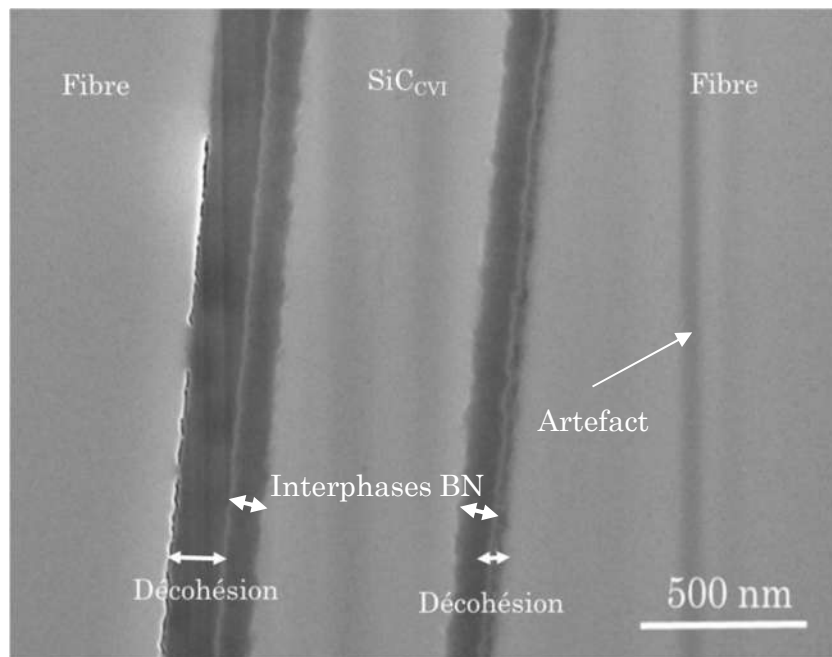
La fissure est difficile à suivre, mais la résine permet de deviner sa présence au niveau de l'interphase notamment via la présence d'une surépaisseur, de porosités et de liserés (Figure V.12).



**Figure V.12** Image FIB-MEB présentant l'arrivée d'une fissure dans le complexe interfacial pour une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C

La jonction entre les interphases de deux fibres adjacentes apparaît comme étant non poreuse.

Pour cette configuration de matériau, de nombreuses décohésions, surtout F/BN sont observées. Ces décohésions le long des fibres sont épaisses (Figure V.13).



**Figure V.13 Image FIB-MEB présentant les décohésions dans le complexe interfacial dans une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C**

De plus, à l'échelle du MEB, la fissure suivie ne semble pas cisailer l'interphase BN.

Ensuite, pour une plus forte épaisseur d'interphase i.e. 500 nm, la fissure, d'apparence fine en surface, ne change pas à l'intérieur du SiC : elle reste fine (**Figure V.14 (a)**).

La présence d'un contraste d'arête rend aisé le suivi de la fissure (**Figure V.14 (b) et (c)**) dans le complexe interfacial F/M. Celle-ci reste unique : elle ne se divise pas en petites fissures secondaires. Au fur et à mesure de la découpe, le schéma d'interaction de la fissure avec le complexe interfacial est le même (**Figure V.15**) :

- propagation de la fissure de manière rectiligne dans le SiC entre deux fibres,
- déviation de la fissure dans l'interphase BN,
- propagation de la fissure en cisaillement dans l'interphase BN,
- propagation de la fissure à l'interface F/BN.

Ainsi, la fissure n'apparaît jamais dans la fibre, mais reste bien à l'interface F/BN.

À la jonction d'interphases BN de deux fibres adjacentes, de petites porosités sont présentes, certainement dues à l'élaboration (**Figure V.16**).

Les décohésions F/BN, et éventuellement celles BN/M, ne sont pas visibles à l'échelle du MEB : elles sont donc fines contrairement à l'interphase BN900 d'épaisseur 200 nm.

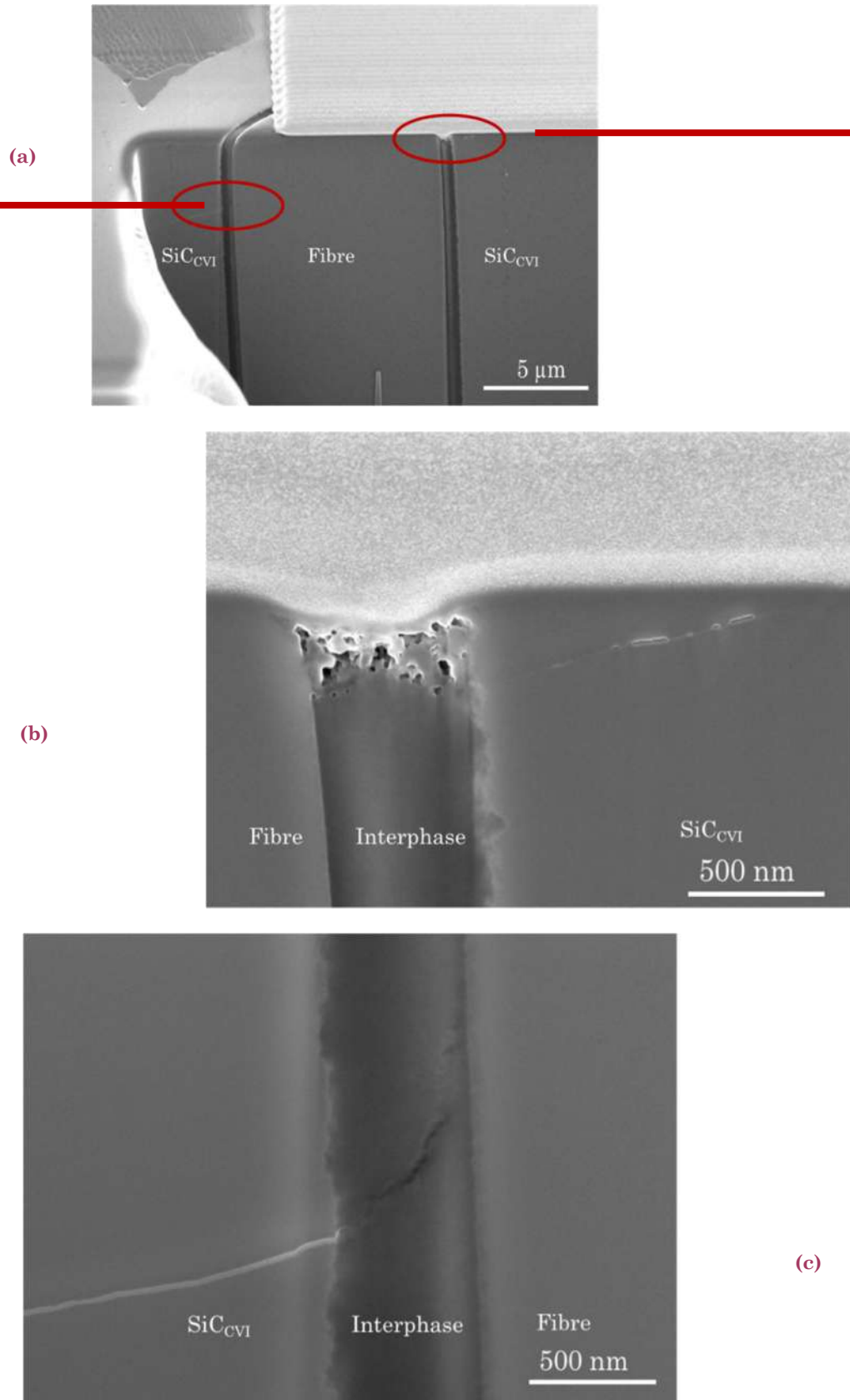


Figure V.14 Images FIB-MEB présentant la fissure principale d'une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C

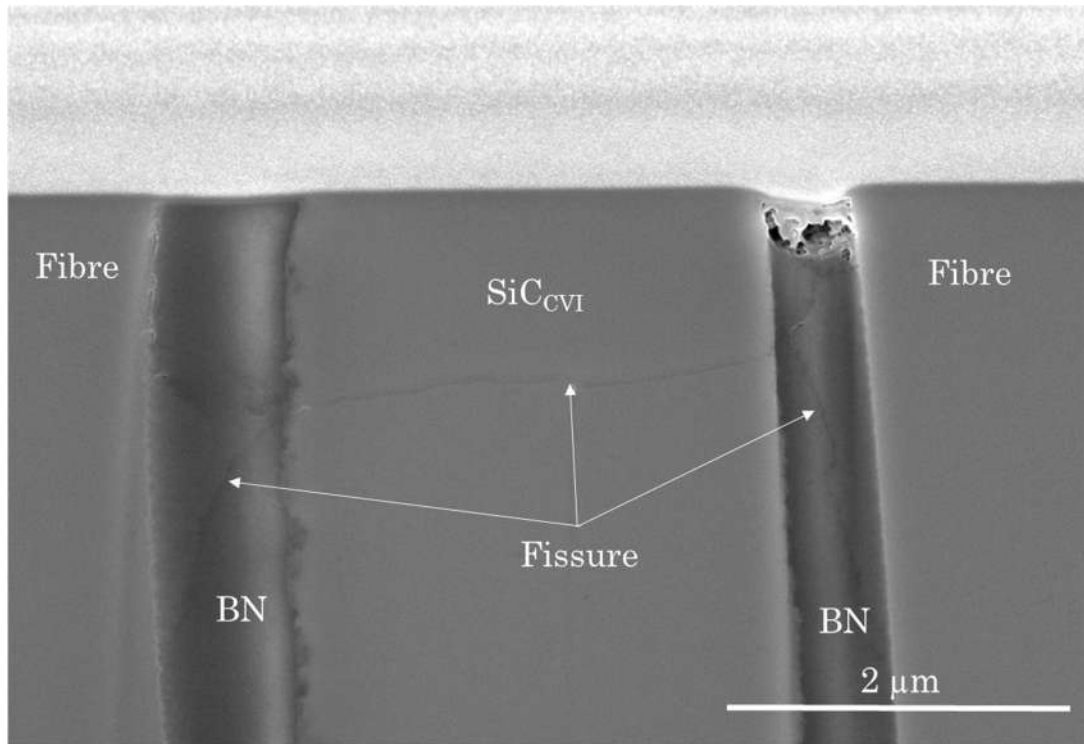


Figure V.15 Image FIB-MEB présentant le passage d'une fissure d'un premier complexe interfacial à un second pour une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C

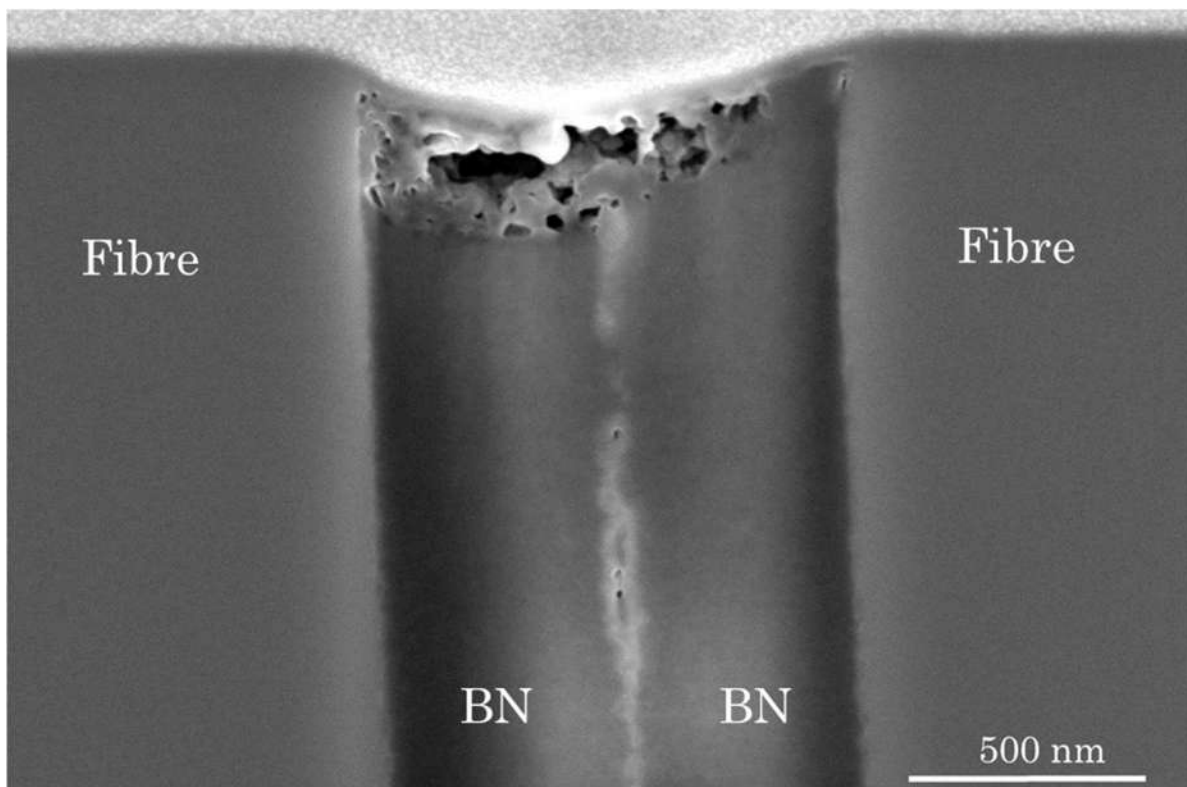


Figure V.16 Image FIB-MEB présentant la jonction de deux complexes interfaciaux avec des porosités pour une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C

Les observations MEB entre deux épaisseurs d'interphases BN900 confirment donc les observations macroscopiques réalisées en microscopie optique puisqu'une fois encore, en profondeur cette fois, les fissures principales apparaissent de plus en plus fines lorsque l'épaisseur de l'interphase augmente.

De plus, à l'échelle du MEB, il apparaît non seulement des différences quant aux micromécanismes de renforcement mis en jeu lors de l'endommagement, i.e. l'ouverture des fissures principales et des décohésions, la fissuration secondaire, et le cisaillement de l'interphase, mais aussi des différences d'intensité. En effet, il semblerait qu'une augmentation de l'épaisseur d'interphase BN900 de 200 à 500 nm induise une non-division de la fissure principale (qui elle-même se révèle être de plus en plus fine), des décohésions, principalement observables à l'interface F/BN, de plus en plus fines, et une propagation de la fissure dans l'interphase par cisaillement. Ces observations MEB sont à corrélérer aux observations MET. Celles-ci permettent de mieux appréhender le comportement local de la fissure dans le complexe interfacial.

Ainsi, pour une interphase faiblement cristallisée de 200 nm d'épaisseur, de nombreuses zones ont pu être observées (**Figure V.17**) dans une lame mince préparée classiquement au LCTS. Les fissures provenant du SiC de la matrice sont soit déviées à l'interface SiC<sub>CVI</sub>/BN et s'arrêtent ensuite (**Figure V.19** (a) et **Figure V.19** (b)) ; soit déviées dans l'interphase elle-même puis se propagent parallèlement à la surface de la fibre (**Figure V.19** (a), **Figure V.19** (c), **Figure V.18**). De plus, ces décohésions, épaisses, ont le plus souvent été observées côté fibre que côté matrice (**Figure V.20**), avec quelques plans de BN restant accrochés à la fibre (**Figure V.21**). Il s'agit donc d'une rupture cohésive.

Pour une épaisseur d'interphase 500 nm, les préparations classiques de MET réalisées au laboratoire n'ont, par contre, pas permis de localiser des fissures matricielles. Ainsi, les observations ont été réalisées sur des lames préparées au FIB-MEB afin de pouvoir, avant de préparer une lame, choisir une zone d'intérêt (**Figure V.23** (a)). Cette lame met principalement en évidence une fine décohésion côté fibre (**Figure V.22**) (et non côté matrice) et une fissure matricielle se propageant cette fois au travers de l'interphase (**Figure V.23**) de la matrice vers la fibre (et non plus parallèlement à la surface de la fibre).

Enfin, le comportement des fissures matricielles dans une interphase BN900 d'épaisseur 1000 nm est analogue puisque la décohésion, très épaisse, a une fois encore lieu au voisinage de l'interface F/BN (**Figure V.24** (a) et (c)). Cependant, cette fois, la fissure se propage également dans l'interphase à la jonction entre deux fibres (**Figure V.24** (b)). Cette observation MET appuie, en profondeur cette fois, les observations faites en microscopie optique sur les sections transverses 2D.

Les observations MET réalisées sur ces interphases BN900 appuient bien les précédentes observations MEB puisque, encore une fois, des différences d'interaction fissure-complexe interfacial, et par conséquent de micromécanismes de renforcement, sont visibles.



Figure V.17 Image MET présentant de nombreuses zones fissurées observables au sein d'un composite avec une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C

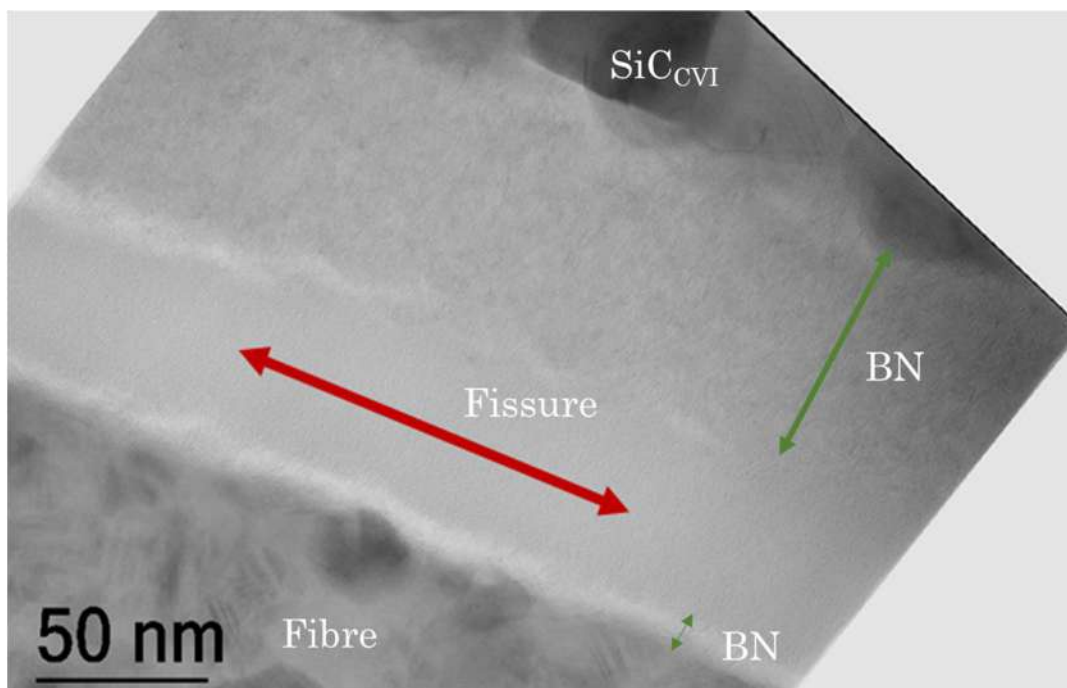


Figure V.18 Image FC présentant la propagation d'une fissure au sein d'une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C

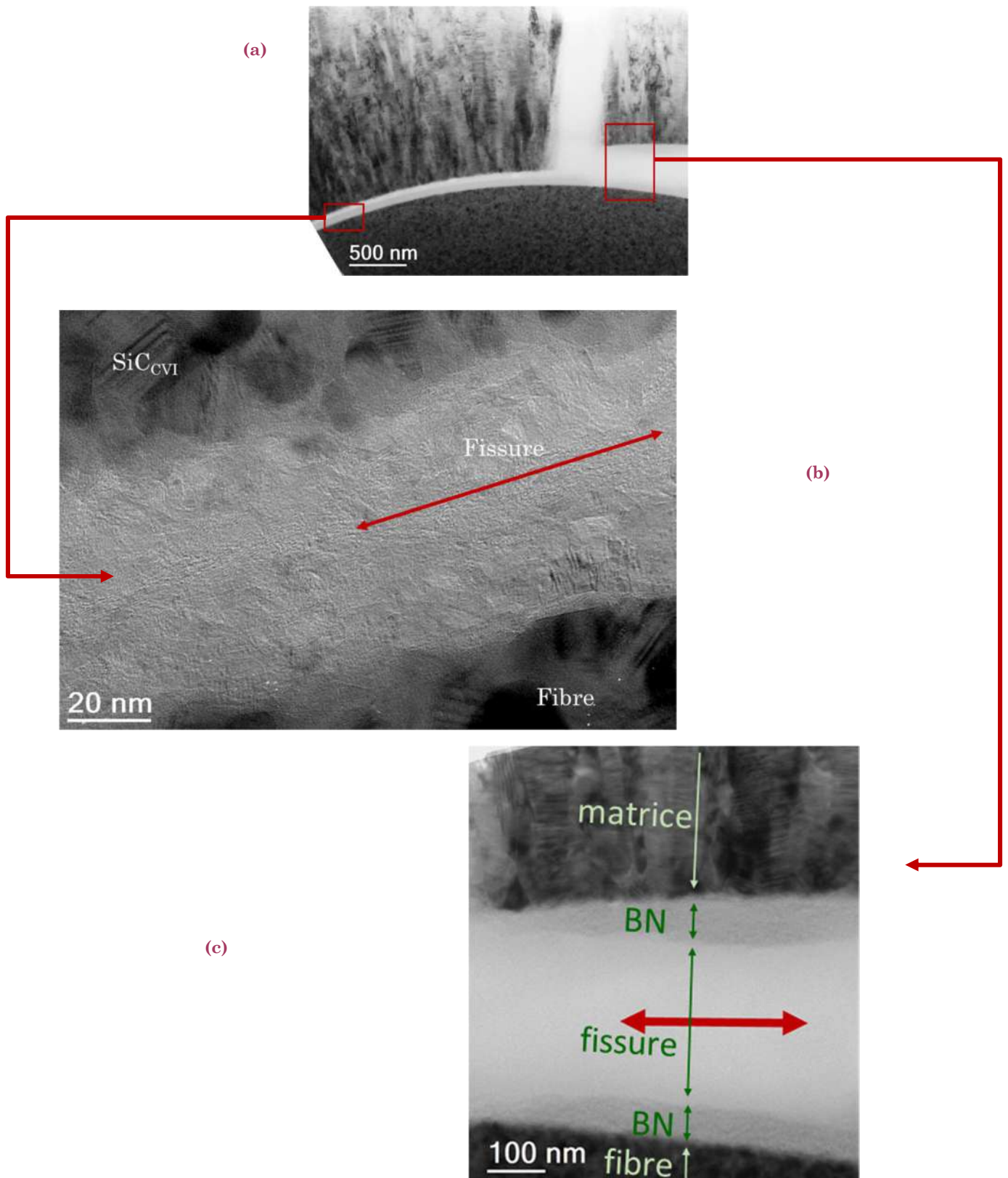


Figure V.19 Images HR présentant une fissure dans le SiC déviée dans le BN au sein d'une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C



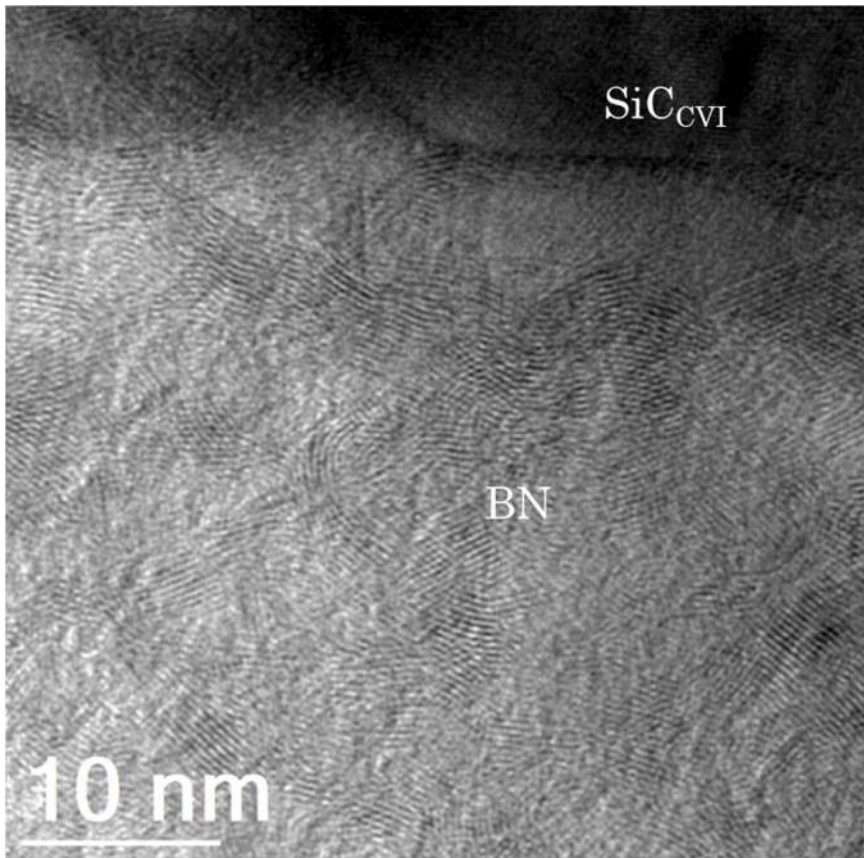


Figure V.20 Image HR filtrée du SiC et des plans du BN présentant la persistance de la liaison BN/M au sein d'une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C

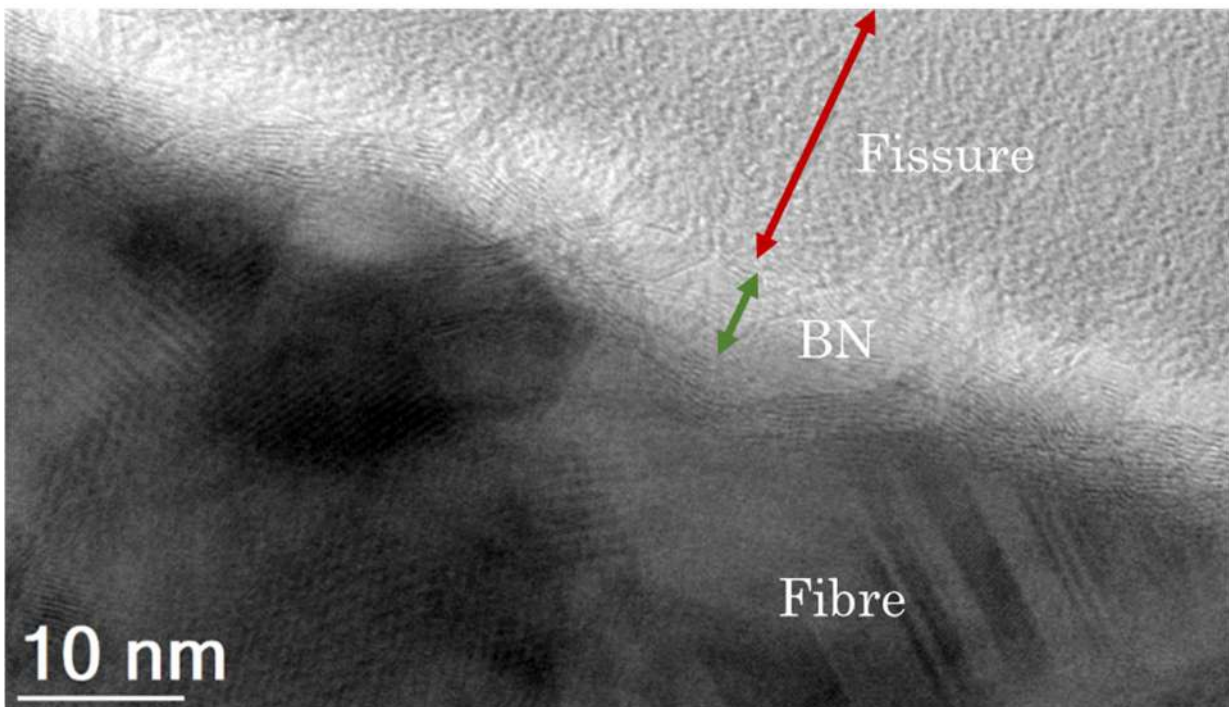
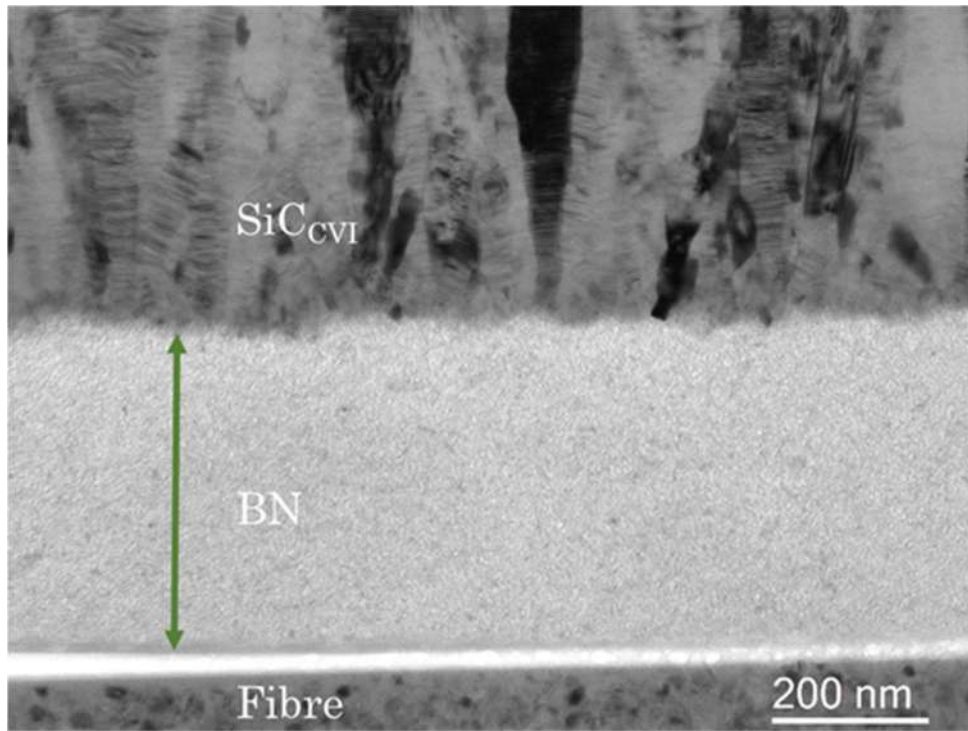


Figure V.21 Image HR filtrée présentant la décohesion F/BN avec quelques plans de BN restant accrochés à la fibre au sein d'une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C



**Figure V.22 Image FC présentant une décohésion côté fibre au sein d'une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C**

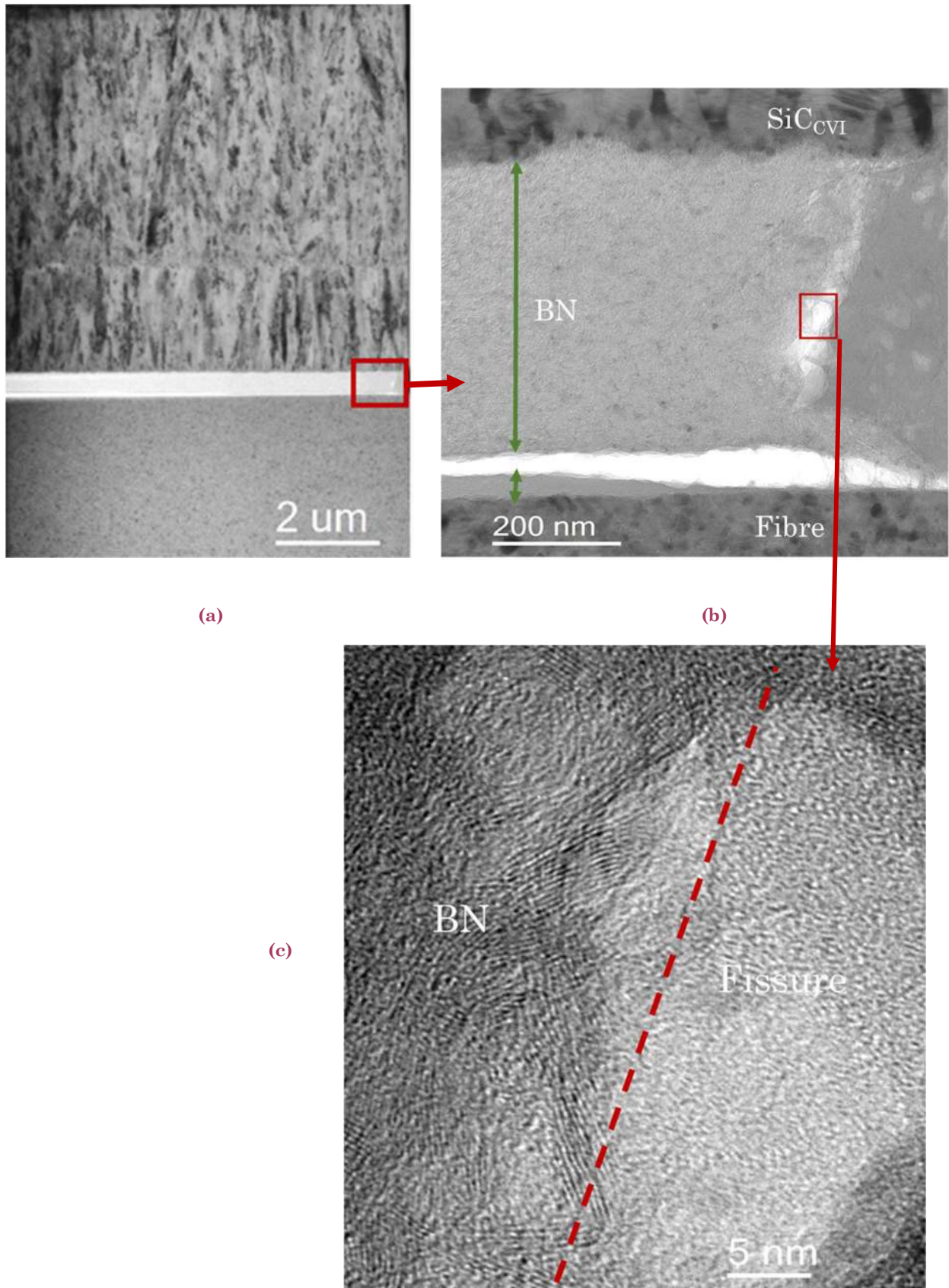


Figure V.23 Images FCC (a) et (b) et MET-HR (c) d'une décohésion se propageant au sein d'une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C côté fibre

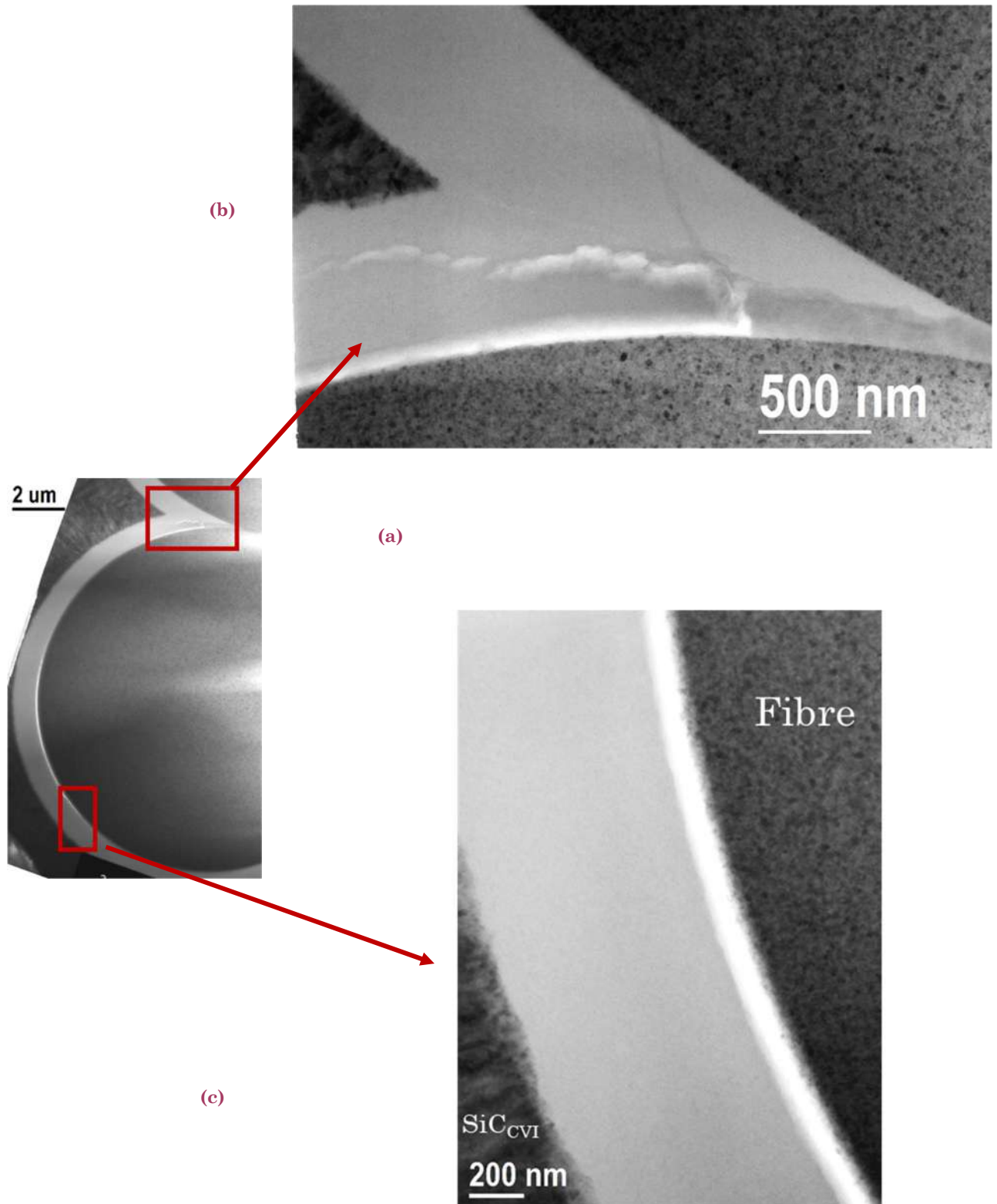
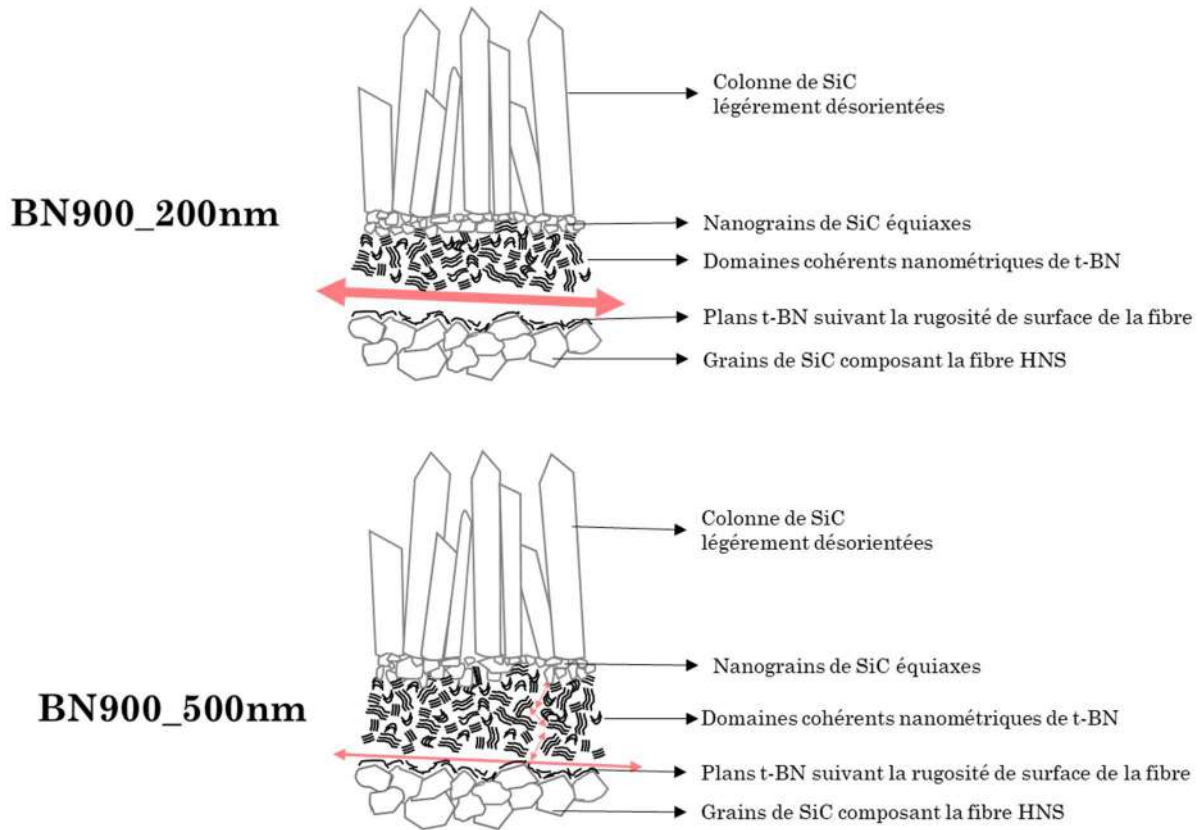


Figure V.24 Images FC d'une zone fissurée d'un CMC ayant une interphase de 1000 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C

Les représentations schématiques du Chapitre III permettent de résumer les principaux comportements rencontrés en MET avec une interphase faiblement cristallisée en fonction de son épaisseur, avec en rose le lieu et l'intensité de la propagation/déviations de la fissure dans le complexe interfacial (**Figure V.25**) :



**Figure V.25** Représentation schématique de la propagation/déviations d'une fissure dans le complexe interfacial pour une interphase faiblement cristallisée en fonction de l'épaisseur

## B. Interphase fortement cristallisée (BN1200)

Que ce soit en surface par microscopie optique ou ici en profondeur en FIB-MEB, les fissures présentes dans une interphase BN1200 d'épaisseur 200 et 500 nm sont très ouvertes (**Figure V.26** et **Figure V.27**). La fissure principale s'accompagne de petites et épaisses fissures secondaires non visibles en surface. Il y a présence d'un réseau de fissures qui s'entrecroisent. Comme précédemment, des pointés EDS ont montré que ces fissures sont remplies de résine (présence de carbone et d'oxygène).

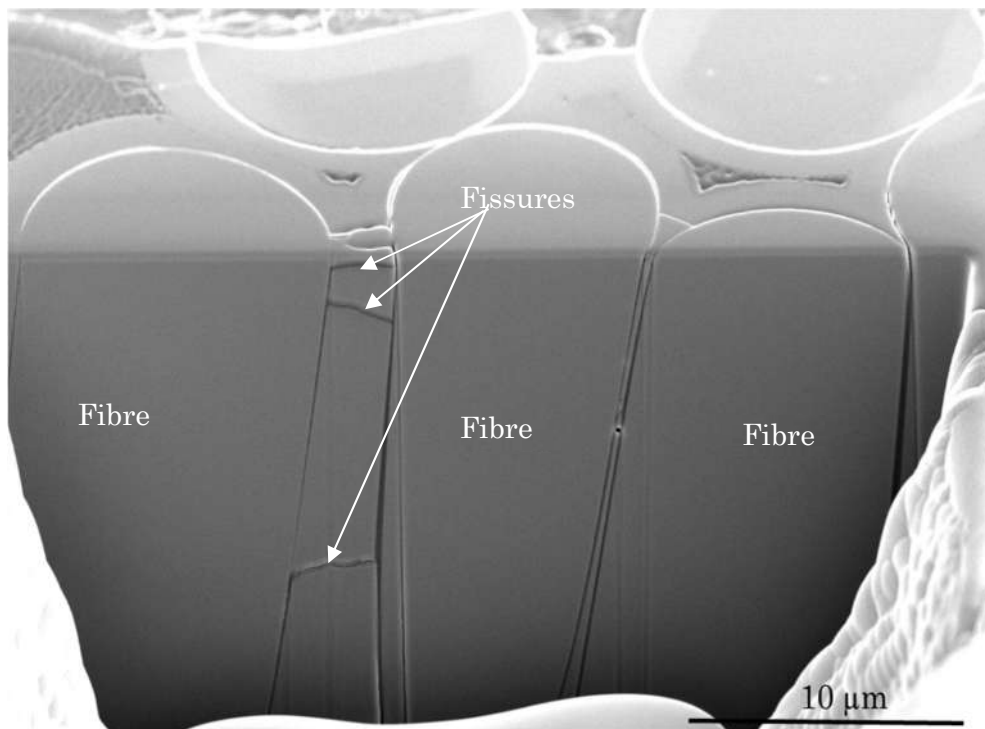


Figure V.26 Image FIB-MEB présentant le réseau de fissures pour une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C

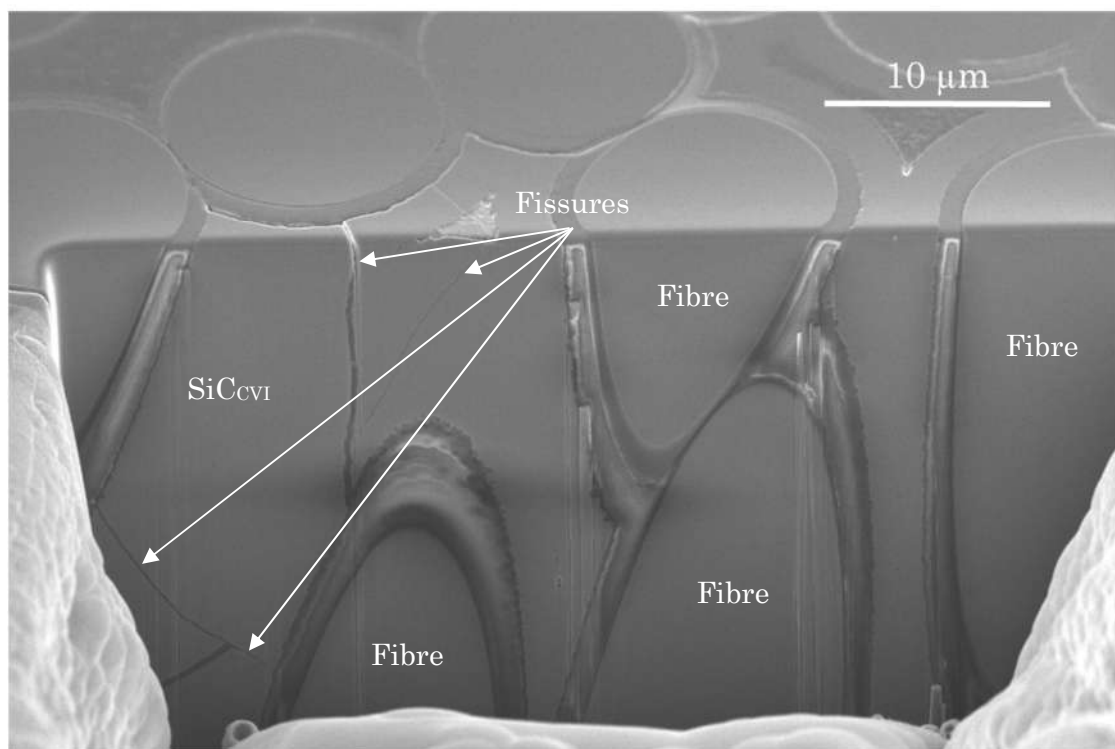
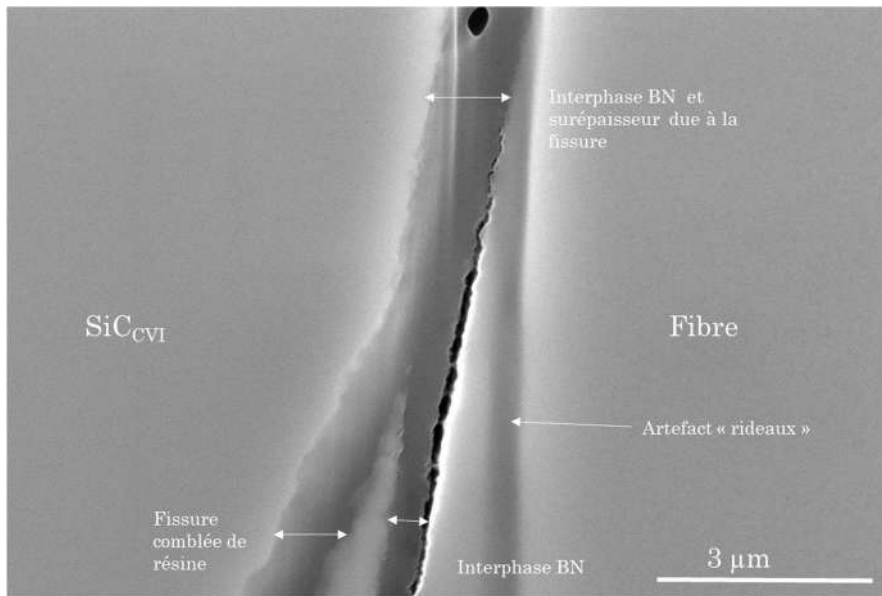


Figure V.27 Image FIB-MEB présentant le réseau de fissures et de décohésions pour une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C

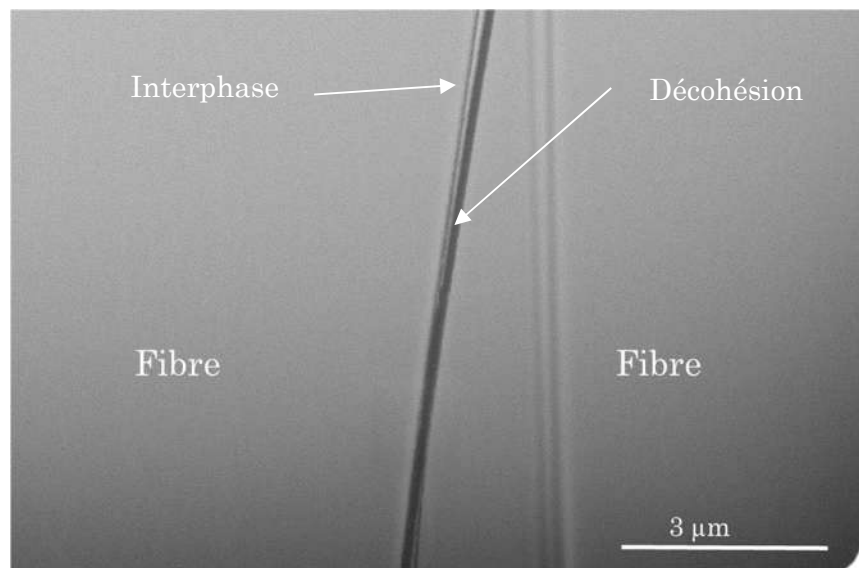
Pour une épaisseur de 200 nm, cette résine facilite une fois encore le suivi de la fissure (surépaisseur, porosités et liserés) qui autrement serait difficile à voir dans le complexe interfacial (Figure V.28). Ainsi, il a pu être observé le passage d'une décohésion entre deux

interphases juxtaposées, sans propagation de fissures dans la matrice (**Figure V.29**). La jonction entre ces deux interphases ne semble pas être poreuse.



**Figure V.28** Image FIB-MEB présentant le suivi d'une fissure dans le complexe interfacial pour une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C

**Figure V.29** Image FIB-MEB présentant la propagation d'une décohésion entre deux complexes interfaciaux pour une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C



Pour une épaisseur de 500 nm, la jonction entre deux interphases BN est remplie de microporosités emprisonnées pendant l'élaboration, rendant sensible cette zone à la propagation des fissures (**Figure V.30** (a) et (b)).

Pour les deux épaisseurs d'interphase BN1200, de nombreuses décohésions très épaisses sont observées de part et d'autre du complexe interfacial (F/BN et BN/M) (**Figure V.26**, à **Figure V.30**). De plus, à l'échelle du MEB, il n'a pas pu être clairement observé de déviation de fissure dans l'interphase BN.

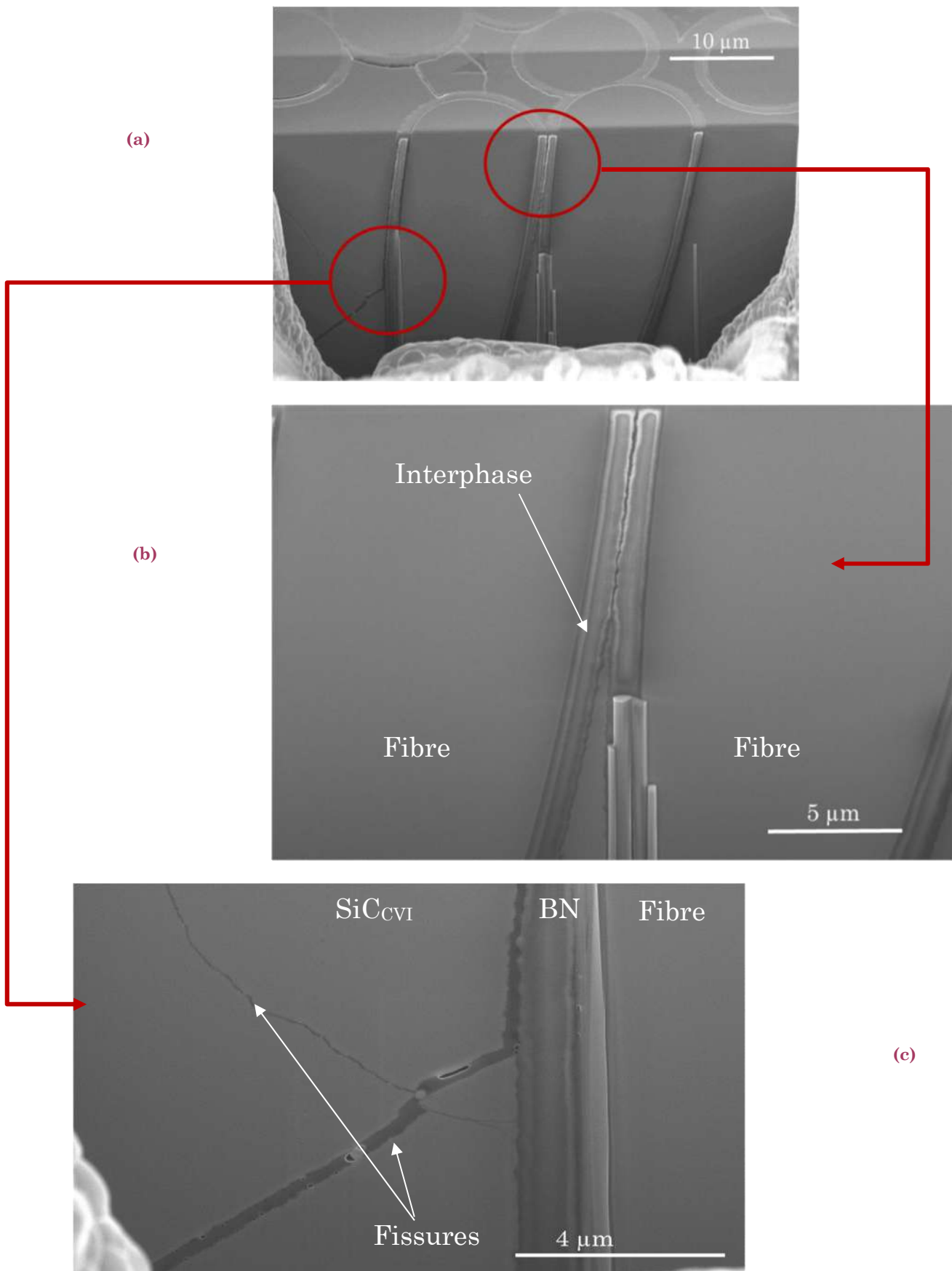


Figure V.30 Images FIB-MEB présentant le complexe interfacial fissuré dans le cas d'une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C



Les observations faites en MEB avec les interphases BN1200 confirment les observations macroscopiques réalisées en microscopie optique puisqu'une fois encore, en profondeur cette fois, les fissures principales et secondaires apparaissent très ouvertes, et ce quelle que soit l'épaisseur de l'interphase. De plus, il n'apparaît aucune différence quant aux micromécanismes de renforcement mis en jeu lors de l'endommagement : fissures principales très ouvertes, décohésions très épaisses aussi bien du côté de l'interface F/BN que BN/M prépondérantes, fissuration secondaire. La déviation dans l'interphase est, de plus, difficile à appréhender à cette échelle. Ainsi, il est intéressant d'observer les interactions entre la fissure matricielle et le complexe interfacial à l'échelle du MET (lames préparées au LCTS).

A l'échelle du MET, pour les deux épaisseurs, la fissure matricielle se propage dans l'interphase parallèlement aux plans de base du BN turbostratique, plus proche de la surface de fibre que de la matrice donc (**Figure V.31** à **Figure V.37**). La rupture est donc cohésive puisqu'il reste quelques plans de BN accrochés à la surface de la fibre. Ainsi, bien que de fines épaisseurs de BN restent accrochées à la fibre et à la matrice, aucune décohésion nette n'est observée aux interfaces avec la fibre et la matrice (**Figure V.31** à **Figure V.37**). Dans les zones où l'interphase est la plus fine pour une épaisseur visée de 200 nm ou dans les zones les plus structurées du BN pour une épaisseur visée de 500 nm, des zones amorphes et des porosités sont visibles (**Figure V.32** et **Figure V.37**). Cela pourrait être des fissures et/ou des décohésions comblées par la résine utilisée lors de la préparation des lames minces.

Les observations MET réalisées sur ces interphases BN1200 appuient bien les précédentes observations MEB puisque, une fois encore, aucune différence d'interactions fissure-complexe interfacial n'est visible pour les deux épaisseurs.

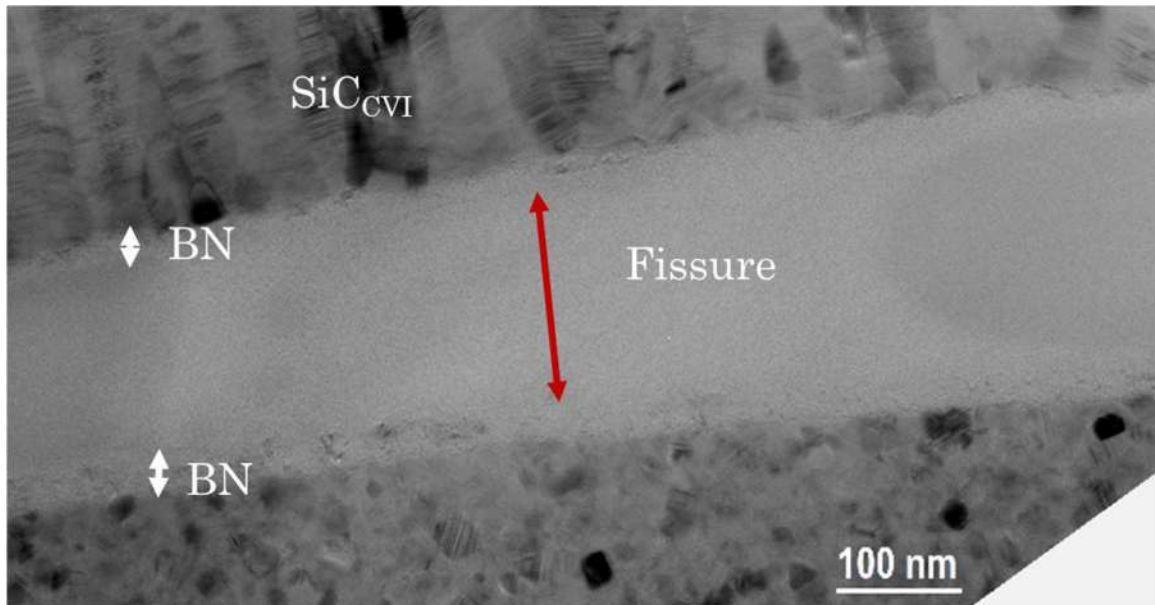


Figure V.31 Image FC d'une fissure se propageant dans l'interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C, le BN restant toujours lié à la fibre et à la matrice

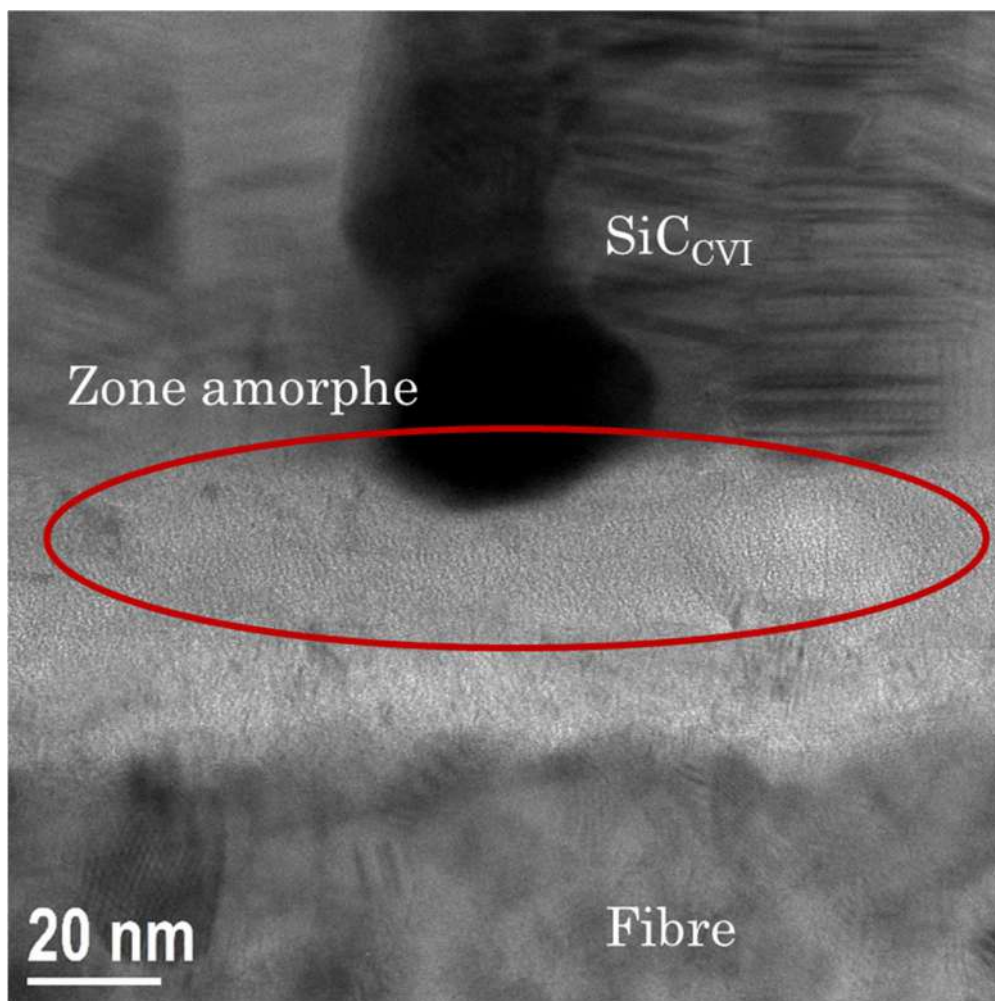


Figure V.32 Image HR d'une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C présentant une zone amorphe (possible fissuration)

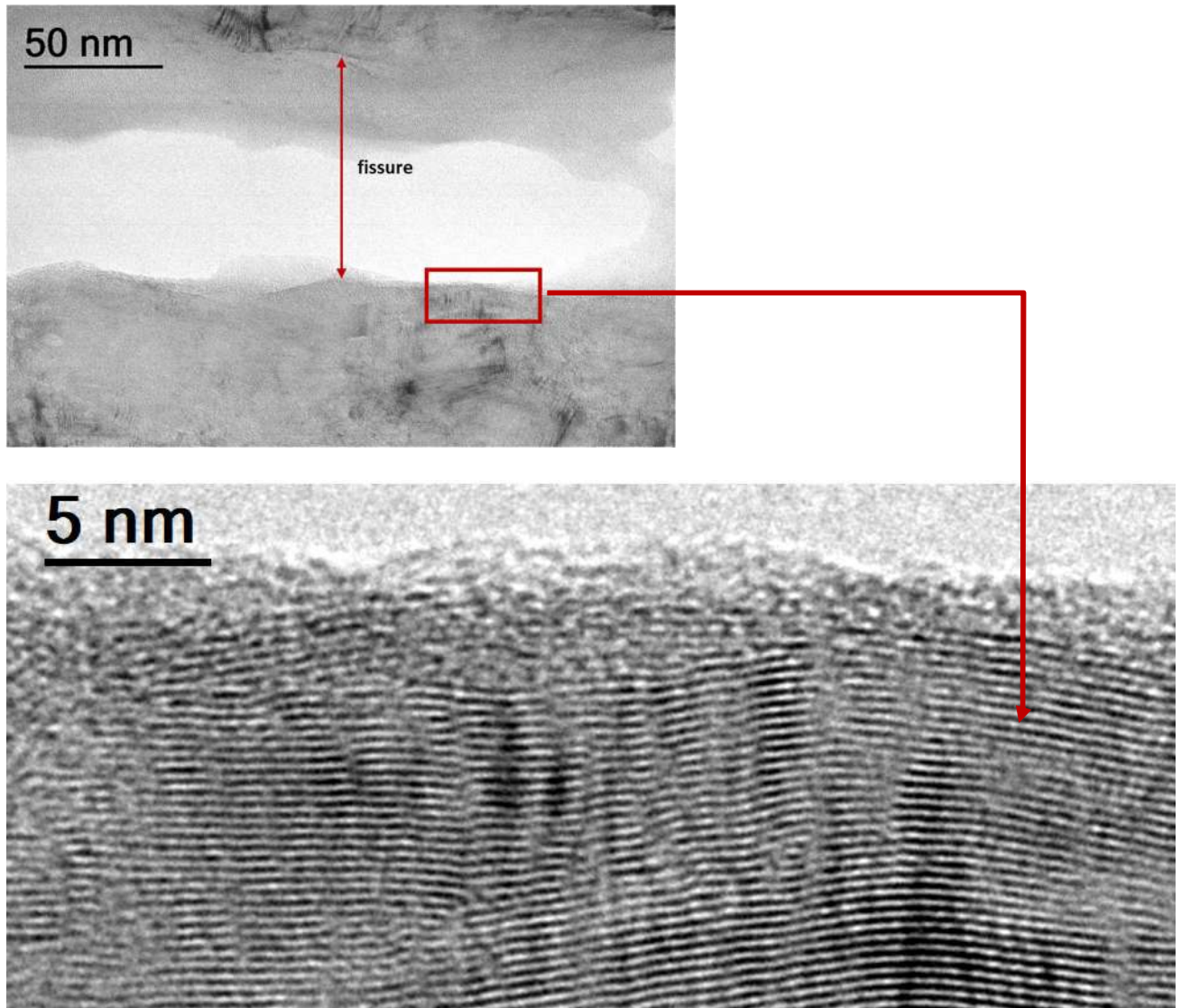


Figure V.33 Images HR montrant la fissuration de l'interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C parallèlement aux plans de base du t-BN

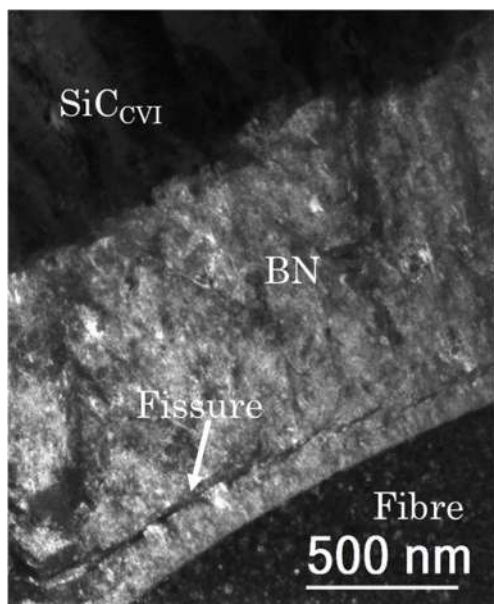


Figure V.34 Image FN du BN de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C fissuré côté fibre, sans déliaison aux interfaces avec la fibre ou la matrice.

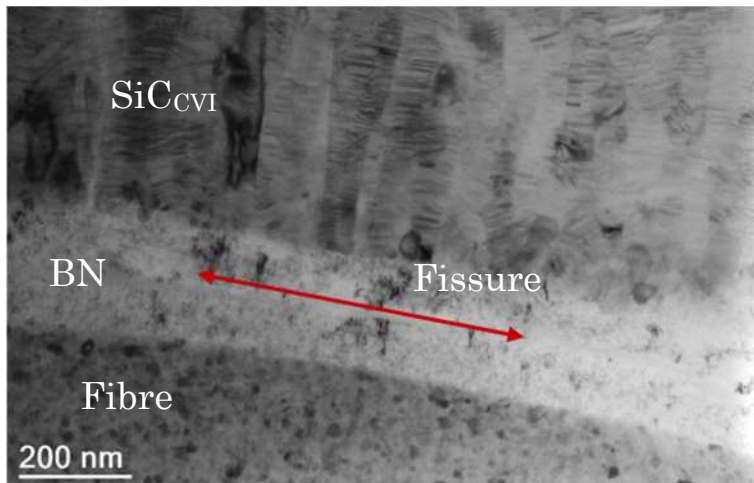


Figure V.35 Image FCC de la propagation de la fissure dans l'interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C

Figure V.36 Image FN de la propagation de la fissure dans l'interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C

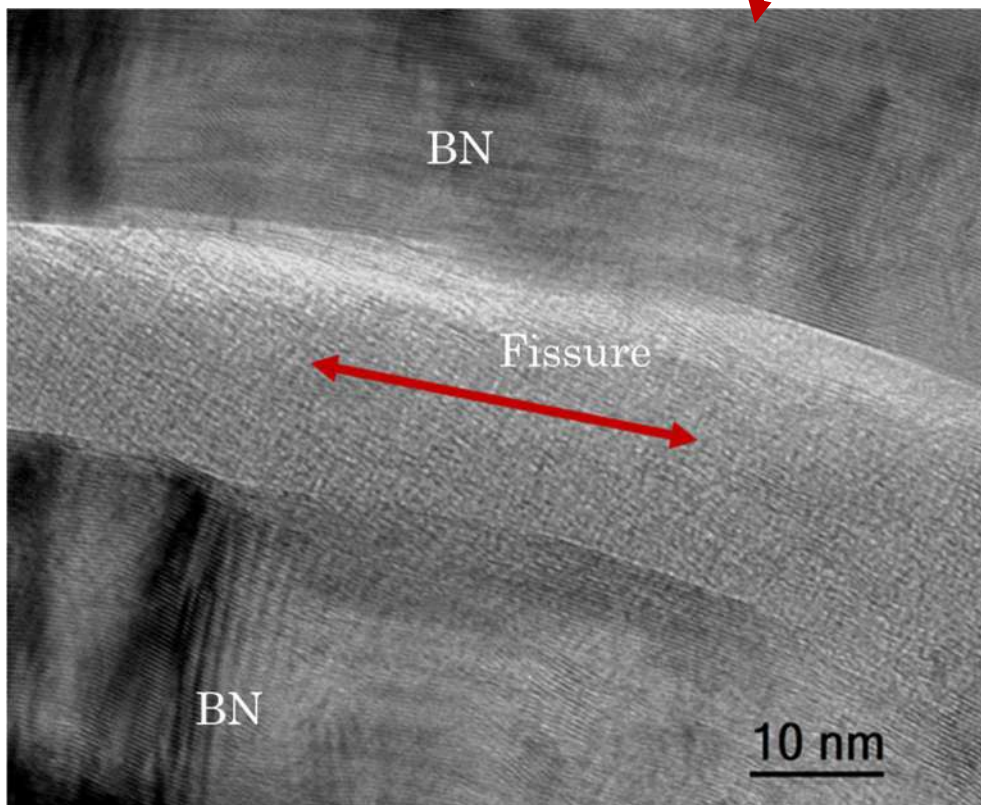
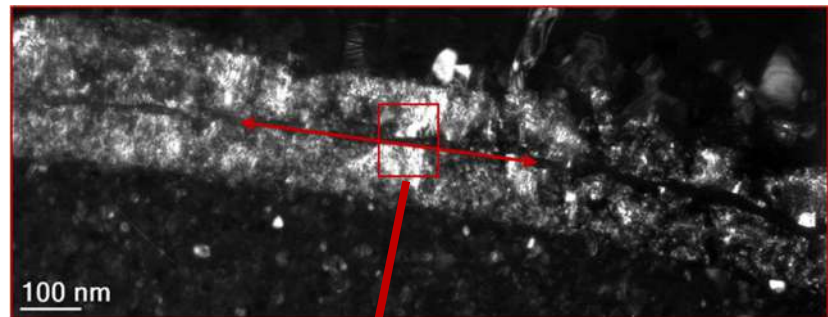


Figure V.37 Image HR de la propagation de la fissure dans l'interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C

Ainsi, avec les observations FIB-MEB et MET, il est possible de proposer des représentations schématiques (Figure V.38) permettant de résumer les interactions possibles d'un complexe interfacial élaboré avec une interphase BN1200 et d'une fissure, avec en rose le lieu et l'intensité de la propagation/déviations de la fissure dans le complexe interfacial :

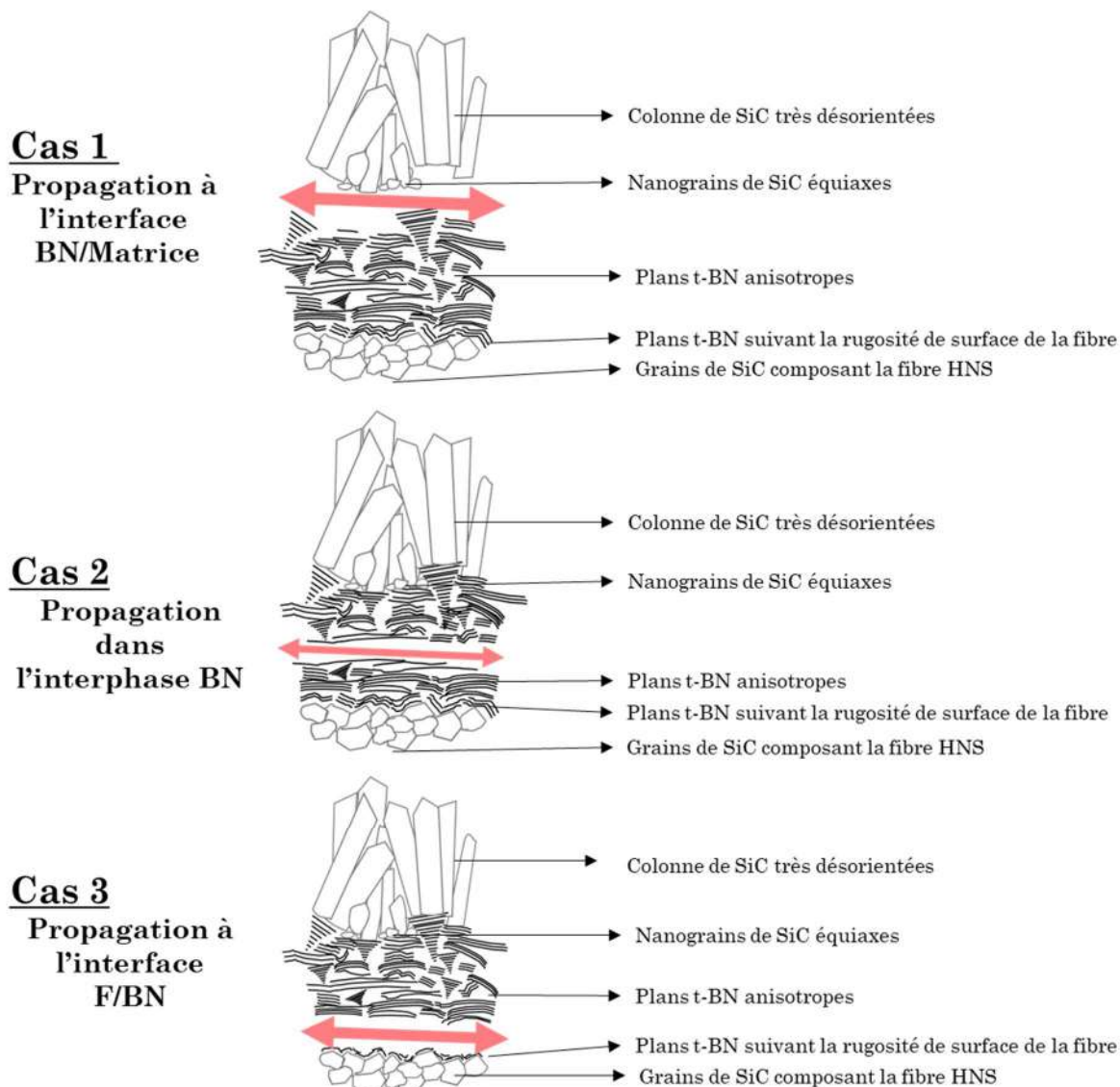


Figure V.38 Représentations schématiques de la propagation/déviations d'une fissure dans le complexe interfacial pour une interphase fortement cristallisée

### C. Interphase faiblement et fortement cristallisées à isoépaisseur

A isoépaisseur, les observations FIB-MEB confirment les premières observations obtenues par microscopie optique : que ce soit pour une épaisseur de 200 nm ou de 500 nm, les morphologies des fissures indiquent une liaison interfaciale F/M plus forte dans le cas d'une interphase faiblement cristallisée.

De plus, les micromécanismes de l'endommagement observés au FIB-MEB et MET diffèrent selon la cristallinité de l'interphase :

- BN900 : décohésions dans l'interphase au voisinage d'une des interfaces pour l'interphase de 200 nm d'épaisseur et préférentiellement au voisinage de l'interface F/BN pour l'interphase de 500 nm d'épaisseur. Les décohésions sont de plus en plus fines lorsque l'épaisseur de l'interphase augmente. De plus, des propagations en mode I et des déviations (modeI/modeII) de fissures matricielles ont pu être observées au sein de l'interphase de 500 nm d'épaisseur.
- BN1200 : très importantes décohésions et propagations de fissure au sein de l'interphase, ni vraiment proches de la fibre ni de la matrice, voire au milieu de l'interphase.

## IV. Conclusion

Dans ce chapitre les observations en microscopies optique et électronique des fissures matricielles ont mis en évidence des différences morphologiques. Celles-ci peuvent être directement mises en relation avec une intensité de liaison interfaciale F/M et valident les contraintes de cisaillement enregistrées en push-out. Un classement des intensités de liaison F/M en fonction de l'épaisseur et du degré de cristallisation des interphases peut par conséquent être établi avec en vert les observations de fissures à l'échelle macroscopiques, en bleu les observations à l'échelle mésoscopiques et en violet les observations à l'échelle microscopiques (**Figure V.39**).

Ainsi, il apparaît que les observations aux différentes échelles concordent non seulement entre elles, mais aussi avec les comportements mécaniques micro et macroscopiques. L'épaisseur et le degré de cristallisation d'une interphase BN influent donc sur le comportement mécanique macroscopique au travers de l'intensité de la liaison F/M dans un premier temps puis des micromécanismes de renforcement mis en jeu dans un second temps. Les micromécanismes principalement rencontrés dans les CMC élaborés dans cette thèse sont des fissures principales plus ou moins ouvertes, des fissurations secondaires, des décohésions plus ou moins épaisses aux différentes interfaces F/BN et/ou BN/M, et du cisaillement au travers de l'interphase. Cependant, en fonction de la qualité de la liaison interfaciale F/M, ils varient en nombre et en intensité

Il est donc dorénavant possible de proposer des scénarios d'endommagement en fonction de l'épaisseur et du degré de cristallinité des interphases BN. Cela sera fait dans la conclusion générale.

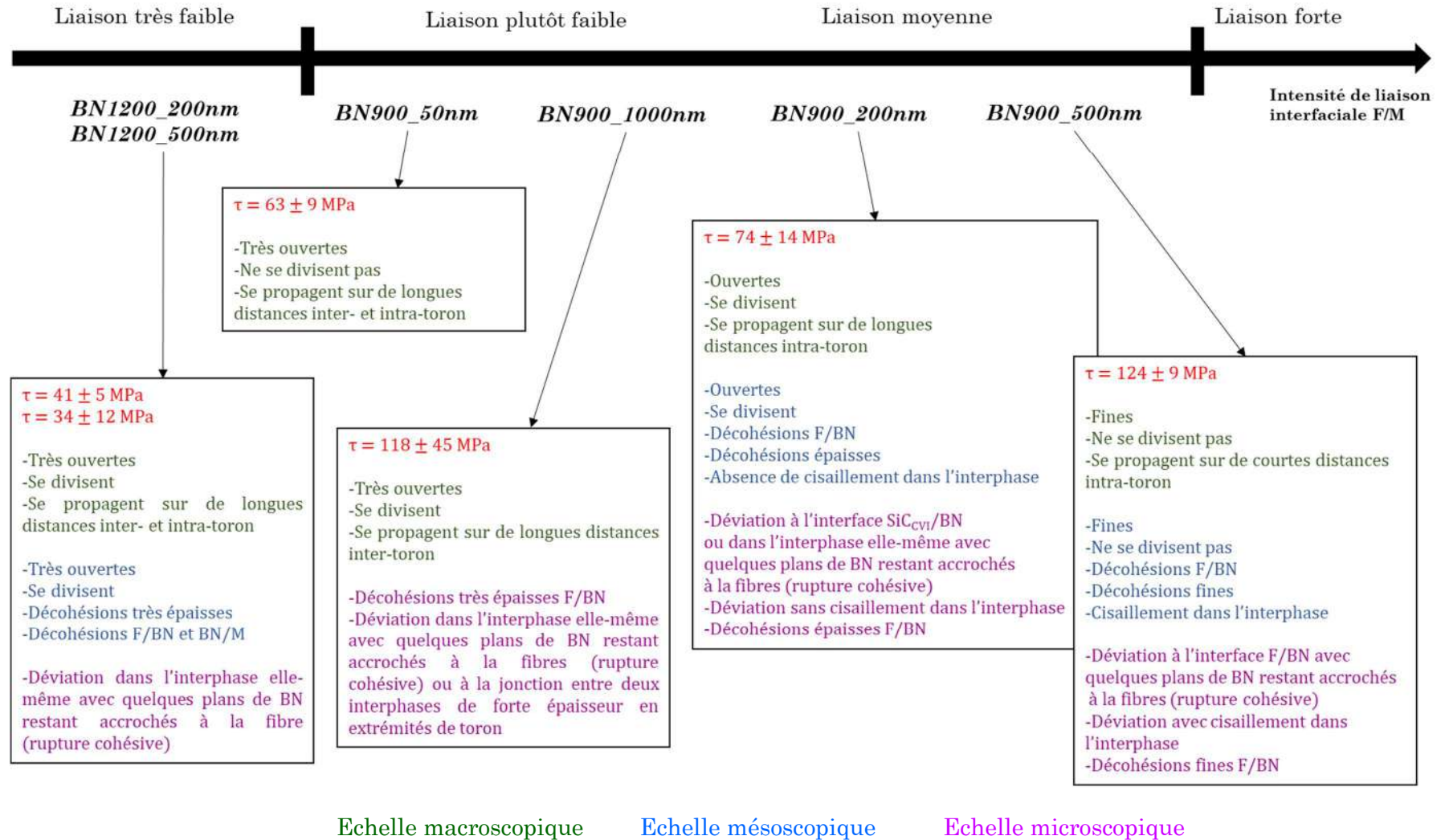


Figure V.39 Schéma récapitulatif des différents micromécanismes de renforcement rencontrés dans les monotrates  $\text{SiC}/\text{BN}/\text{SiC}-\text{Si}$  en fonction des intensités de liaisons interfaciale F/M



## Conclusion Générale

Le sujet de cette thèse porte sur l'étude de l'influence de deux facteurs que sont la cristallinité d'une part et l'épaisseur d'autre part d'une interphase BN sur les propriétés mécaniques macroscopiques d'un composite à matrice céramique de type SiC<sub>f</sub>/BN/SiC-Si.

Le premier chapitre a été dédié à la description de l'état de l'art des CMC. Il a notamment permis une meilleure compréhension du rôle de l'interphase, et plus largement du complexe interfacial, dans le comportement mécanique macroscopique d'un CMC. Deux informations de premières importances ont été extraites de cette synthèse bibliographique.

D'abord, il est apparu qu'un CMC tolère l'endommagement macroscopique au travers de micromécanismes de fissuration qui consomment plus ou moins d'énergie au passage d'une fissure. Il s'agit notamment de rupture de la matrice, de décohésion en fond de fissure puis déviation de cette fissure, de décohésion le long de la fissure, de glissement et frottement entre la fibre et la matrice, de rupture progressive des fibres et d'extraction des fibres.

Par ailleurs, les micromécanismes de décohésion et de glissement sont particulièrement importants puisqu'ils provoquent la déviation de la fissure avec localement des ruptures en mode II i.e. en cisaillement. La ténacité macroscopique finale du CMC est ainsi contrôlée par la résistance au glissement (soit la contrainte de cisaillement interfacial). Cette résistance dépendant essentiellement des défauts dans les fibres et de la qualité mécanique et chimique des interfaces, différents comportements mécaniques macroscopiques apparaissent selon les différentes valeurs de contraintes de cisaillement interfacial. On parle de qualité de liaison interfaciale F/M. En effet, en fonction de l'intensité de cette liaison, et donc des valeurs de contraintes de cisaillement interfacial, certains micromécanismes de fissuration s'activent progressivement lors du passage d'une fissure matricielle au niveau du complexe interfacial. Pour cela, l'intensité de la liaison interfacial F/M ne doit être ni trop forte, ni trop faible. Or, selon les multiples travaux cités, le contrôle de l'intensité de cette liaison interfaciale F/M, et par conséquent des propriétés mécaniques d'un matériau composite SiC<sub>f</sub>/BN/SiC-Si, est néanmoins un point sensible puisqu'il existe une corrélation étroite entre de nombreux paramètres physico-chimiques du complexe interfacial (cristallinité et épaisseur de l'interphase, état de surface de la fibre, composition chimique de la fibre, contraintes résiduelles, etc.). Par conséquent, en fonction de l'application finale du matériau, améliorer la ténacité d'un CMC ne passe pas uniquement par une sélection appropriée des fibres et de la matrice, mais passe également par une fine optimisation des caractéristiques physico-chimiques (rugosité de surface, présence d'une couche de silice ou de carbone, etc.) et microstructurales du complexe interfacial.

Ensuite, la synthèse bibliographique a également mis en lumière la complexité du choix du test mécanique et du matériau modèle à utiliser pour caractériser au mieux l'influence de la cristallinité et de l'épaisseur de l'interphase sur le comportement mécanique macroscopique du CMC.

Suite à ce constat, une méthodologie poussée a été proposée dans le second chapitre afin de valider le matériau modèle et les essais mécaniques les plus adéquats en fonction des caractéristiques mécaniques recherchées.

Concernant le matériau modèle, le choix s'est finalement porté sur la monostrate. En effet, contrairement à la multistrate également envisagée et aux autres micro- et minicomposites précédemment employés en laboratoire, la monostrate regroupe de nombreux avantages dont une infiltration assez homogène aussi bien aux basses qu'aux hautes températures permettant donc aussi bien l'étude de la cristallinité que de l'épaisseur à l'échelle d'un laboratoire durant le temps impartit pour une thèse.

D'un point de vue mécanique, la bibliographie réalisée au premier chapitre a montré qu'une sollicitation en cisaillement est préférable pour solliciter au mieux le complexe interfacial et donc exacerber les différentes nuances de cristallinité et d'épaisseur. En effet, une sollicitation en cisaillement traduit davantage les transferts de charge et la déviation des fissures (mode II) qu'une sollicitation en traction. Pour cela, deux approches sont possibles : une vision macroscopique et microscopique des essais mécaniques. Cependant, le matériau modèle monostrate présente plusieurs inconvénients (dimensions, courbure, légèreté, finesse des éprouvettes) pouvant être la cause de non-validité et de dispersion des résultats des essais mécaniques. Ainsi, parmi la panoplie des essais mécaniques répondant à notre problématique initiale, diverses méthodes plus ou moins adaptées au matériau modèle monostrate ont été identifiées et ensuite ajustées.

Les résultats de la campagne de mise au point des essais mécaniques identifiés ont permis de définir une stratégie expérimentale permettant de caractériser à la fois le comportement mécanique macroscopique en traction dans l'axe du renfort fibreux et en cisaillement plan, mais aussi le comportement microscopique, notamment l'intensité de la liaison interfaciale F/M ainsi que d'autres facteurs indirects comme l'intensité des contraintes résiduelles, à l'aide d'essai de push-out.

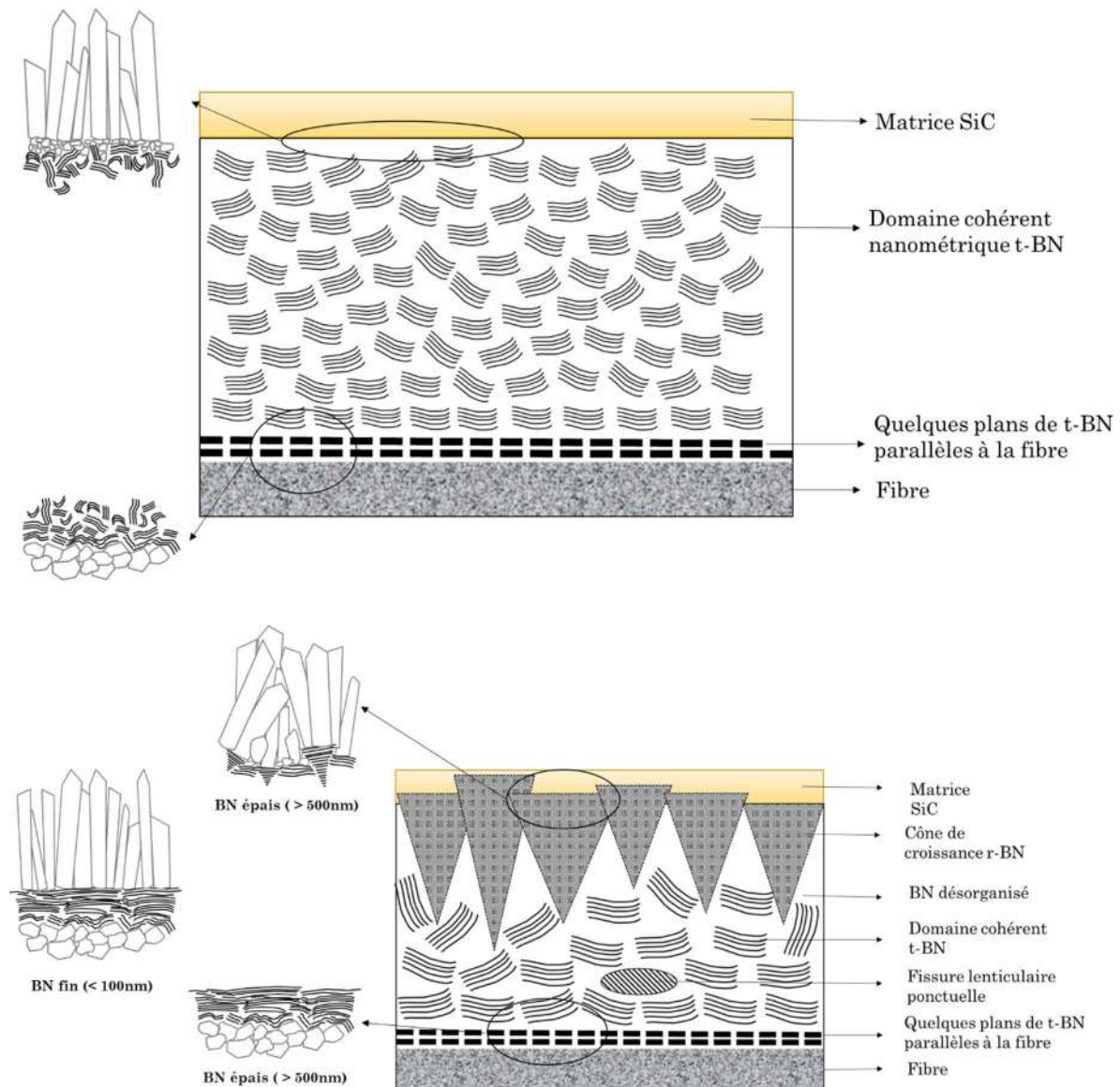
Une fois la stratégie expérimentale définie, les matériaux CMC, et notamment les nuances d'interphases BN, ont dû être caractérisés finement. Pour cela, trois techniques de microscopie (optique, électronique à balayage et en transmission) ont été utilisées.

Une première étape a été de s'assurer que les monostrates sont bien similaires en termes de sections et de taux volumiques de constituants. En effet, cela permet de s'assurer que les différences de comportement mécanique macroscopiques potentiellement observées sont bien imputables aux caractéristiques propres de l'interphase BN et non à d'autres différences de matériaux.

Ensuite, l'étude bibliographique ayant montré l'importance de la surface d'accroche chimique et physique de la fibre (elle ne doit contenir ni carbone libre, ni silice, ni être trop rugueuse), une caractérisation poussée de la surface des fibres HNS des monostrates a été menée : tous ces points négatifs ayant été éliminés, c'est bien l'influence de l'épaisseur et de la cristallinité de l'interphase BN qui sont testées au travers des essais mécaniques.

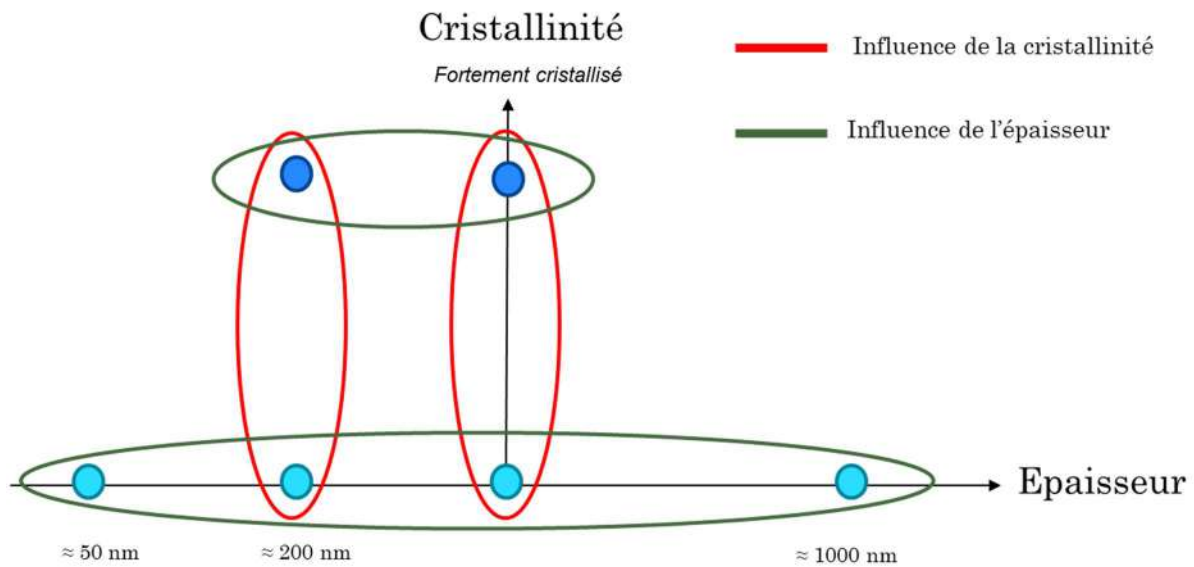
Une fois ces deux conditions préalables vérifiées, la caractérisation de l'interphase, et plus précisément de la cristallinité et de l'épaisseur, a été faite. Dans un premier temps, d'un point de vue cristallinité, les deux nuances d'interphase BN respectivement élaborées à 900 (BN900) et 1200°C (BN1200) sont bien différentes puisque l'une peut être qualifiée de faiblement cristallisée (BN900) et l'autre de fortement cristallisée (BN1200). Les schémas

représentatifs de l'organisation microstructurale de ces interphases sont présentés ci-après :



Dans un second temps, les épaisseurs ont été mesurées : quatre niveaux pour l'interphase faiblement cristallisée (50 nm, 200 nm, 500 nm, 1000 nm) et deux niveaux pour l'interphase fortement cristallisée (200 nm, 500 nm). Cependant, ces épaisseurs ne sont pas totalement homogènes dans l'épaisseur et la longueur de la monostrate puisque les conditions d'élaborations engendrent de légers gradients d'épaisseur intra-torons et inter-torons.

La matrice d'essais s'articule donc autour d'un point central qui est l'interphase faiblement cristallisée d'épaisseur 500 nm :



Le Chapitre IV a ensuite montré des différences de comportements mécaniques macroscopiques en fonction de l'épaisseur et de la cristallinité d'une interphase de type BN. Les essais de push-out exposés dans ce chapitre ont également mis en évidence une influence de ces paramètres sur le comportement mécanique microscopique puisque l'intensité de la liaison interfaciale F/M évolue aussi.

Le Chapitre V a, quant à lui, mis en lumière une différence de morphologie de fissure et de leur propagation au sein du CMC en fonction de l'épaisseur et de la cristallinité d'une interphase de type BN. Les micromécanismes de renforcement prenant part lors de l'endommagement varient aussi.

Ainsi, il est maintenant possible de proposer divers scénarios d'endommagement pour chaque configuration d'interphase BN. La figure suivante résume les principaux résultats de la thèse.

Relation microstructure et épaisseur d'une interphase de type BN et ses propriétés mécaniques  
Conclusion Générale

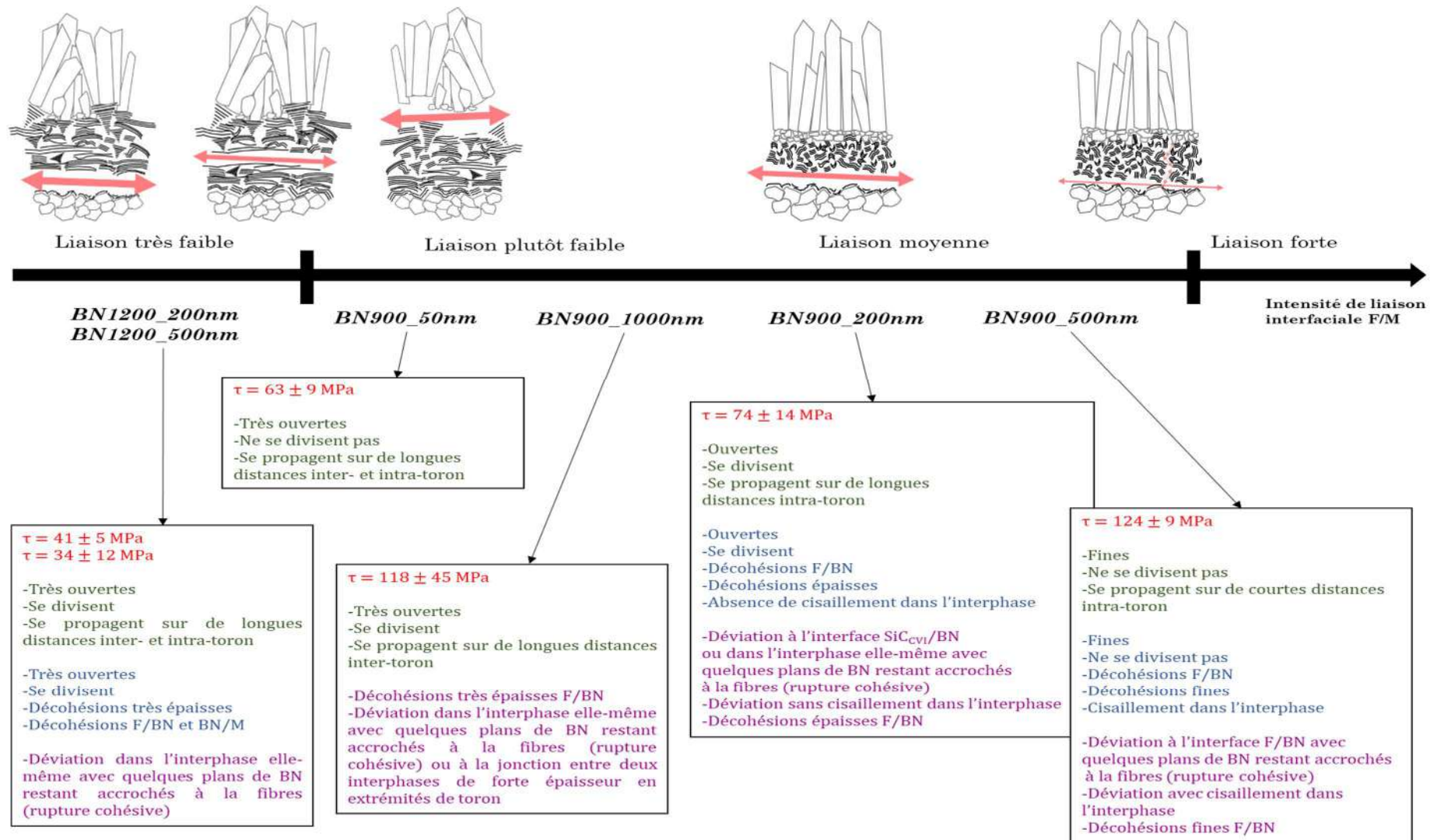


Schéma récapitulatif des différents micromécanismes de renforcement rencontrés dans les CMC, des déviations de fissures dans le complexe interfacial et des intensités de liaison interfaciale F/M (échelles macroscopique en vert, mésoscopique en bleu et microscopique en violet)

D'une part, le BN900 est homogène en termes de microstructure, et ce pour toutes les épaisseurs d'interphase testées. Cette basse température d'élaboration d'interphase induit également une bonne infiltrabilité des gaz. Néanmoins, de légers gradients d'épaisseurs sont observables. Ils sont habituels dans les CMC industriels et sont dus à la présence d'un outillage en carbone autour de la préforme lors de la phase de dépôt de l'interphase, ainsi qu'à un léger écrasement de celle-ci. L'interphase d'épaisseur 1000 nm présente une spécificité de plus puisque le gradient d'épaisseur entre le milieu et l'extrémité d'un toron est accentué. Cela est dû encore une fois à l'élaboration : à partir d'un certain moment du cycle de dépôt, les interphases déposées sur les fibres situées en extrémités de toron se rejoignent et forment une barrière qui diminue fortement l'infiltrabilité des gaz dans la préforme fibreuse. Ainsi, les fibres en extérieur de préforme sont plus enrobées de BN que les fibres en intérieur de préforme.

D'autre part, le BN1200 est hétérogène en ce qui concerne la microstructure. L'hétérogénéité s'accroît avec l'épaisseur de l'interphase. De plus, la haute température d'élaboration et la présence d'outillage induisent une moins bonne infiltrabilité des gaz par rapport à une interphase BN900. Ainsi, pour un temps de dépôt assez long, i.e. pour une épaisseur de 500 nm d'interphase par exemple, bien que toutes les fibres soient recouvertes, un léger gradient de BN est observable entre l'intérieur et l'extérieur d'un toron. A plus faible épaisseur, 200 nm par exemple, ce léger gradient se transforme en une absence ponctuelle d'interphase BN sur les fibres en cœur de toron. Ces gradients sont inhérents aux conditions d'élaborations et ne peuvent pas être atténués.

### ***Interphase faiblement cristallisée***

D'abord, les évolutions de modules initiaux d'élasticité et de cisaillement plan, les morphologies des fissures et les contraintes de cisaillement mesurées en push-out traduisent un renforcement de l'intensité de la liaison interfaciale F/M entre 50 et 500 nm d'épaisseur. Celui-ci diminue ensuite légèrement entre 500 et 1000 nm.

Les essais de push-out donnent également accès par mesure indirecte au coefficient de friction  $\mu$  qui traduit l'accroche mécanique du complexe interfacial. Ceux-ci avoisinent 0,3 pour les quatre épaisseurs BN900 testées. Cette valeur intermédiaire s'explique par les légères rugosités présentes aux interfaces F/BN et BN/M. En effet, dans le cas de la première interface, les grains de SiC créent une petite rugosité de 20 nm environ, tandis qu'à la seconde interface, la désorganisation microstructurale de l'interphase BN900 induite également une petite rugosité de 20 nm environ. Le complexe interfacial n'est donc pas totalement lisse et entraîne une légère accroche mécanique.

Ensuite, ces mêmes essais micromécaniques de push-out déterminent les énergies de propagation de fissure  $G_i$ . Elles traduisent la facilité d'une fissure à se propager dans le matériau en consommant de l'énergie : plus l'énergie est importante, plus la progression de la fissure est ralentie par des micromécanismes de renforcement internes.

- 50 nm d'épaisseur : liaison interfaciale F/M plutôt faible

Pour cette faible épaisseur, l'énergie de propagation de fissure  $G_i$  est très faible ( $G_i = 9 \pm 8 \text{ J.m}^{-2}$ ). Cela signifie qu'une fissure matricielle ne consomme pas beaucoup d'énergie en se propageant au sein du complexe interfacial : il y a peu de micromécanismes de renforcement à l'œuvre (faible intensité) au passage de cette fissure. D'ailleurs, la morphologie des fissures matricielles sur les observations macroscopiques 2D de sections transverses, i.e. très ouvertes, ne se divisant pas et parcourant de longues distances en inter- et intra-toron, confortent cette analyse. Des suivis de fissures et analyses MET relèveraient sans doute des décohésions F/BN très épaisses. Ainsi, à l'approche d'une fissure, le complexe « perd en cohésion » et « s'émiette » en partie. Ce type de comportement facilite la propagation de la fissure matricielle et avance la ruine du matériau. En effet, les essais mécaniques macroscopiques de cisaillement plan montrent que, dans la partie endommageable, les déformations angulaires à rupture pour un CMC à interphase BN900 d'épaisseur 50 nm sont faibles ( $\approx 0,13\%$ ). Cette valeur signifie que la rupture du matériau est précoce, le matériau n'a pas eu le temps de réellement s'endommager. Cela est dû à la faible épaisseur. Sans gradient d'épaisseur, mais avec de faibles épaisseurs d'interphases BN, les contraintes à ruptures, quant à elles, sont faibles ( $\approx 86 \text{ MPa}$ ) : la faible épaisseur d'interphase BN entraîne un moins bon report de la charge entre les fibres et la matrice.

➤ 200 nm d'épaisseur : liaison interfaciale F/M entre plutôt faible et moyenne

Pour cette épaisseur, malgré une légère augmentation, l'énergie de propagation de fissure  $G_i$  reste faible ( $G_i = 14 \pm 4 \text{ J.m}^{-2}$ ) : une fissure matricielle consomme un peu plus d'énergie en se propageant au sein du complexe interfacial. Cela indique des micromécanismes de renforcement différents ou plus intenses au passage de cette fissure. Encore une fois, la morphologie des fissures matricielles sur les observations macroscopiques 2D de sections transverses, appuient ces résultats puisqu'elles apparaissent cette fois comme étant ouvertes, se divisant et parcourant de longues distances en intra-toron. Le suivi de fissure FIB-MEB et les observations MET étoffent le scénario d'endommagement en apportant d'autres informations quant à la réaction du complexe interfacial au passage d'une fissure matricielle : la fissure engendre des décohésions F/BN épaisses, mais ne cisaille pas l'interphase (de la matrice vers la fibre ou inversement). De plus, les déviations des fissures semblent plus anarchiques puisque celles-ci se font à l'interface BN/SiC<sub>CVI</sub> ou dans l'interphase elle-même avec quelques plans de BN restant accrochés à la surface de la fibre (rupture cohésive). Ainsi, à l'approche d'une fissure matricielle, le complexe interfacial « garde » sa cohésion, mais « s'émiette » tout de même en partie. Comparativement à l'interphase de 50 nm d'épaisseur, ce type de comportement i.e. un affinement des fissures principales et sans doute des décohésions aussi, ralentit la propagation d'une fissure. Néanmoins, la déviation plus ou moins anarchique de celle-ci au sein du complexe ne permet pas d'obtenir des propriétés mécaniques optimales pour le CMC. En effet, les essais mécaniques macroscopiques de cisaillement plan montrent que, dans la partie endommageable, les déformations angulaires à rupture pour un CMC à interphase BN900 d'épaisseur 200 nm augmentent ( $\approx 0,32\%$ ). Sans gradient d'épaisseur et avec de plus importantes épaisseurs d'interphases BN, les contraintes à ruptures augmentent également ( $\approx 145 \text{ MPa}$ ) : une épaisseur de 200 nm d'interphase BN entraîne un meilleur report de la charge entre les fibres et la matrice.

➤ 500 nm d'épaisseur : liaison interfaciale F/M moyenne

Avec une épaisseur de 500 nm d'interphase BN, l'énergie de propagation de fissure augmente encore ( $G_i = 28 \pm 7 \text{ J.m}^{-2}$ ) : comparativement aux deux cas précédents, une fissure matricielle consomme encore plus d'énergie en se propageant au sein du complexe interfacial. Encore une fois, les micromécanismes de renforcement sont soit différents soit plus intenses au passage de cette fissure. La morphologie des fissures matricielles sur les observations macroscopiques 2D de sections transverses corrobore cette affirmation puisque, cette fois, la fissure est fine, ne se divisant pas et se propage sur de courtes distances en intra-toron. D'autres informations, apportées par le suivi de fissure FIB-MEB et les observations MET complètent le scénario d'endommagement : la fissure engendre des décohésions F/BN fines. Les déviations de fissures, quant à elles, sont répétitives avec un cisaillement de l'interphase de la matrice vers la fibre (ou inversement) et une déviation à l'interface F/BN laissant quelques plans de BN restant accrochés à la surface de la fibre (rupture cohésive). Ainsi, à l'approche d'une fissure matricielle, le complexe interfacial « garde » bien sa cohésion et ne « s'émiette » pas. Comparativement à l'interphase de 200 nm d'épaisseur, cet affinement des fissures principales et des décohésions couplé à une déviation « organisée » de la fissure au travers de l'interphase BN ralentit grandement la propagation d'une fissure et permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques pour un CMC. En effet, les essais mécaniques macroscopiques de cisaillement plan montrent que, dans la partie endommageable, les déformations angulaires à rupture pour un CMC à interphase BN900 d'épaisseur 500 nm augmentent ( $\approx 0,50\%$ ). Sans gradient d'épaisseur, mais avec de fortes épaisseurs d'interphases BN, les contraintes à ruptures stagnent ( $\approx 123 \text{ MPa}$ ) : une épaisseur de 500 nm d'interphase BN n'améliore pas le report de la charge entre les fibres et la matrice.

➤ 1000 nm d'épaisseur : liaison interfaciale F/M moyenne

Pour cette très forte épaisseur d'interphase, l'énergie de propagation de fissure  $G_i$  diminue tout en restant relativement élevée ( $G_i = 17 \pm 10 \text{ J.m}^{-2}$ ). En se propageant dans le complexe interfacial, une fissure matricielle consomme de l'énergie, mais les micromécanismes de renforcement sont moins à l'œuvre et/ou présents au passage de cette fissure.

Pour une fois, la morphologie des fissures matricielles sur les observations macroscopiques 2D de sections transverses, i.e. très ouvertes, se divisant et parcourant de longues distances en inter-toron contredit la valeur de contrainte de cisaillement mesurée par essai de push-out. Ainsi, l'interphase à 1000 nm d'épaisseur interpelle puisque, malgré une qualité de liaison moyenne ( $\tau \approx 120 \text{ MPa}$ ) selon les essais de push-out, les morphologies de fissures indiquent une liaison interfaciale F/M plutôt faible.

Cette contradiction de résultats peut sans doute être attribuée au gradient d'épaisseur entre le milieu d'un toron et son extrémité. Ce gradient induit deux types de comportements mécaniques différents extrêmes au sein d'un même matériau CMC : les fibres à l'intérieur du toron, i.e. correctement enrobées de BN, remplissent leur rôle convenablement, mais les fibres situées en extrémité de toron, surenrobées de BN deviennent un lieu préférentiel à la propagation des fissures. Cette hypothèse est fondée sur les observations de fissures en microscopie optique sur les sections transverses 2D à



la jonction de deux interphases BN de forte épaisseur en extrémités de torons ainsi que sur les observations MET. En effet, elles mettent en évidence la présence de décohésions à l'interface F/BN très épaisses (micromécanismes de renforcement du CMC) quelques plans de BN restant accrochés à la surface de la fibre (rupture cohésive), mais aussi une fissure se propageant dans l'interphase à la jonction entre deux fibres. Par conséquent malgré une intensité de liaison interfaciale F/M moyenne, une fissure matricielle se propagera dans un toron là où elle consomme le moins d'énergie i.e. en extrémités de toron où les fibres sont fortement recouvertes d'interphase BN. Cela explique également les morphologies de fissures observées. Ce type de comportement ralentit et accélère tout à la fois la propagation des fissures, aboutissant à une énergie de propagation de fissure intermédiaire. Néanmoins, il dégrade les propriétés mécaniques pour un CMC. En effet, les essais mécaniques macroscopiques de cisaillement plan montrent que, dans la partie endommageable, les déformations angulaires à rupture pour un CMC à interphase BN900 d'épaisseur 1000 nm diminuent ( $\approx 0,37\%$ ). Avec ce gradient d'épaisseur, les contraintes à ruptures chutent fortement ( $\approx 89$  MPa) : une épaisseur de 1000 nm d'interphase BN dégrade donc le report de la charge entre les fibres et la matrice.

Pour conclure cette partie, pour une interphase de BN faiblement cristallisée déposée sur fibre HNS, il existe bien une épaisseur d'interphase optimale de 500 nm qui induit un meilleur comportement mécanique macroscopique. Cela correspond à une qualité de liaison moyenne d'environ 100 MPa. Cette valeur de contrainte de cisaillement optimise les micromécanismes de renforcement qui ralentissent la propagation d'une fissure. Plus précisément, ils consistent en des décohésions fines et des déviations des fissures au travers de l'interphase.

### **Interphase fortement cristallisée**

Pour une interphase fortement cristallisée, les évolutions de modules initiaux d'élasticité et de cisaillement plan, les morphologies des fissures et les contraintes de cisaillement mesurées en push-out traduisent des intensités de liaison interfaciale F/M identiques et très faibles pour les deux épaisseurs d'interphase.

Les coefficients de frictions  $\mu$  obtenus par mesure indirecte avoisinent respectivement 0,21 pour une épaisseur de 200 nm et 0,13 pour une épaisseur de 500 nm. Ces valeurs, plus faibles que celles obtenues pour une interphase faiblement cristallisée, traduisent une rugosité du complexe interfaciale F/M plus importante. Ainsi, l'accroche mécanique au sein du complexe interfacial peut être rapprochée des observations MET exposées au Chapitre III. En effet, ces observations locales ont montré que, pour un BN1200, les interfaces BN/M sont plus ou moins rugueuses en fonction de l'épaisseur de l'interphase : l'interface BN/M est d'autant plus perturbée que l'interphase BN est structuralement hétérogène, i.e. que des cônes de croissance de r-BN sont développés en fin de dépôt : une interphase fine (200 nm) sera donc plus lisse qu'une interphase épaisse (500 nm). La rugosité de l'interface F/BN étant identique dans les deux cas (environ 20 nm), l'évolution des coefficients de friction est cohérente.

Ensuite, ces mêmes essais micromécaniques de push-out déterminent les énergies de propagation de fissure  $G_i$ . Elles traduisent la facilité d'une fissure à se propager dans le

matériau en consommant de l'énergie : plus l'énergie est importante, plus la progression de la fissure est ralentie par des micromécanismes de renforcement internes.

Pour les deux épaisseurs testées, la liaison interfaciale F/M est qualifiée de très faible. Comme attendu, les énergies de propagation de fissure  $G_i$  sont très faibles ( $G_i = 10 \pm 5 \text{ J.m}^{-2}$  pour une épaisseur de 200 nm et  $G_i = 7 \pm 5 \text{ J.m}^{-2}$  pour une épaisseur de 500 nm). Cela signifie qu'une fissure matricielle ne consomme pas beaucoup d'énergie en se propageant au sein du complexe interfacial : il y a peu de micromécanismes de renforcement à l'œuvre et/ou de faible intensité au passage de cette fissure. D'ailleurs, la morphologie des fissures matricielles sur les observations macroscopiques 2D de sections transverses, i.e. très ouvertes, se divisant et parcourant de longues distances en inter- et intra-toron, confortent cette analyse. Les suivis de fissures et analyses MET relèvent des décohésions F/BN et aussi BN/M très épaisses ainsi qu'une déviation dans l'interphase elle-même avec quelques plans de BN restant accrochés à la surface de la fibre (rupture cohésive). Ainsi, à l'approche d'une fissure, le complexe « perd en cohésion » et « s'émiette ». Ce type de comportement facilite grandement la propagation de la fissure matricielle et avance la ruine du matériau. En effet, les essais mécaniques macroscopiques de cisaillement plan montrent que, dans la partie endommageable, les déformations angulaires à rupture pour un CMC à interphase BN1200 d'épaisseur 200 nm et sont faibles ( $\approx 0,30\%$ ). Les contraintes à ruptures, quant à elles, diffèrent pour les deux épaisseurs d'interphase :

- Pour une épaisseur de 500 nm, le temps de dépôt long pallie en partie les problèmes d'infiltrabilité de la haute température : les gaz ont le temps d'infiltrer convenablement les torons, même les plus écrasés. Ainsi, toutes les fibres sont recouvertes d'interphase BN. Cela se caractérise par un bon report de charge entre les fibres et la matrice lors du chargement et donc, macroscopiquement sur les essais de cisaillement plan, par des contraintes à rupture importantes ( $\approx 120 \text{ MPa}$ ).
- Pour une épaisseur de 200 nm, la haute température et le temps de dépôt court peuvent entraîner, dans les torons les plus écrasés, une absence ponctuelle de dépôt d'interphase. Cela se caractérise par un mauvais report de charge entre les fibres et la matrice et donc, macroscopiquement sur les essais de cisaillement plan, des contraintes à rupture plus faibles ( $\approx 85 \text{ MPa}$ ).

Pour conclure, pour une interphase fortement cristallisée, il n'existe pas d'épaisseur d'interphase optimale qui pourrait induire un meilleur comportement mécanique macroscopique. Dans les deux cas testés, la qualité de liaison est très faible, engendrant une prépondérance d'épaisses décohésions dans les micromécanismes de renforcement, et un moins bon comportement mécanique macroscopique.

### **Interphase fortement et faiblement cristallisées à isoépaisseur**

A isoépaisseur, les évolutions de modules initiaux d'élasticité et de cisaillement plan, les morphologies des fissures et les contraintes de cisaillement mesurées en push-out traduisent une intensité de la liaison interfaciale F/M plus forte pour les CMC à interphase faiblement cristallisée par rapport à ceux à interphase fortement cristallisée.

Pour 200 nm d'épaisseur, les coefficients de frictions  $\mu$  obtenus par mesure indirecte avoisinent respectivement 0,21 pour une interphase fortement cristallisée et 0,3 pour une interphase faiblement cristallisée.

Pour 500 nm d'épaisseur, les coefficients de frictions  $\mu$  avoisinent respectivement 0,13 pour une interphase fortement cristallisée et 0,3 pour une interphase faiblement cristallisée.

Ces valeurs, plus importantes pour une interphase faiblement cristallisée, traduisent une rugosité au niveau du complexe interfacial moins importante. Ce résultat est cohérent puisqu'une interphase BN900 présente une interface BN/M légèrement rugueuse de 20 nm environ causée par une légère désorganisation microstructurale de l'interphase. A l'inverse, une interphase BN1200 présente une interface BN/M plus rugueuse puisque les cônes de croissance de r-BN développés en fin de dépôt causent une perturbation de l'interface, celle-ci est d'autant plus conséquente que l'interphase est épaisse.

➤ 200 nm d'épaisseur :

Pour cette épaisseur, bien que faible, l'énergie de propagation de fissure  $G_i$  est plus importante pour une interphase faiblement cristallisée ( $G_i = 14 \pm 4 \text{ J.m}^{-2}$ ) que pour une interphase fortement cristallisée ( $G_i = 10 \pm 5 \text{ J.m}^{-2}$ ) : une fissure matricielle consomme un peu plus d'énergie en se propageant au sein du complexe interfacial faiblement cristallisée. Cela indique des micromécanismes de renforcement différents ou plus intenses au passage de cette fissure. Encore une fois, la morphologie des fissures matricielles sur les observations macroscopiques 2D de sections transverses appuient ces résultats puisqu'elles apparaissent ouvertes, se divisant et parcourant de longues distances en intra-toron pour une interphase BN900 tandis que pour une interphase BN1200 elles sont très ouvertes, se divisant et parcourant de longues distances en inter- et intra-toron. Le suivi de fissure FIB-MEB et les observations MET étoffent les scénarios d'endommagement en apportant d'autres informations quant à la réaction du complexe interfacial au passage d'une fissure matricielle : la fissure dans une interphase BN900 engendre des décohésions F/BN épaisses, mais ne cisaille pas l'interphase (de la matrice vers la fibre ou inversement). La déviation de la fissure se fait dans l'interphase elle-même avec quelques plans de BN restant accrochés à la surface de la fibre (rupture cohésive). De plus, les déviations des fissures semblent plus anarchiques puisque celles-ci se font à l'interface BN/SiC<sub>CVI</sub> ou dans l'interphase elle-même. A l'inverse, pour une interphase fortement cristallisée, les décohésions F/BN et aussi BN/M se révèlent être très épaisses. Ainsi, deux comportements distincts apparaissent à l'approche d'une fissure :

- BN1200 : le complexe interfacial « perd en cohésion » et « s'émiette »,
- BN900 : le complexe interfacial « garde » sa cohésion, mais « s'émiette » tout de même en partie.

Ainsi, une diminution du degré de cristallinité complique la propagation de la fissure matricielle et améliore le comportement mécanique macroscopique du CMC. En effet, les essais de cisaillement plan montrent que, dans la partie endommageable, les déformations angulaires à rupture pour un CMC à interphase BN1200 sont faibles ( $\approx 0,30\%$ ) par rapport à celles d'une interphase faiblement cristallisée ( $\approx 0,32\%$ ). Les contraintes à ruptures, quant à elles, diffèrent également : une diminution du degré de cristallinité améliore le

transfert de charge entre les fibres et la matrice puisque la contrainte à rupture passe de  $\approx 145$  MPa pour une interphase faiblement cristallisée à  $\approx 85$  MPa pour une interphase fortement cristallisée. Comme expliqué précédemment, l'absence ponctuelle de dépôt d'interphase BN dans les torons les plus écrasés joue également un rôle dans ce comportement.

➤ 500 nm d'épaisseur :

Pour des interphases de 500 nm d'épaisseur, l'énergie de propagation de fissure  $G_i$  est, encore une fois, plus importante pour une interphase faiblement cristallisée ( $G_i = 58 \pm 7$  J.m<sup>-2</sup>) que pour une interphase fortement cristallisée ( $G_i = 7 \pm 5$  J.m<sup>-2</sup>). Cela indique des micromécanismes de renforcement différents ou plus intenses au passage d'une fissure matricielle dans le complexe interfacial d'un BN900. Les morphologies des fissures matricielles sur les observations macroscopiques 2D de sections transverses, confortent ces affirmations puisque :

- BN900 : fine, ne se divisant pas et se propage sur de courtes distances en intra-toron,
- BN1200 : très ouvertes, se divisant et parcourant de longues distances en inter- et intra-toron.

Le suivi de fissure FIB-MEB et les observations MET étoffent les scénarios d'endommagement en apportant d'autres informations quant à la réaction du complexe interfacial au passage d'une fissure matricielle :

- BN900 : des décohésions F/BN fines laissant quelques plans de BN restant accrochés à la surface de la fibre (rupture cohésive) et déviations de fissures avec un cisaillement de l'interphase de la matrice vers la fibre (ou inversement),
- BN1200 : des décohésions F/BN et aussi BN/M très épaisses et déviation dans l'interphase elle-même avec quelques plans de BN restant accrochés à la surface de la fibre (rupture cohésive).

Ainsi, comme pour 200 nm d'épaisseur, deux comportements distincts apparaissent à l'approche d'une fissure :

- BN1200 : le complexe interfacial « perd en cohésion » et « s'émiette »,
- BN900 : le complexe interfacial « garde » bien sa cohésion et ne « s'émiette » pas.

De même que dans le cas précédent, une diminution du degré de cristallinité complique la propagation de la fissure matricielle et améliore le comportement mécanique macroscopique du CMC. En effet, les essais de cisaillement plan montrent que, dans la partie endommageable, les déformations angulaires à rupture pour un CMC à interphase BN1200 sont faibles ( $\approx 0,30\%$ ) par rapport à celles d'une interphase faiblement cristallisée ( $\approx 0,50\%$ ). Les contraintes à ruptures, quant à elles, sont identiques : de  $\approx 123$  MPa pour une interphase faiblement cristallisée et  $\approx 120$  MPa pour une interphase fortement

crystallisée. Ainsi, une diminution du degré de cristallinité ne modifie pas la qualité du transfert de charge entre les fibres et la matrice.

## Perspectives

Comme tout travail de recherche, cette thèse offre plusieurs perspectives.

La première perspective intéressante consiste à renforcer l'adhésion au voisinage de l'interface F/BN. En effet, cette étude a montré que, quel que soit le degré de cristallisation et l'épaisseur de l'interphase testés, cette interface est le point faible du complexe interfacial puisque les décohésions s'y situent toujours préférentiellement. Ce comportement peut sans doute être attribué aux premiers plans de BN déposés par CVI qui sont plus organisés que les suivants. Ainsi, pour parvenir à éviter cette orientation préférentielle des premiers plans de BN, on pourrait, par exemple, modifier la rugosité de surface de la fibre. Pour cela, la fibre Tyranno SA3 peut être envisagée puisque ces caractéristiques physico-chimiques ainsi que ses propriétés mécaniques sont proches de la fibre HNS. Seule la rugosité diffère légèrement.

De plus, les composites à matrice céramique sont développés pour remplacer les superalliages métalliques dans les parties les plus chaudes des moteurs. Le principal critère recherché est donc d'obtenir une stabilité thermomécanique dans un environnement oxydant pendant la durée de fonctionnement des pièces. Ainsi, deux facteurs difficilement dissociables, et non présents dans cette étude, doivent être pris en compte : la température et l'oxydation.

Dans sa thèse, Carminati [Carminati 16] offre déjà un élément de réponse. En effet, il a mis en évidence un fort impact de l'organisation de BN sur sa réactivité en conditions oxydantes humides à haute température. Néanmoins, les résultats ont démontré que, du fait du caractère fortement anisotrope du comportement à l'oxydation/corrosion de BN, sa résistance à l'oxydation/corrosion dans le sens de ses plans de base n'est que très modérément améliorée lorsque son degré de cristallisation augmente. Ainsi, le degré de cristallisation d'une interphase BN n'apparaît pas comme le facteur clé permettant d'optimiser sa résistance à l'oxydation/corrosion dans des CMC. C'est l'interaction de l'oxydation du BN avec celle du carbure de silicium à proximité dans la fibre et la matrice qui est déterminante. Un ralentissement de la propagation de l'oxydation/corrosion dans des revêtements multicouches SiC/BN/SiC a ainsi été observé lorsque l'épaisseur de l'interphase est d'environ 500 nm (épaisseur typique d'une interphase). Ainsi, il serait intéressant de vérifier ces résultats sur des matériaux modèles monostrates, i.e. plus représentatifs des CMC industriels.

Une fois cette transposition effectuée, il serait également intéressant d'étudier le comportement mécanique macroscopique en conditions oxydantes à haute température de l'interphase jugée la plus intéressante. Cependant, cette perspective-là nécessite un important travail de mise au point de l'essai puisque :

- le montage Iosipescu nécessite un four de taille importante,
- les colles utilisées à température ambiante pour fixer la monostrate au montage ne supportent pas les hautes températures,
- la corrélation d'images numériques, utilisée pour obtenir les déformations angulaires, n'est plus aussi précise à haute température, ...

## Publications et Communications

### Communications à des colloques/congrès

- Conférence MATERIAUX 2018 – (19-23 novembre 2018 – Strasbourg)  
Héloïse Delpouve, Sylvain Jacques, Arnaud DELEHOUSZ, Gérald Camus, Bruno Humez

« RECHERCHE D'UN MATERIAU MODELE POUR L'EVALUATION DES PROPRIETES MECANIQUES D'UN COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE. »

- Journées Annuelles 2019 du GFC (12-14 mars 2019 – Montpellier)  
Héloïse DELPOUVE, Sylvain JACQUES, Gérald CAMUS, Arnaud DELEHOUSZ

« INFLUENCE DE L'INFILTRATION DE SILICIUM SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE ET LES MECANISMES D'ENDOMMAGEMENT D'UN COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE SIC/SIC ELABORE PAR CVI. »

- 10th International Conference On High Temperature Ceramic Matrix Composites – HT-CMC10 (22-26 septembre 2019 – Bordeaux)  
Héloïse DELPOUVE, Sylvain JACQUES, Gérald CAMUS, Arnaud DELEHOUSZ

«INFLUENCE OF THE THICKNESS AND CRYSTALLINITY OF A BN INTERPHASE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF A MODEL CERAMIC MATRIX COMPOSITE. »

### Autres

- Ecole d'été – CorroHT 2018 (27 Mai au 01 Juin 2018 – Porticcio)

## Bibliographie

- Adams, D. F., et D. E. Walrath. 1987. « Further Development of the Losipescu Shear Test Method ». *Experimental Mechanics* 27 (2): 113-19. <https://doi.org/10.1007/BF02319461>.
- Almansour, A., E. Maillet, S. Ramasamy, et G. N. Morscher. 2015. « Effect of fiber content on single tow SiC minicomposite mechanical and damage properties using acoustic emission ». *Journal of the European Ceramic Society* 35 (13): 3389-99. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.001>.
- Ansar, M., W. Xinwei, et Z. Chouwei. 2011. « Modeling strategies of 3D woven composites: A review ». *Composite Structures* 93 (8): 1947-63. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2011.03.010>.
- Aveston, J., G. Cooper, et A. Kelly. 1971. « Single and multiple fracture in the properties of fiber composites ». In *Conference Proceedings, National Physical Laboratory, IPC Science and Technology Press Ltd*, 15-26.
- Bansal, N. P., et J. Lamon. 2014. *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology*. John Wiley & Sons.
- Berdoyes, I. 2018. « Interactions entre le silicium liquide et le carbure de silicium, application au composite SiC/SiC ». Thesis, Bordeaux. <http://www.theses.fr/2018BORD0113>.
- Bertrand, S., P. Forio, R. Pailler, et J. Lamon. 1999. « Hi-Nicalon/SiC Minicomposites with (Pyrocarbon/SiC)<sub>n</sub> Nanoscale Multilayered Interphases ». *Journal of the American Ceramic Society* 82 (9): 2465-73. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02105.x>.
- Bhatt, R. T., et J. A. DiCarlo. 2012. Method of improving the thermo-mechanical properties of fiber-reinforced silicon carbide matrix composites. United States US20120076927A1, filed 1 février 2011, et issued 29 mars 2012. <https://patents.google.com/patent/US20120076927A1/en?q=Method&q=Improving&q=Thermo-Mechanical+Properties&q=Fiber-Reinforced&q=Silicon+Carbide&q=Matrix+Composites&oq=Method+of+Improving+the+Thermo-Mechanical+Properties+of+Fiber-Reinforced+Silicon+Carbide+Matrix+Composites>.
- Boakye, E., et M. D. Petry. 2008. « Porous Aluminum Oxide and Lanthanum Phosphate Fiber Coatings ». In *Proceedings of the 20th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 53-60. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470314876.ch4>.
- Bouillon, E., F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege, P. V. Huong, J. C. Sarthou, et al. 1991. « Conversion Mechanisms of a Polycarbosilane Precursor into an SiC-Based Ceramic Material ». *Journal of Materials Science* 26 (5): 1333-45. <https://doi.org/10.1007/BF00544474>.
- Brøndsted, P., F. E. Heredia, et A. G. Evans. 1994. « In-Plane Shear Properties of 2-D Ceramic Matrix Composites ». *Journal of the American Ceramic Society* 77 (10): 2569-74. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04644.x>.



- Broutman, L. 1969. « Measurement of the Fiber-Polymer Matrix Interfacial Strength ». *Interfaces in Composites*, janvier. <https://doi.org/10.1520/STP44698S>.
- Brun, M. K., et W. A. Morrison. 1993. Method of infiltration forming a silicon carbide body with improved surface finish. United States US5205970A, filed 3 avril 1992, et issued 27 avril 1993. <https://patents.google.com/patent/US5205970A/en>.
- Budiansky, B., J. W. Hutchinson, et A. G. Evans. 1986. « Matrix fracture in fiber-reinforced ceramics ». *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 34 (2): 167-89. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(86\)90035-9](https://doi.org/10.1016/0022-5096(86)90035-9).
- Buet, E., C. Sauder, S. Poissonnet, P. Brender, R. Gadiou, et C. Vix-Guterl. 2012. « Influence of chemical and physical properties of the last generation of silicon carbide fibres on the mechanical behaviour of SiC/SiC composite ». *Journal of the European Ceramic Society* 32 (3): 547-57. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.023>.
- Bunsell, A. R., et M.-H. Berger. 2000. « Fine diameter ceramic fibres ». *Journal of the European Ceramic Society* 20 (13): 2249-60. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00090-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00090-X).
- Bunsell, A. R., et A. Piant. 2006. « A Review of the Development of Three Generations of Small Diameter Silicon Carbide Fibres ». *Journal of Materials Science* 41 (3): 823-39. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6566-z>.
- Camus, G., C. Lorrette, R. Pailler, F. Rebillat, F. Reignier, et F. Teyssandier. 2016. « Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibres longues : Comportement des CMC | Techniques de l'Ingénieur ». 2016. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/ceramiques-42578210/materiaux-composites-a-matrice-ceramique-et-a-renfort-par-fibres-longues-n4803/comportement-des-cmc-n4803v2niv10002.html#niv-nv17060958953>.
- Caramaro, L. 2006. « Textiles à usage technique », 11.
- « Carbure de silicium ». 2019. In *Wikipédia*. [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Carbure\\_de\\_silicium&oldid=157955129](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Carbure_de_silicium&oldid=157955129).
- Carminati, P. 2016. « Composites SiC/SiC à interphase de type BN de compositions variables et réactivité optimisée ». Thesis, Bordeaux. <http://www.theses.fr/2016BORD0248>.
- Carminati, P., T. Buffeteau, N. Daugey, G. Chollon, F. Rebillat, et S. Jacques. 2018. « Low pressure chemical vapour deposition of BN: Relationship between gas phase chemistry and coating microstructure ». *Thin Solid Films* 664 (octobre): 106-14. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.08.020>.
- Chamis, C. C., et J. H. Sinclair. 1977. « Ten-Deg off-Axis Test for Shear Properties in Fiber Composites ». *Experimental Mechanics* 17 (9): 339-46. <https://doi.org/10.1007/BF02326320>.
- Chandra, N., et H. Ghonem. 2001. « Interfacial mechanics of push-out tests: theory and experiments ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32 (3): 575-84. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00051-8](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00051-8).

Chanson, C. 2015. « OPTIMISATION DE LA LIAISON INTERFACIALE DANS LES COMPOSITES À MATRICE CERAMIQUE RENFORCÉS PAR DES FIBRES HINICALON S ». UNIVERSITÉ DE BORDEAUX.

Charalambides, P. G., et A. G. Evans. 1989. « Debonding Properties of Residually Stressed Brittle-Matrix Composites ». *Journal of the American Ceramic Society* 72 (5): 746-53. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06211.x>.

Chawla, K. K. 1993. *Ceramic Matrix Composites*. Springer US. <https://www.springer.com/la/book/9781475722161>.

Chawla, K. K. 1993. « Interface Mechanics and Toughness ». In *Ceramic Matrix Composites*, édité par K. K. Chawla, 291-339. Boston, MA: Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2216-1\\_9](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2216-1_9).

Cholet, V., R. Herbin, et L. Vandenbulcke. 1990. « Chemical vapour deposition of boron carbide from BBr<sub>3</sub>□CH<sub>4</sub>□H<sub>2</sub> mixtures in a microwave plasma ». *Thin Solid Films* 188 (1): 143-55. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(90\)90200-W](https://doi.org/10.1016/0040-6090(90)90200-W).

Cholet, V., et L. Vandenbulcke. 2005. « Chemical Vapor Infiltration of Boron Nitride Interphase in Ceramic Fiber Preforms: Discussion of Some Aspects of the Fundamentals of the Isothermal Chemical Vapor Infiltration Process ». *Journal of the American Ceramic Society* 76 (mars): 2846-58. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04026.x>.

Chollon, G. 1995. « Fibres céramiques à base de carbure de silicium et à faible taux d'oxygène/ par Georges Chollon ». Thesis, Bordeaux 1. <http://www.theses.fr/1995BOR10541>.

Chollon, G., R. Paillet, R. Nasiain, F. Laanani, M. Monthieux, et P. Orly. 1997. « Thermal Stability of a PCS-Derived SiC Fibre with a Low Oxygen Content (Hi-Nicalon) ». *Journal of Materials Science* 32 (2): 327-47. <https://doi.org/10.1023/A:1018541030308>.

Christin, F. 2002. « Design, Fabrication, and Application of Thermostructural Composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC Composites ». *Advanced Engineering Materials* 4 (12): 903-12. <https://doi.org/10.1002/adem.200290001>.

Christin, F. 2008. « CMC Materials for Space and Aeronautical Applications ». In *Ceramic Matrix Composites*, 327-51. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9783527622412.ch14>.

Christin, F. A. 2005. « A Global Approach to Fiber ND Architectures and Self-Sealing Matrices: From Research to Production ». *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2 (2): 97-104. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02011.x>.

Chubarov, M., H. Högberg, A. Henry, et H. Pedersen. 2018. « Review Article: Challenge in determining the crystal structure of epitaxial 0001 oriented sp<sup>2</sup>-BN films ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 36 (3): 030801. <https://doi.org/10.1116/1.5024314>.

Corman, G. S., et K. L. Luthra. 2005. « Silicon Melt Infiltrated Ceramic Composites (HiPerComp™) ». In *Handbook of Ceramic Composites*, édité par Narottam P. Bansal, 99-115. Boston, MA: Springer US. [https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3\\_5](https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_5).

Cotton, J. 2001. « Boron Nitride (BN) - Properties and Information on Boron Nitride ». AZoM.Com. 12 février 2001. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=78>.

- Cunningham, M. E., S. V. Schoultz, et J. M. Toth. 1985. « Effect of End-Tab Design on Tension Specimen Stress Concentrations », janvier.
- Curtin, W. A. 1991. « Theory of Mechanical Properties of Ceramic-Matrix Composites ». *Journal of the American Ceramic Society* 74 (11): 2837-45. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06852.x>.
- DiCarlo, J. A. 2014. « Advances in SiC/SiC Composites for Aero-Propulsion ». In *Ceramic Matrix Composites*, 217-35. Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9781118832998.ch7>.
- DiCarlo, J. A., H. M. Yun, et J. B. Hurst. 2004. « Fracture mechanisms for SiC fibers and SiC/SiC composites under stress-rupture conditions at high temperatures ». *Applied Mathematics and Computation* 152 (2): 473-81. [https://doi.org/10.1016/S0096-3003\(03\)00570-8](https://doi.org/10.1016/S0096-3003(03)00570-8).
- Ding, D., W. Zhou, F. Luo, M. Chen, et D. Zhu. 2012. « Dip-coating of boron nitride interphase and its effects on mechanical properties of SiCf/SiC composites ». *Materials Science and Engineering: A* 543 (mai): 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.118>.
- Dong, S. M., G. Chollon, C. Labrugère, M. Lahaye, A. Guette, J. L. Bruneel, M. Couzi, R. Naslain, et D. L. Jiang. 2001. « Characterization of Nearly Stoichiometric SiC Ceramic Fibres ». *Journal of Materials Science* 36 (10): 2371-81. <https://doi.org/10.1023/A:1017988827616>.
- Duan, X., Z. Yang, L. Chen, Z. Tian, D. Cai, Y. Wang, D. Jia, et Y. Zhou. 2016. « Review on the properties of hexagonal boron nitride matrix composite ceramics ». *Journal of the European Ceramic Society, Preparation and Application of Ultra-high Temperature Ceramic Matrix Composites*, 36 (15): 3725-37. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.007>.
- Evans, A. G., et D. B. Marshall. 1989. « Overview no. 85 The mechanical behavior of ceramic matrix composites ». *Acta Metallurgica* 37 (10): 2567-83. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90291-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90291-5).
- Evans, A. G., F. W. Zok, et T. J. Mackin. 1995. « Chapter 1 - The structural performance of ceramic matrix composites ». In *High Temperature Mechanical Behaviour of Ceramic Composites*, édité par Shanti V. Nair et Karl Jakus, 3-84. Newton: Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-075069399-8/50002-5>.
- Fabera, K. T., S. H. Advani, J. K. Lee, et J.-T. Jinn. 1986. « Frictional Stress Evaluation along the Fiber-Matrix Interface in Ceramic Matrix Composites ». *Journal of the American Ceramic Society* 69 (9): C-208-C-209. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07480.x>.
- Fang, N. J.-J., et T.-W. Chou. 1993. « Characterization of Interlaminar Shear Strength of Ceramic Matrix Composites ». *Journal of the American Ceramic Society* 76 (10): 2539-48. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03979.x>.
- Fantozzi, G., J.-C. Niepce, et G. Bonnefont. 2013. *Les céramiques industrielles: Propriétés, mise en forme et applications*. Dunod.
- Giannuzzi, L. A., et F. A. Stevie, éd. 2005. *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques, and Practice*. New York: Springer.

- Gowayed, Y., G. Ojard, R. Miller, U. Santhosh, J. Ahmad, et R. John. 2010. « Correlation of elastic properties of melt infiltrated SiC/SiC composites to in situ properties of constituent phases ». *Composites Science and Technology* 70 (3): 435-41. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.11.016>.
- Grande, D. H., J. F. Mandell, et K. C. C. Hong. 1988. « Fibre-Matrix Bond Strength Studies of Glass, Ceramic, and Metal Matrix Composites ». *Journal of Materials Science* 23 (1): 311-28. <https://doi.org/10.1007/BF01174071>.
- Greil, P. 1995. « Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers ». *Journal of the American Ceramic Society* 78 (4): 835-48. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08404.x>.
- Greil. 1998. « Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics ». *Journal of the European Ceramic Society* 18 (13): 1905-14. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00129-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00129-0).
- Greil, P. 2000. « Polymer Derived Engineering Ceramics ». *Advanced Engineering Materials* 2 (6): 339-48. [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(200006\)2:6<339::AID-ADEM339>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1527-2648(200006)2:6<339::AID-ADEM339>3.0.CO;2-K).
- Gu, H., et Z. Zhili. 2002. « Tensile behavior of 3D woven composites by using different fabric structures ». *Materials & Design* 23 (7): 671-74. [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(02\)00053-5](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(02)00053-5).
- Hasegawa, Y., M. Imura, et S. Yajima. 1980. « Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre ». *Journal of Materials Science* 15 (3): 720-28. <https://doi.org/10.1007/BF00551739>.
- Hasegawa, Y., et K. Okamura. 1983. « Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre ». *Journal of Materials Science* 18 (12): 3633-48. <https://doi.org/10.1007/BF00540736>.
- Hay, R., G. E. Fair, A. Hart, S. Potticary, et R. Bouffieux. 2013. « Kinetics of Passive Oxidation of Hi-Nicalon-S SiC Fibers in Wet Air: Relationships between SiO<sub>2</sub> Scale Thickness, Crystallization, and Fiber Strength ». *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 33 (janvier): 253-60. <https://doi.org/10.1002/9781118217467.ch24>.
- Heidenreich, B. 2014. « C/SiC and C/C-SiC Composites ». In *Ceramic Matrix Composites*, 147-216. Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9781118832998.ch6>.
- Herrera-Franco, P. J., et L. T. Drzal. 1992. « Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites ». *Composites* 23 (1): 2-27. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(92\)90282-Y](https://doi.org/10.1016/0010-4361(92)90282-Y).
- Hinoki, T., Y. Katoh, L. L. Snead, H.-C. Jung, K. Ozawa, H. Katsui, Z.-H. Zhong, et al. 2013. « Silicon Carbide and Silicon Carbide Composites for Fusion Reactor Application ». *MATERIALS TRANSACTIONS* 54 (4): 472-76. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MG201206>.
- Hsueh, C.-H. 1992. « Interfacial debonding and fiber pull-out stresses of fiber-reinforced composites VII: improved analyses for bonded interfaces ». *Materials Science and Engineering: A* 154 (2): 125-32. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(92\)90337-Z](https://doi.org/10.1016/0921-5093(92)90337-Z).

- Huang, J., et Y. Zhu. 2000. « Advances in the Synthesis and Characterization of Boron Nitride ». *Defect and Diffusion Forum* 186-187 (janvier): 1-32. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.186-187.1>.
- Huang, J.-L., C.-H. Pan, et D.-F. Lii. 1999. « Investigation of the BN films prepared by low pressure chemical vapor deposition ». *Surface and Coatings Technology* 122 (2): 166-75. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00306-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00306-0).
- Ichikawa, H. 2000. « Recent advances in Nicalon ceramic fibres including Hi-Nicalon type S ». *Annales de Chimie Science des Matériaux* 25 (7): 523-28. [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(01\)80004-0](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(01)80004-0).
- Interrant, L. V., C. W. Whitmarsh, et W. Sherwood. 1995. « Fabrication of SiC Matrix Composites Using a Liquid Polycarbosilane as the Matrix Source », décembre. <https://www.osti.gov/biblio/134910>.
- Ishikawa, T., T. Yamamura, et K. Okamura. 1992. « Production Mechanism of Polytitanocarbosilane and Its Conversion of the Polymer into Inorganic Materials ». *Journal of Materials Science* 27 (24): 6627-34. <https://doi.org/10.1007/BF01165946>.
- Jacobson, N., S. Farmer, A. Moore, et H. Sayir. 1999. « High-Temperature Oxidation of Boron Nitride: I, Monolithic Boron Nitride ». *Journal of the American Ceramic Society* 82 (2): 393-98. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1999.tb20075.x>.
- Jacques, S., B. Bonnetot, M.-P. Berthet, et H. Vincent. 2008. « BN Interphase Processed by LP-CVD from Tris(Dimethylamino)Borane and Characterized Using SiC/SiC Minicomposites ». In *28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 123-28. Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9780470291191.ch20>.
- Jacques, S., A. Lopez-Marure, C. Vincent, H. Vincent, et J. Bouix. 2000. « SiC/SiC minicomposites with structure-graded BN interphases ». *Journal of the European Ceramic Society* 20 (12): 1929-38. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00064-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00064-9).
- Jaffrennou, P. 2008. « Étude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore ». Thesis, Cachan, Ecole normale supérieure. <http://www.theses.fr/2008DENS0027>.
- Kaflou, A. 2006. « Etude du comportement des interfaces et des interphases dans les composites à fibres et à matrices céramiques ». Thesis, Lyon, INSA. <http://www.theses.fr/2006ISAL0018>.
- Kallas, M. N., D. A. Koss, H. T. Hahn, et J. R. Hellmann. 1992. « Interfacial Stress State Present in a "Thin-Slice" Fibre Push-out Test ». *Journal of Materials Science* 27 (14): 3821-26. <https://doi.org/10.1007/BF00545464>.
- Karlik, M., et B. Jouffrey. 2008. « Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction ». 2008. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/essais-metallographiques-des-metiaux-et-alliages-42343210/etude-des-metiaux-par-microscopie-electronique-en-transmission-met-m4134/>.

- Kerans, R. J. 1994. « Issues in the control of fiber-matrix interface properties in ceramic composites ». *Scripta Metallurgica et Materialia* 31 (8): 1079-84. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(94\)90530-4](https://doi.org/10.1016/0956-716X(94)90530-4).
- Kerans, R. J., R. S. Hay, T. A. Parthasarathy, et M. K. Cinibulk. 2002. « Interface Design for Oxidation-Resistant Ceramic Composites ». *Journal of the American Ceramic Society* 85 (11): 2599-2632. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00505.x>.
- Kerans, R. J., et T. A. Parthasarathy. 1991. « Theoretical Analysis of the Fiber Pullout and Pushout Tests ». *Journal of the American Ceramic Society* 74 (7): 1585-96. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07144.x>.
- Ko, F. K. (Fibrous M. R. L. and D. of M. E. 1989. « Preform Fiber Architecture for Ceramic-Matrix Composites ». *American Ceramic Society Bulletin; (USA)* 68:2 (février). <https://www.osti.gov/biblio/6520864>.
- Krenkel, W. 2008. *Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and Their Applications*. John Wiley & Sons.
- Krenkel, W., B. Heidenreich, et R. Renz. 2002. « C/C-SiC Composites for Advanced Friction Systems ». *Advanced Engineering Materials* 4 (7): 427-36. [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(20020717\)4:7<427::AID-ADEM427>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1527-2648(20020717)4:7<427::AID-ADEM427>3.0.CO;2-C).
- Krenkel, W., et T. Henke. 1998. « Design of High Performance CMC Brake Discs ». In *Key Engineering Materials*, 164:421-24.
- Labbens, R. 1980. *Introduction à la mécanique de la rupture*. [Paris] Ed. Pluralis DL 1980. Pluralis.
- Laffon, C., A. M. Flank, P. Lagarde, M. Laridjani, R. Hagege, P. Olry, J. Cotteret, et al. 1989. « Study of Nicalon-Based Ceramic Fibres and Powders by EXAFS Spectrometry, X-Ray Diffractometry and Some Additional Methods ». *Journal of Materials Science* 24 (4): 1503-12. <https://doi.org/10.1007/BF00553188>.
- Lamon, J., et J. L. Bobet. 1997. « Influence des contraintes résiduelles sur le comportement mécanique des composites à matrice céramique ». *Revue de Métallurgie* 94 (2): 207-18. <https://doi.org/10.1051/metal/199794020207>.
- Lara-Curzio, E., M. K. Ferber, et R. A. Lowden. 2008. « The Effect of Fiber Coating Thickness on the Interfacial Properties of a Continuous Fiber Ceramic Matrix Composite ». In *Proceedings of the 18th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials—B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 989-1000. Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9780470314555.ch46>.
- Le Gallet, S. 2001. « L'interphase de nitrure de bore multicouche dans les composites thermostrostructuraux SiC/SiC ». Thesis, Bordeaux 1. <http://www.theses.fr/2001BOR12476>.
- Le Gallet, S., G. Chollon, F. Rebillat, A. Guette, X. Bourrat, R. Naslain, M. Couzi, et J. L. Bruneel. 2004. « Microstructural and microtextural investigations of boron nitride deposited from BCl<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> gas mixtures ». *Journal of the European Ceramic Society* 24 (1): 33-44. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00126-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00126-2).

- Le Gallet, S., F. Rebillat, A. Guette, X. Bourrat, et F. Doux. 2004. « Influence of a Multilayered Matrix on the Lifetime of SiC/BN/SiC Minicomposites ». *Journal of Materials Science* 39 (6): 2089-97. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000017771.93067.42>.
- Le Poche, H. 2003. « Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane: cinétique, texture et composition gazeuse ». Thesis, Bordeaux 1. <http://www.theses.fr/2003BOR12657>.
- Leparoux, M. 1995. « Mechanicals behaviour of 2D-SiC/BN/SiC processed by ICVI ». In *Proceedings The Tenth International Conference on composite Materials*. Vol. 4. Whistler, British Columbia, Canada.
- Leparoux. 1995. « Elaboration a partir de la phase gazeuse des interphases BN et BNSi pour composites sic/bn(si)/sic: structure et proprietes des materiaux obtenus ». Thesis, Orléans. <http://www.theses.fr/1995ORLE2053>.
- Leparoux, M., L. Vandenbulcke, et C. Clinard. 1999. « Influence of Isothermal Chemical Vapor Deposition and Chemical Vapor Infiltration Conditions on the Deposition Kinetics and Structure of Boron Nitride ». *Journal of the American Ceramic Society* 82 (5): 1187-95. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01894.x>.
- Li, J.-S., C.-R. Zhang, B. Li, F. Cao, et S.-Q. Wang. 2011. « Boron nitride coatings by chemical vapor deposition from borazine ». *Surface and Coatings Technology* 205 (12): 3736-41. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.01.032>.
- Li, M., R. Matsuyama, et M. Sakai. 1999. « Interlaminar shear strength of C/C-composites: the dependence on test methods ». *Carbon* 37 (11): 1749-57. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00049-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00049-4).
- Lissart, N. 1994. « Probabilité de rupture et fiabilité des composites à matrice céramique ». Thesis, Bordeaux 1. <http://www.theses.fr/1994BOR10651>.
- Liu, L., Y. P. Feng, et Z. X. Shen. 2003. « Structural and electronic properties of h-BN ». *Physical Review B* 68 (10): 104102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.104102>.
- Loison, S., C. Huguet, A. Delcamp, et E. Buet. 2016. Procédé de traitement de fibres de carbure de silicium. World Intellectual Property Organization WO2016207534A1, filed 21 juin 2016, et issued 29 décembre 2016. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20161230&DB=&locale=fr\\_EP&CC=FR&NR=3037973A1&KC=A1&ND=5](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20161230&DB=&locale=fr_EP&CC=FR&NR=3037973A1&KC=A1&ND=5).
- Mackin, T. J., et F. W. Zok. 1992. « Fiber Bundle Pushout: A Technique for the Measurement of Interfacial Sliding Properties ». *Journal of the American Ceramic Society* 75 (11): 3169-71. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04409.x>.
- Mah, T., N. L. Hecht, D. E. McCullum, J. R. Hoenigman, H. M. Kim, A. P. Katz, et H. A. Lipsitt. 1984. « Thermal Stability of SiC Fibres (Nicalon®) ». *Journal of Materials Science* 19 (4): 1191-1201. <https://doi.org/10.1007/BF01120029>.
- Marshall, D. B. 1992. « Analysis of fiber debonding and sliding experiments in brittle matrix composites ». *Acta Metallurgica et Materialia* 40 (3): 427-41. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90391-Q](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90391-Q).

- Marshall, D. b., et A. G. Evans. 1985. « Failure Mechanisms in Ceramic-Fiber/Ceramic-Matrix Composites ». *Journal of the American Ceramic Society* 68 (5): 225-31. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15313.x>.
- Matsuda, T., H. Nakae, et T. Irai. 1988. « Density and Deposition Rate of Chemical-Vapour-Deposited Boron Nitride ». *Journal of Materials Science* 23 (2): 509-14. <https://doi.org/10.1007/BF01174677>.
- Mei, H., L. Cheng, et L. Zhang. 2006. « Damage mechanisms of C/SiC composites subjected to constant load and thermal cycling in oxidizing atmosphere ». *Scripta Materialia* 54 (2): 163-68. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.09.044>.
- Miller, B., P. Muri, et L. Rebenfeld. 1987. « A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface ». *Composites Science and Technology* 28 (1): 17-32. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(87\)90059-5](https://doi.org/10.1016/0266-3538(87)90059-5).
- Mirkarimi, P. B., K. F. McCarty, et D. L. Medlin. 1997. « Review of advances in cubic boron nitride film synthesis ». *Materials Science and Engineering: R: Reports* 21 (2): 47-100. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(97\)00009-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(97)00009-0).
- Mital, S. K., et C. C. Chamis. 1991. « Fiber Pushout Test: A Three-Dimensional Finite Element Computational Simulation ». *Journal of Composites, Technology and Research* 13 (1): 14-21. <https://doi.org/10.1520/CTR10069J>.
- Morscher, G. N., et J. Martinez-Fernandez. 1999. « Fiber Effects on Minicomposite Mechanical Properties for Several Silicon Carbide Fiber-Chemically Vapor-Infiltrated Silicon Carbide Matrix Systems ». *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1): 145-55. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01734.x>.
- Morscher, G. N., H. M. Yun, J. A. DiCarlo, et L. Thomas-Ogbuji. 2004. « Effect of a Boron Nitride Interphase That Debonds between the Interphase and the Matrix in SiC/SiC Composites ». *Journal of the American Ceramic Society* 87 (1): 104-12. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00104.x>.
- Mu, Y., W. Zhou, D. Ding, Z. Huang, et F. Luo. 2013. « Influence of Dip-Coated Boron Nitride Interphase on Mechanical and Dielectric Properties of SiCf/SiC Composites ». *Materials Science and Engineering: A* 578 (août): 72-79. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.04.054>.
- Muhratzer, A. 1999. « Production, properties and applications of ceramic matrix composites ». *Ceramic Forum International* 76 (avril): 30-35.
- Naslain, R. 1993. « Fibre-matrix interphases and interfaces in ceramic matrix composites processed by CVI ». *Composite Interfaces* 1 (3): 253-86. <https://doi.org/10.1163/156855493X00112>.
- Naslain. 2004. « Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview ». *Composites Science and Technology* 64 (2): 155-70. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00230-6](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00230-6).
- Naslain, R., et F. Christin. 2003. « SiC-Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines ». *MRS Bulletin* 28 (9): 654-58. <https://doi.org/10.1557/mrs2003.193>.



- Naslain, R., J. Lamon, R. Pailier, X. Bourrat, A. Guette, et F. Langlais. 1999. « Micro/Minicomposites: A Useful Approach to the Design and Development of Non-Oxide CMCs ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (4): 537-47. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00147-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00147-X).
- Naslain, R. R. 1998. « The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29 (9): 1145-55. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00128-0](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00128-0).
- Naslain, R. R. 2005. « Fiber-reinforced ceramic matrix composites: state of the art, challenge and perspective ». *Kompozyty* R. 5, nr 1: 3-18. <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BAR0-0011-0059>.
- Naslain, R. R., R. Pailier, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel, et F. Lamouroux. 2001. « Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI ». *Solid State Ionics*, XIV International Symposium on the Reactivity of Solids, 141-142 (mai): 541-48. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00743-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00743-3).
- Nemoz, G. 2003. « Textures textiles tridimensionnelles », 19.
- Nyutu, E. K., et S. L. Suib. 2006. « Experimental Design in the Deposition of BN Interface Coatings on SiC Fibers by Chemical Vapor Deposition ». *Surface and Coatings Technology* 201 (6): 2741-48. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.05.026>.
- Ohnabe, H., S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, et T. Sasa. 1999. « Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (4): 489-96. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00139-0](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00139-0).
- Okamura, K., M. Sato, T. Seguchi, et S. Kawanishi. 1989. « High-Temperature Strength Improvement of Si-C-O Fiber by the Reduction of Oxygen Content ». *New Materials and Processes for the Future*. [http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig\\_q=RN:21070835](http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:21070835).
- Oku, T., K. Hiraga, T. Matsuda, T. Hirai, et M. Hirabayashi. 2003. « Twin structures of rhombohedral and cubic boron nitride prepared by chemical vapor deposition method ». *Diamond and Related Materials*, 13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, 12 (3): 1138-45. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00329-1](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00329-1).
- Olivier, C. 1998. « Elaboration et étude du comportement mécanique de composites unidirectionnels C/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> =Fabrication and study of the mechanical behaviour of unidirectional C/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites ». Thèse de doctorat, Lyon, France: Institut national des sciences appliquées de Lyon.
- Patibandla, N., et K. L. Luthra. 1992. « Chemical Vapor Deposition of Boron Nitride ». *Journal of The Electrochemical Society* 139 (12): 3558-65. <https://doi.org/10.1149/1.2069121>.
- Pease, R. S. 1952. « An X-Ray Study of Boron Nitride ». *Acta Crystallographica* 5 (3): 356-61. <https://doi.org/10.1107/S0365110X52001064>.
- Prouhet, S., G. Camus, C. Labrugere, A. Guette, et E. Martin. 1994. « Mechanical Characterization of Si-C(O) Fiber/SiC (CVI) Matrix Composites With Ta BN-Interphase ».

*Journal of the American Ceramic Society* 77 (3): 649-56. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb05344.x>.

Puyoo, G. 2012. « Augmentation de la durée de vie de composites à matrice céramique : rôle des fibres Si-C-O et des interphases B-C-N ». Thesis, Bordeaux 1. <http://www.theses.fr/2012BOR14497>.

Rapaud, O., S. Jacques, H. Di-Murro, H. Vincent, M.-P. Berthet, et J. Bouix. 2004. « SiC/SiC Minicomposites with (PyC/TiC)<sub>n</sub> Interphases Processed by Pressure-Pulsed Reactive CVI ». *Journal of Materials Science* 39 (1): 173-80. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000007742.34926.65>.

Rebillat, F., A. Guette, et C. R. Brosse. 1999. « Chemical and mechanical alterations of SiC Nicalon fiber properties during the CVD/CVI process for boron nitride ». *Acta Materialia* 47 (5): 1685-96. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00032-4).

Rebillat, F., J. Lamon, et A. Guette. 2000. « The concept of a strong interface applied to SiC/SiC composites with a BN interphase ». *Acta Materialia* 48 (18): 4609-18. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00247-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00247-0).

Renaud, J. 2016. « Préformage de tissus 3D interlock de carbone pour la fabrication de composites en injection flexible ». Phd, École Polytechnique de Montréal. <https://publications.polymtl.ca/2197/>.

Reznik, B., et K. J. Hüttinger. 2002. « On the terminology for pyrolytic carbon ». *Carbon* 40 (4): 621-24. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00282-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00282-2).

Rocher, J. P., J. M. Quenisset, et R. Naslain. 1985. « A New Casting Process for Carbon (or SiC-Based) Fibre-Aluminium Matrix Low-Cost Composite Materials ». *Journal of Materials Science Letters* 4 (12): 1527-29. <https://doi.org/10.1007/BF00721386>.

Roudet, F. 1998. « theses.fr – Francine Roudet , Comportement en flexion trois points avec cisaillement prépondérant de composites verre-époxyde unidirectionnels: sous chargements monotone et cyclique ». 1998. <https://www.theses.fr/1998LIL10211>.

Sauder, C., A. Brusson, et J. Lamon. 2010. « Influence of Interface Characteristics on the Mechanical Properties of Hi-Nicalon Type-S or Tyranno-SA3 Fiber-Reinforced SiC/SiC Minicomposites ». *International Journal of Applied Ceramic Technology* 7 (3): 291-303. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2010.02485.x>.

Sauder, C., et J. Lamon. 2007. « Tensile Creep Behavior of SiC-Based Fibers With a Low Oxygen Content ». *Journal of the American Ceramic Society* 90 (4): 1146-56. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01535.x>.

Schimmelpfennig, S., et B. Glaser. 2012. « One Step Forward toward Characterization: Some Important Material Properties to Distinguish Biochars ». *Journal of Environmental Quality* 41 (4): 1001-13. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0146>.

Sha, J. J., T. Hinoki, et A. Kohyama. 2009. « Microstructure and mechanical properties of Hi-Nicalon™ Type S fibers annealed and crept in various oxygen partial pressures ». *Materials Characterization* 60 (8): 796-802. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.01.017>.

- Shimoo, T., H. Takeuchi, M. Takeda, et K. Okamura. 2000. « Oxidation Kinetics and Mechanical Property of Stoichiometric SiC Fibers (Hi-Nicalon-S) ». *Journal of the Ceramic Society of Japan* 108 (1264): 1096-1102. [https://doi.org/10.2109/jcersj.108.1264\\_1096](https://doi.org/10.2109/jcersj.108.1264_1096).
- Singh, J. P., D. Singh, et M. Sutaria. 1999. « Ceramic composites: roles of fiber and interface ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (4): 445-50. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00133-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00133-X).
- Sullivan, J. L. 1988. « The Use of Losipescu Specimens ». *Experimental Mechanics* 28 (3): 326-28. <https://doi.org/10.1007/BF02329031>.
- Suzuki M., Tanaka Y., Inoue Y., Miyamoto N., Sato M., et Goda K. 2003. « Uniformization of Boron Nitride Coating Thickness by Continuous Chemical Vapor Deposition Process for Interphase of SiC/SiC Composites ». *Journal of the Ceramic Society of Japan (日本セラミックス協会学術論文誌)* 111 (1300): 865-71. <https://doi.org/10.2109/jcersj.111.865>.
- Takeda, M., J. Sakamoto, A. Saeki, Y. Imai, et H. Ichikawa. 1995. « High Performance Silicon Carbide Fiber Hi-Nicalon for Ceramic Matrix Composites ». In *Proceedings of the 19th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 37-44. Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9780470314715.ch3>.
- Takeda, M., A. Urano, J. Sakamoto, et Y. Imai. 1998. « Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S ». *Journal of Nuclear Materials* 258-263 (octobre): 1594-99. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00223-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00223-2).
- Tarnopol'skii, Yu. M., A. K. Arnautov, et V. L. Kulakov. 1999. « Methods of determination of shear properties of textile composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (7): 879-85. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00194-8](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00194-8).
- Termoss, H. 2009. « Préparation de revêtements de nitrure de bore (BN) par voie polymère précéramique : étude des paramètres d'élaboration : caractérisations physico-chimiques », septembre. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00699530>.
- Udayakumar, A., P. M. Raole, et M. Balasubramanian. 2011. « Synthesis of tailored 2D SiCf/SiC ceramic matrix composites with BN/C interphase through ICVI ». *Journal of Nuclear Materials, Proceedings of ICFRM-14*, 417 (1): 363-66. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.253>.
- Udayakumar, A., A. Sri Ganesh, S. Raja, et M. Balasubramanian. 2011. « Effect of intermediate heat treatment on mechanical properties of SiCf/SiC composites with BN interphase prepared by ICVI ». *Journal of the European Ceramic Society* 31 (6): 1145-53. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.018>.
- Vallerot, J.-M. 2004. « Matrice de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique ». Thesis, Bordeaux 1. <http://www.theses.fr/2004BOR12875>.
- Verdon, C. 2014. « Dépôt, infiltration et oxydation de carbures réfractaires au sein d'une architecture de carbone », décembre. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01155670>.
- Vignoles, G. L., P. Weisbecker, J.-M. Leyssale, S. Jouannigot, et G. Chollon. 2015. « Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multiéchelles et multiperformances ». Text. Ref : TIP155WEB - « Nanosciences et nanotechnologies ». 10

avril 2015. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovation-th10/nanomateriaux-proprietes-42635210/carbones-pyrolytiques-ou-pyrocabones-des-materiaux-multiechelles-et-multiperformances-nm3150/>.

Weidmann, D. 2010. *Aide-mémoire textiles techniques*. Paris: Dunod.

Wentorf, R. H., R. C. DeVries, et F. P. Bundy. 1980. « Sintered Superhard Materials ». *Science* 208 (4446): 873-80. <https://doi.org/10.1126/science.208.4446.873>.

Whalen, T. J., et A. T. Anderson. 1975. « Wetting of SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and Carbon by Si and Binary Si Alloys ». *Journal of the American Ceramic Society* 58 (9-10): 396-99. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb19006.x>.

Wu, H., M. Chen, X. Wei, M. Ge, et W. Zhang. 2010. « Deposition of BN interphase coatings from B-trichloroborazine and its effects on the mechanical properties of SiC/SiC composites ». *Applied Surface Science* 257 (4): 1276-81. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.047>.

Xu, H. H. K., C. P. Ostertag, L. M. Braun, et I. K. Lloyd. 1994. « Effects of Fiber Volume Fraction on Mechanical Properties of SiC-Fiber/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Matrix Composites ». *Journal of the American Ceramic Society* 77 (7): 1897-1900. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07068.x>.

Yajima, S., Y. Hasegawa, J. Hayashi, et M. Iimura. 1978. « Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre with High Tensile Strength and High Young's Modulus ». *Journal of Materials Science* 13 (12): 2569-76. <https://doi.org/10.1007/BF02402743>.

Yajima, S., J. Hayashi, M. Omori, et K. Okamura. 1976. « Development of a Silicon Carbide Fibre with High Tensile Strength ». *Nature* 261 (5562): 683-85. <https://doi.org/10.1038/261683a0>.

Yamamura, T., T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki, et K. Okamura. 1988. « Development of a New Continuous Si-Ti-C-O Fibre Using an Organometallic Polymer Precursor ». *Journal of Materials Science* 23 (7): 2589-94. <https://doi.org/10.1007/BF01111919>.

Zheng, G., H. Sano, Y. Uchiyama, K. Kobayashi, K. Suzuki, et H. Cheng. 1998. « Preparation and Fracture Behavior of Carbon Fiber/SiC Composites by Multiple Impregnation and Pyrolysis of Polycarbosilane ». *Journal of the Ceramic Society of Japan* 106 (1240): 1155-61. <https://doi.org/10.2109/jcersj.106.1155>.

## Table des illustrations

<i>Figure 1 Pièces en C/C (a) Ensemble arrière fusée Ariane5 (b) Freins Airbus A340</i>	
<i>13</i>	
<i>Figure 2 Exemples de pièces en composites à matrice céramique à base de SiC (renfort fibreux carboné ou SiC) pour applications aéronautiques au niveau des turboréacteurs (domaine militaire principalement) [Christin 02; Christin 05]</i>	<i>14</i>
<i>Figure 3 Courbe contrainte/déplacement de e composites SiC/SiC : (a) sans interphase et (b) avec interphase [Ding 12]</i>	<i>15</i>
<i>Figure I.1 Structure chimique des fibres de première génération après réticulation sous oxydation ménagée [Bunsell 06]</i>	<i>20</i>
<i>Figure I.2 Structure chimique des fibres de seconde génération après réticulation par irradiation [Bunsell 06]</i>	<i>21</i>
<i>Figure I.3 Procédés d'élaboration des fibres SiC [Puyoo 12]</i>	<i>22</i>
<i>Figure I.4 Classification des armures fibreuses [Ko 89]</i>	<i>24</i>
<i>Figure I.5 Caractéristiques d'armure satin</i>	<i>25</i>
<i>Figure I.6 Caractéristiques d'armure taffetas</i>	<i>25</i>
<i>Figure I.7 Caractéristiques d'armure sergé</i>	<i>26</i>
<i>Figure I.8 Schéma représentatif de l'embuvage d'une armure taffetas</i>	<i>26</i>
<i>Figure I.9 Différents modes de tricotage (a) tricot trame (b) tricot chaîne [Caramaro 06]</i>	<i>26</i>
<i>Figure I.10 Différents types de renforts 3D utilisant trois fils : « l'Interliée » à travers l'épaisseur à angle (a), couche à couche à angle (b), à travers l'épaisseur orthogonale (c) et couche à couche orthogonale (d) [Ansar 11]</i>	<i>27</i>
<i>Figure I.11 Exemple de renfort 3D « Interliée » couche-à-couche orthogonale utilisant deux fils [Gu 02]</i>	<i>27</i>
<i>Figure I.12 Structure cristalline du SiC- <math>\beta</math> [« Carbure de silicium » 19]</i>	<i>29</i>
<i>Figure I.13 Procédé d'imprégnation du silicium liquide utilisé par GE [Brun 93]</i>	<i>32</i>
<i>Figure I.14 Représentation (a) interface idéale, lisse (b) interface réelle, rugueuse [Chawla 93]</i>	<i>33</i>
<i>Figure I.15 Représentation d'une interface réelle avec une force de compression radiale [Chawla 93]</i>	<i>34</i>
<i>Figure I.16 Différents types d'interphases dans les composites à matrice céramique : (a) interface F/interphase faible, (b) interphase à structure cristalline lamellaire, (c) interphase multiséquentée et (d) interphase poreuse [Naslain 98].</i>	<i>35</i>
<i>Figure I.17 Structure cristalline du carbone pyrolytique (PyC) (a) et du carbone graphitique hexagonal (b) [Schimmelpfennig 12]</i>	<i>37</i>
<i>Figure I.18 Structure cristalline du BN hexagonal (a), du BN rhomboédrique (b) et du BN turbostratique (c) [Termoss 09]</i>	<i>39</i>
<i>Figure I.19 Modes de rupture d'une fissure. Les flèches indiquent les déplacements des faces de la fissure [Labbens 80]</i>	<i>42</i>
<i>Figure I.20 Comportement théorique d'un composite CMC en traction</i>	<i>43</i>
<i>Figure I.21 Rupture d'un CMC en fonction de l'intensité de la liaison interfaciale F/M (a) forte liaison F/M, (b) faible liaison F/M [Chawla 93]</i>	<i>45</i>
<i>Figure I.22 Différents mécanismes intervenant lors de la déformation et de la rupture d'un CMC en fonction de l'épaisseur de l'interface (l.i. interface large ; t.i. interface fine) et de la contrainte de cisaillement interfacial (w.i. interface faible ; s.i. interface forte). DP : décohésion ; SP : glissement ; l ou st : forte ou faible valeur de <math>\tau</math> ; s ou l POP : extraction de fibres forte ou faible ; BFP : rupture fragile ; NDP : sans déchaussement ni extraction de fibres [Chawla 93].</i>	<i>47</i>
<i>Figure I.23 Front et décohésion en fond de fissure dans un CMC [Chawla 93]</i>	<i>48</i>
<i>Figure I.24 Modifications du champ de contraintes à l'interface F/M causées par la déviation d'une fissure matricielle [Chawla 93]</i>	<i>49</i>

<i>Figure I.26 Courbes contrainte-déformation à la température ambiante des composites SiC<sub>f</sub>/BN/SiC: comparaison entre les trois matériaux A, B et C décrits dans Tableau I.6 [Prouhet 94]</i>	51
<i>Figure I.27 Courbe typique de contrainte en fonction du déplacement obtenue lors d'essais de traction de composites SiC<sub>f</sub>/SiC: (a) composite A, (b) composite B et (c) composite C [Udayakumar 11]</i>	53
<i>Figure II.1 Schéma représentatif d'un microcomposite [Jacques 00]</i>	58
<i>Figure II.2 Schéma représentatif d'un minicomposite [Jacques 00]</i>	59
<i>Figure II.3 Schéma du réacteur CVD pour interphase BN et SiC<sub>conso.</sub></i>	62
<i>Figure II.4 Plan d'une plaque d'un conformateur en carbone employé avec les monostrates dans cette thèse (dimensions en mm)</i>	63
<i>Figure II.5 Représentation schématique d'une multistrates en section. La croix représente un point de mesure des épaisseurs de dépôt.</i>	64
<i>Figure II.6 Représentation schématique d'une monostrate en section. La croix représente le point de mesure de l'épaisseur de dépôt.</i>	65
<i>Figure II.7 Cycle thermique au cours d'une infiltration de BN basse température et de SiC<sub>conso</sub> pour multistrates</i>	66
<i>Figure II.8 Cycle thermique au cours d'une infiltration de BN haute température et de SiC<sub>conso</sub> pour multistrates</i>	67
<i>Figure II.9 Schéma représentatif du montage d'une multistrates collée sur un cadre en carbone graphite</i>	68
<i>Figure II.10 Cycle thermique au cours d'une infiltration de BN basse température et de SiC<sub>conso</sub> pour monostrate</i>	69
<i>Figure II.11 Cycle thermique au cours d'une infiltration de BN haute température et de SiC<sub>conso</sub> pour monostrate</i>	70
<i>Figure II.12 Cycle thermique de l'infiltration au silicium liquide</i>	73
<i>Figure II.13 Micrographie du composite SiC/BN/SiC-Si en section</i>	73
<i>Figure II.14 Types de cisaillement obtenu en fonction de l'orientation de l'éprouvette mécanique</i>	75
<i>Figure II.15 Montage d'un essai Iosipescu [Camus 16]</i>	78
<i>Figure II.16 Montage d'un essai de flexion trois-points appuis rapprochés [Roudet 98]</i>	79
<i>Figure II.17 Montage d'un essai de traction ±45° [Roudet 98]</i>	80
<i>Figure II.18 Courbe classique d'un essai de push-out en déplacement imposé pour un matériau SiC<sub>f</sub>/SiC</i>	84
<i>Figure II.19 Image MEB de la ZAT d'une monostrate après découpe laser vue transverse</i>	90
<i>Figure II.20 Image MEB de la ZAT sur monostrate après découpe laser vue d'au-dessus</i>	90
<i>Figure II.21 Représentation du plan de découpe initial des monostrates</i>	91
<i>Figure II.22 Schéma de préparation des éprouvettes mécaniques pour un essai de traction dans l'axe et hors axe</i>	92
<i>Figure II.23 Graphique présentant les courbes force (N) en fonction de la déformation de cisaillement fournie par la CIN (%) pour des essais de traction hors axe à 45°</i>	93
<i>Figure II.24 Graphique présentant les courbes force/déplacement des quatre premières configurations testées pour la mise au point des essais de traction</i>	94
<i>Figure II.25 Schéma explicatif du positionnement des talons de la monostrate dans les mors de la machine de traction</i>	94
<i>Figure II.26 Schéma explicatif et photo montrant la différence de tailles de talons ainsi que leur positionnement dans les mors de la machine de traction</i>	94
<i>Figure II.27 Schéma explicatif du positionnement des extensomètres sur les petites monostrates</i>	95

<i>Figure II.28 Schéma présentant les modifications de dimensions apportées aux éprouvettes mécaniques</i>	95
<i>Figure II.29 Graphique présentant la courbe force/déplacement traverse pour un collage d'éprouvette en sollicitation 13</i>	96
<i>Figure II.30 Schéma présentant le système de talons adapté à la monostrate</i>	97
<i>Figure II.31 Déformées amplifiées 50 fois mesurées par corrélation d'images numériques.</i>	98
<i>Figure II.32 Courbe contrainte de cisaillement et déformations moyennes d'un essai cisaillement sur une monostrate</i>	99
<i>Figure II.33 Influence de la taille de la jauge virtuelle sur la mesure de l'angle de cisaillement moyen</i>	100
<i>Figure II.34 Évolution du champ de déformation principale lors d'un essai de cisaillement sur monostrate</i>	102
<i>Figure II.35 Champ de déformation principale sur monostrate avec les fils de chaîne verticaux</i>	103
<i>Figure II.36 Exemples de champs de déformation d'essais considérés comme non valides (rupture en dehors de la zone observée).</i>	104
<i>Figure II.37 Schéma explicatif du collage sandwich réalisé pour les essais de push-out</i>	105
<i>Figure II.38 Schéma de fonctionnement du nanoindenteur NTX-P3</i>	106
<i>Figure II.39 Graphique présentant les contraintes de cisaillement interfacial obtenues par la méthode du pas de fissuration après essais de traction</i>	107
<i>Figure III.1 Plan de découpe des monostrates et schéma des éprouvettes munies de leurs talons</i>	111
<i>Figure III.2 Schéma d'une coupe transverse d'un matériau "sandwich" pour la MET</i>	112
<i>Figure III.3 Schéma de principe du FIB-MEB</i>	113
<i>Figure III.4 Schéma explicatif de l'interaction entre un faisceau électronique incident et la matière</i>	115
<i>Figure III.5 Trajets des électrons en mode image (champ clair en condition à "deux ondes") et diffraction en aire sélectionnée dans le cas d'un faisceau incident parallèle [Karlik 08]</i>	118
<i>Figure III.6 Relation entre la structure cristalline tridimensionnelle d'un échantillon, son diagramme de diffraction et l'image agrandie de sa structure atomique projetée</i>	120
<i>Figure III.7 Diffraction de Bragg par une famille de plans équidistants.</i>	120
<i>Figure III.8 Profil par spectrométrie des électrons Auger de la fibre Hi-Nicalon S [Bunsell 06]</i>	123
<i>Figure III.9 Composition chimique de la surface de la fibre HNS obtenue par spectrométrie des électrons Auger pour deux lots de fibres (1) et (2) [Buet 12]</i>	123
<i>Figure III.10 Microstructure de la fibre Hi Nicalon type S, montrant les grains de SiC (50-100 nm) et le carbone turbostratique libre aux joints triples [Bunsell 00]</i>	123
<i>Figure III.11 Spectres XPS du carbone (a) et du silicium (b) après 120s de décapage réalisés sur des fibres HNS après traitement spécifique SCe</i>	125
<i>Figure III.12 Profils des pourcentages atomiques du Si, C et O des fibres HNS après traitement spécifique SCe</i>	125
<i>Figure III.13 Image MET-HR de l'interface fibre HNS/BN mettant en évidence la rugosité de surface des fibres</i>	126
<i>Figure III.14 Exemple de cliché DEAS</i>	127
<i>Figure III.15 Exemples de détermination de l'angle d'ouverture azimutale (OA) par intégration de l'intensité le long de l'anneau de première diffraction des plans hexagonaux à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) associé à l'arc de diffraction pour un BN fortement et faiblement cristallisé</i>	128
<i>Figure III.16 Double échelle de cristallinité et de texture permettant la comparaison des différents BN élaborés</i>	129



Figure III.17 Image FCC d'une interphase BN900	130
Figure III.18 Image FN d'une interphase BN900	130
Figure III.19 Image FN agrandie d'une interphase BN900	130
Figure III.20 Diffractogramme associé à l'image FN d'une interphase BN900	130
Figure III.21 Image FN de l'interface fibre/BN d'une interphase BN900	130
Figure III.22 Image MET-HR d'une interphase BN900	132
Figure III.23 Image MET-HR agrandie d'une interphase BN900	132
Figure III.24 Image MET-HR de l'interface fibre/BN d'une interphase BN900	132
Figure III.25 Image MET-HR de l'interface BN900/SiCCVI	132
Figure III.26 Représentation schématique de la microstructure des complexes interfaciaux HNS/BN/SiCCVI dans le cas d'une interphase faiblement cristallisée BN900	133
Figure III.27 Image FCC d'une interphase BN1200	134
Figure III.28 Image FN d'une interphase BN1200	134
Figure III.29 Diffractogramme associé à l'image FN d'une interphase BN1200	134
Figure III.30 Image FN d'une zone présentant du BN désorganisé et des domaines cohérents de grandes tailles dans une interphase BN1200	134
Figure III.31 Image MET-HR d'une zone présentant du BN désorganisé et des domaines cohérents de grandes tailles dans une interphase BN1200	135
Figure III.32 Image FN d'un cône de croissance monocristallin présent dans une interphase BN1200	134
Figure III.33 Image MET-HR d'une zone présentant des fissures lenticulaires se propageant dans des domaines cohérents de grandes tailles dans une interphase BN1200	135
Figure III.34 Coupes des réseaux réciproques de h-BN et r-BN obtenues par le logiciel de cristallographie CaRIne 3.1 (CaRIne Crystallography, France) selon l'axe de zone [010] ou [0-10]	136
Figure III.35 Image FCC d'un monocristal entouré de BN plus ou moins organisé développé dans une interphase BN1200 déposée sous N <sub>2</sub>	137
Figure III.36 Diffractogramme d'un monocristal de BN développé dans une interphase BN1200 déposée sous N <sub>2</sub>	137
Figure III.37 Diffractogramme de BN plus ou moins organisé développé dans une interphase BN1200 déposée sous N <sub>2</sub>	137
Figure III.38 Image FCC d'un cristal entouré de BN plus ou moins organisé développé dans une interphase BN1200	139
Figure III.39 Image MET-HR en réseau de franges d'un monocristal de BN développé dans une interphase BN1200	139
Figure III.40 Transformée de Fourier de l'image III.42 d'un monocristal de BN développé dans une interphase BN1200	139
Figure III.41 Coupe de réseau réciproque selon l'axe [100] (équivalent à [100] à une symétrie près) d'un monocristal de r-BN développé dans une interphase BN1200	139
Figure III.42 Images MET-HR de l'interface fibre/BN1200	140
Figure III.43 Images MET-HR de l'interface BN/SiCCVI dans le cas d'une interphase BN1200 de faible épaisseur (<100 nm)	142
Figure III.44 Images FCC de l'interface BN/SiCCVI dans le cas d'une interphase BN1200 de forte épaisseur (> 800 nm)	142
Figure III.45 Représentation schématique de la microstructure des complexes interfaciaux HNS/BN/SiCCVI dans le cas d'une interphase BN1200	143
Figure III.46 Image FCC d'un matériau SiC/BN/SiC-Si	144
Figure III.47 Images MET-HR en réseaux de franges de l'interface entre les cristaux de SiC et ceux de Si	145

<i>Figure III.48 Images MET-HR en réseaux de franges de l'interface entre les cristaux de SiC et ceux de Si</i>	145
<i>Figure III.49 Image FN des colonnes de la matrice SiCCVI et diffractogramme associé</i>	144
<i>Figure III.50 Image MET-HR de l'interface SiCCVI-Si</i>	146
<i>Figure III.51 Grossissement MET-HR de l'interface SiCCVI-Si</i>	146
<i>Figure III.52 Image FCC d'une interface SiCCVI-Si présentant des cristaux supplémentaires</i>	147
<i>Figure III.53 Micrographie d'une coupe transverse de toron polie au stade final de l'élaboration utilisée pour l'analyse d'image</i>	148
<i>Figure III.54 Exemple d'histogramme obtenu pour les micrographies traduites en nuance de gris</i>	148
<i>Figure III.55 Micrographie d'une coupe transverse de section polie de monostrate utilisée pour l'analyse d'image</i>	149
<i>Figure III.56 Exemple de micrographie avant (a) et après (b) préparation pour analyse d'image</i>	151
<i>Figure III.57 Exemple de micrographie segmentée obtenue après analyse d'image avec les valeurs 0 (Silicium), 5 (SiCCVI), 15 (BN), 25 (Fibres), 30 (Résine), 35 (Porosité intra-toron)</i>	151
<i>Figure III.58 Diagramme présentant les moyennes des taux volumiques de constituants pour chaque configuration de matériau calculées par analyse d'images de sections polies</i>	152
<i>Figure III.59 Représentation schématique de la localisation des mesures des épaisseurs</i>	153
<i>Figure IV.1 Graphique présentant la courbe EA d'un matériau entièrement élaboré par CVI dont l'endommagement prend place progressivement (avec une reprise de la charge par les fibres) et rupture de ces dernières</i>	158
<i>Figure IV.2 Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction de la déformation (%) pour des interphases de 500 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C</i>	159
<i>Figure IV.3 Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction de la déformation (%) pour des interphases de 200 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C</i>	160
<i>Figure IV.4 Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction de la déformation (%) pour des interphases de différentes épaisseurs et élaborées à 900 °C</i>	160
<i>Figure IV.5 Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction de la déformation (%) pour des interphases de 200 nm et 500 nm d'épaisseur et élaborées à 1200 °C</i>	161
<i>Figure IV.6 Graphique présentant l'émission acoustique normée (en coups) émise pour six CMC à interphases différentes en fonction des déformations (%)</i>	162
<i>Figure IV.7 Graphique présentant les modules d'Young (GPa) pour six CMC à interphases différentes</i>	163
<i>Figure IV.8 Graphique présentant les seuils de non-linéarité (%) pour six CMC à interphases différentes</i>	164
<i>Figure IV.9 Graphique présentant les déformations à rupture (%) pour six CMC à interphases différentes</i>	165
<i>Figure IV.10 Graphique présentant la variation de la contrainte de cisaillement (MPa) en fonction de la déformation angulaire (%) pour des interphases de 500 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C</i>	166
<i>Figure IV.11 Graphique présentant la variation de la contrainte de cisaillement (MPa) en fonction de la déformation angulaire (%) pour des interphases de 200 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C</i>	167
<i>Figure IV.12 Graphique présentant la variation de la contrainte de cisaillement (MPa) en fonction de la déformation angulaire (%) pour des interphases de différentes épaisseurs et élaborées à 900 °C</i>	167

<i>Figure IV.13</i> Graphique présentant la variation de la contrainte de cisaillement (MPa) en fonction de la déformation angulaire (%) pour des interphases de 200 nm et 500 nm d'épaisseur et élaborées à 1200 °C	168
<i>Figure IV.14</i> Graphique présentant l'émission acoustique normée (en coups) émise pour six CMC à interphases différentes en fonction du déplacement de la traverse (en mm)	169
<i>Figure IV.15</i> Graphique présentant l'émission acoustique normée (en coups) émise pour quatre CMC à interphases différentes en fonction du déplacement de la traverse (en mm)	171
<i>Figure IV.16</i> Graphique présentant l'évolution du module initial de cisaillement et du seuil de non-linéarité en fonction de l'épaisseur de l'interphase élaborée à 900°C	173
<i>Figure IV.17</i> Graphique présentant l'évolution des déformations à rupture en fonction de l'épaisseur de l'interphase élaborée à 900°C	173
<i>Figure IV.18</i> Graphique présentant l'émission acoustique normée (en coups) émise pour un CMC à interphase faiblement cristallisée pour différentes épaisseurs en fonction du déplacement de la traverse (en mm)	175
<i>Figure IV.19</i> Graphique présentant l'évolution du module initial de cisaillement et du seuil de non-linéarité en fonction de l'épaisseur de l'interphase élaborée à 1200°C	177
<i>Figure IV.20</i> Graphique présentant l'évolution des contraintes maximales à iso-déformations en fonction de l'épaisseur de l'interphase élaborée à 1200°C	177
<i>Figure IV.21</i> Graphique présentant l'émission acoustique normée (en coups) émise pour un CMC à interphase fortement cristallisée de 200 et 500 nm en fonction du déplacement de la traverse (en mm)	178
<i>Figure IV.22</i> Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction du déplacement de l'indenteur (m) pour des interphases de 500 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C	180
<i>Figure IV.23</i> Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction du déplacement de l'indenteur (m) pour des interphases de 200 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C	181
<i>Figure IV.24</i> Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction du déplacement de l'indenteur (m) pour des interphases de différentes épaisseurs et élaborées à 900 °C	181
<i>Figure IV.25</i> Graphique présentant la variation de la contrainte (MPa) en fonction du déplacement de l'indenteur (m) pour des interphases d'épaisseur variant de 200 à 500 nm élaborées à 1200°C	182
<i>Figure IV.26</i> Graphique présentant les contraintes de cisaillement interfacial pour les interphases d'épaisseur 200 nm et 500 nm élaborées à 900°C et 1200°C	183
<i>Figure IV.27</i> Graphique présentant les contraintes de cisaillement interfacial pour des interphases de différentes épaisseurs et élaborées à 900 °C	186
<i>Figure IV.28</i> Graphique présentant les contraintes de cisaillement interfacial pour des interphases d'épaisseur variant de 200 à 500 nm et élaborées à 1200°C	188
<i>Figure V.1</i> Faciès de rupture d'un CMC présentant une interphase BN900_50nm (a), BN900_200nm (b), BN900_500nm (c), BN900_1000nm (d), BN1200_200nm (e), BN1200_500nm (f)	198
<i>Figure V.2</i> Localisation du BN pour un CMC présentant une interphase BN900_50nm (a), BN900_200nm (b), BN900_500nm (c), BN900_1000nm (d), BN1200_200nm (e), BN1200_500nm (f)	200
<i>Figure V.3</i> Morphologie de fissure dans un CMC ayant une interphase de 50 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C	203
<i>Figure V.4</i> Morphologie de fissure dans un CMC ayant une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C	203

<i>Figure V.5 Morphologie de fissure dans un CMC ayant une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	203
<i>Figure V.6 Morphologie de fissure dans un CMC ayant une interphase de 1000 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	203
<i>Figure V.7 Morphologie de fissures à la jonction de deux interphases BN dans un CMC ayant une interphase de 1000 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	204
<i>Figure V.8 Classement des intensités des liaisons interfaciales F/M</i>	204
<i>Figure V.9 Morphologie de fissure dans un CMC ayant une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C</i>	206
<i>Figure V.10 Morphologie de fissure dans un CMC ayant une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C</i>	206
<i>Figure V.11 Image FIB-MEB présentant les fissures (principales et secondaires) d'un CMC à interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	208
<i>Figure V.12 Image FIB-MEB présentant l'arrivée d'une fissure dans le complexe interfacial pour une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	209
<i>Figure V.13 Image FIB-MEB présentant les décohésions dans le complexe interfacial dans une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	209
<i>Figure V.14 Images FIB-MEB présentant la fissure principale d'une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	211
<i>Figure V.15 Image FIB-MEB présentant le passage d'une fissure d'un premier complexe interfacial à un second pour une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	212
<i>Figure V.16 Image FIB-MEB présentant la jonction de deux complexes interfaciaux avec des porosités pour une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	212
<i>Figure V.17 Image MET présentant de nombreuses zones fissurées observables au sein d'un composite avec une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	214
<i>Figure V.18 Image FC présentant la propagation d'une fissure au sein d'une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	214
<i>Figure V.19 Images HR présentant une fissure dans le SiC déviée dans le BN au sein d'une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	215
<i>Figure V.20 Image HR filtrée du SiC et des plans du BN présentant la persistance de la liaison BN/M au sein d'une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	216
<i>Figure V.21 Image HR filtrée présentant la décohésion F/BN avec quelques plans de BN restant accrochés à la fibre au sein d'une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	216
<i>Figure V.22 Image FC présentant une décohésion côté fibre au sein d'une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	217
<i>Figure V.23 Images FCC (a) et (b) et MET-HR (c) d'une décohésion se propageant au sein d'une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C côté fibre</i>	218
<i>Figure V.24 Images FC d'une zone fissurée d'un CMC ayant une interphase de 1000 nm d'épaisseur et élaborée à 900°C</i>	219
<i>Figure V.25 Représentation schématique de la propagation/déviation d'une fissure dans le complexe interfacial pour une interphase faiblement cristallisée en fonction de l'épaisseur</i>	220
<i>Figure V.26 Image FIB-MEB présentant le réseau de fissures pour une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C</i>	221
<i>Figure V.27 Image FIB-MEB présentant le réseau de fissures et de décohésions pour une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C</i>	221
<i>Figure V.28 Image FIB-MEB présentant le suivi d'une fissure dans le complexe interfacial pour une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C</i>	222

<i>Figure V.29 Image FIB-MEB présentant la propagation d'une décohésion entre deux complexes interfaciaux pour une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C</i>	222
<i>Figure V.30 Images FIB-MEB présentant le complexe interfacial fissuré dans le cas d'une interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C</i>	223
<i>Figure V.31 Image FC d'une fissure se propageant dans l'interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C, le BN restant toujours lié à la fibre et à la matrice</i>	225
<i>Figure V.32 Image HR d'une interphase de 200 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C présentant une zone amorphe (possible fissuration)</i>	225
<i>Figure V.33 Images HR montrant la fissuration de l'interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C parallèlement aux plans de base du t-BN</i>	226
<i>Figure V.34 Image FN du BN de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C fissuré côté fibre, sans déliaison aux interfaces avec la fibre ou la matrice.</i>	226
<i>Figure V.35 Image FCC de la propagation de la fissure dans l'interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C</i>	227
<i>Figure V.36 Image FN de la propagation de la fissure dans l'interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C</i>	227
<i>Figure V.37 Image HR de la propagation de la fissure dans l'interphase de 500 nm d'épaisseur et élaborée à 1200°C</i>	227
<i>Figure V.38 Représentations schématiques de la propagation/déviation d'une fissure dans le complexe interfacial pour une interphase fortement cristallisée</i>	228
<i>Figure V.39 Schéma récapitulatif des différents micromécanismes de renforcement rencontrés dans les monotrates SiC<sub>f</sub>/BN/SiC-Si en fonction des intensités de liaisons interfaciale F/M</i>	231
<i>Figure a Graphique présentant les courbes de traction et émissions acoustiques associées pour un matériau BN900_500nm SiC-Si et FULL CVI</i>	269
<i>Figure b Image FiB-MEB de la propagation d'une fissure à la jonction entre la matrice SiC et la matrice Si dans le cas d'un matériau</i>	270
<i>Tableau I.1 Comparatif des propriétés des différentes fibres SiC [Ichikawa 00; Dong 01; Bunsell 06; Hinoki 13; DiCarlo 14]</i>	22
<i>Tableau I.2 Principales caractéristiques mécaniques des constituants du matériau d'intérêt [Ichikawa 00; Bunsell 06; Gowayed 10]</i>	28
<i>Tableau I.3 Paramètres de maille du réseau cristallin de nitrure de bore hexagonal, rhomboédrique, würtzite et cubique [Jaffrennou 08].</i>	38
<i>Tableau I.4 Propriétés physiques et de traction des composites SiC<sub>f</sub>/BN/SiC mesurées [Prouhet 94]</i>	51
<i>Tableau I.5 Propriétés mécaniques de composites 2D-Nicalon/BN/SiC élaborés par CVI avec des fibres traitées et non traitées [Leparoux 95]</i>	52
<i>Tableau I.6 Contrainte de cisaillement interfacial <math>\tau</math> calculée à partir de l'ouverture de la boucle d'hystérésis à l'aide du modèle micromécanique Lamont-Rebillat-Evans des différents types de minicomposites [Le Gallet 04]</i>	54
<i>Tableau II.1 Avantages et inconvénients des deux matériaux modèles pressentis dans cette thèse</i>	60
<i>Tableau II.2 Avantages et inconvénients des trois méthodes de densification envisagées pour le matériau modèle monostrate</i>	71
<i>Tableau II.3 Comparatif des essais de cisaillement macroscopique réalisables sur éprouvettes massives</i>	76
<i>Tableau II.4 Avantages et inconvénients du test de pull-out</i>	82
<i>Tableau II.5 Avantages et inconvénients du test de push-out</i>	82

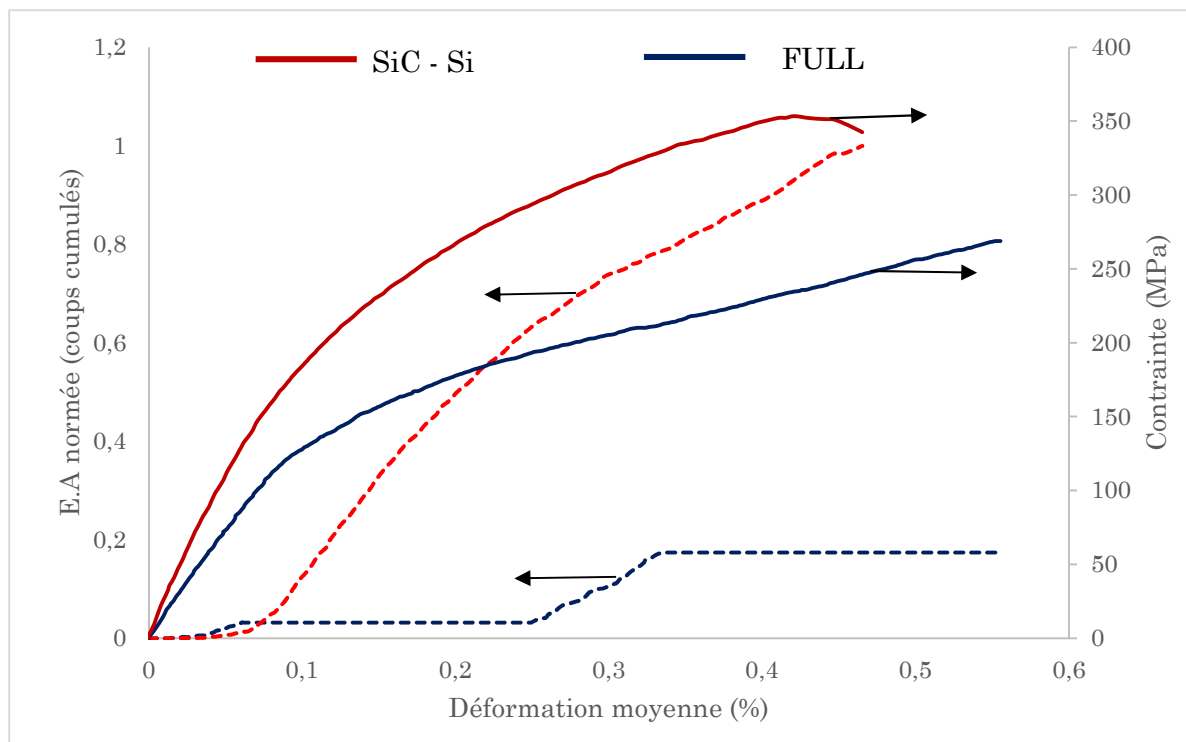
<i>Tableau III.1 Comparatif des différentes techniques de microscopie</i>	116
<i>Tableau III.2 Pourcentages atomiques en C et Si des fibres HNS obtenus par pointés EDS après traitement S<sub>CE</sub></i>	124
<i>Tableau III.3 Calcul effectué pour déterminer les sections des monostrates</i>	149
<i>Tableau III.4 Sections propres de chaque monostrate élaborée pour toutes les configurations de matériau</i>	150
<i>Tableau III.5 Epaisseurs moyennes mesurées en milieu de zone utile en bord de fil pour chaque configuration de matériau</i>	154
<i>Tableau IV.1 Propriétés mécaniques macroscopiques d'interphases de 500 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C</i>	169
<i>Tableau IV.2 Propriétés mécaniques macroscopiques d'interphases de 200 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C</i>	170
<i>Tableau IV.3 Contraintes de cisaillement interfacial mesurées par push-out</i>	182
<i>Tableau IV.4 Contraintes de cisaillement interfacial d'interphases BN900_300nm et BN1200_300nm obtenues par Chanson sur minicomposites [Chanson 15]</i>	184
<i>Tableau IV.5 Propriétés mécaniques microscopiques d'interphases de 500 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C</i>	184
<i>Tableau IV.6 Propriétés mécaniques microscopiques d'interphases de 200 nm d'épaisseur et élaborées à 900 °C et 1200 °C</i>	184
<i>Tableau IV.7 Propriétés mécaniques microscopiques pour des interphases de différentes épaisseurs et élaborées à 900 °C</i>	187
<i>Tableau IV.8 Propriétés mécaniques microscopiques pour des interphases d'épaisseur variant de 200 à 500 nm et élaborées à 1200°C</i>	189
<i>Tableau V.1 Longueurs d'extraction mesurées pour chaque nuance d'interphase testée</i>	199
<i>Tableau V.2 Nombre de fissures pour chaque nuance d'interphase testée</i>	201
<i>Équation I.1 Synthèse du nitrure de bore à partir d'un précurseur halogéné et d'ammoniac</i>	40
<i>Équation II.1 Définition du gradient d'épaisseur au sein d'une multistrat</i>	64
<i>Équation II.2 Formule de calcul de la contrainte de décohésion</i>	84
<i>Équation II.3 Formule de calcul de la contrainte de cisaillement</i>	84
<i>Équation II.4 Formule permettant d'obtenir la courbe force/déplacement théorique d'un essai de push-out selon le modèle de K-P</i>	85
<i>Équation II.5 Formule permettant la détermination de la contrainte de cisaillement interfaciale par la méthode de la largeur des boucles d'hystérésis selon le modèle ACK</i>	87
<i>Équation II.6 Formule permettant la détermination de la contrainte de cisaillement interfaciale par la méthode de la courbe enveloppe selon le modèle ACK</i>	88
<i>Équation III.1 Loi de diffraction de Bragg par un réseau cristallin</i>	121

## Annexe : Comparaison entre un matériau dit Full-CVI et un matériau à matrice SiC-Si

Les monostrates SiC<sub>f</sub>/BN/SiC<sub>CVI</sub> ont ensuite été infiltrées par du silicium liquide pour deux raisons :

- Combler la porosité résiduelle importante après densification partielle par du SiC<sub>CVI</sub> et mesurer plus facilement une épaisseur (afin de convertir la force appliquée en contrainte),
- Se rapprocher du matériau industriel cible A600.

Cependant, en comparaison avec des matériaux FULL-CVI (i.e. dont la matrice SiC est élaborée entièrement par voie gazeuse), l'analyse des essais mécaniques macroscopiques de traction dans l'axe du renfort fibreux et les enregistrements d'émission acoustique associés indiquent tous une déformation à rupture moindre dans le cas d'un matériau SiC-Si (**Figure a**) et dans tous les cas nettement inférieure à la déformation théorique maximale accessible.



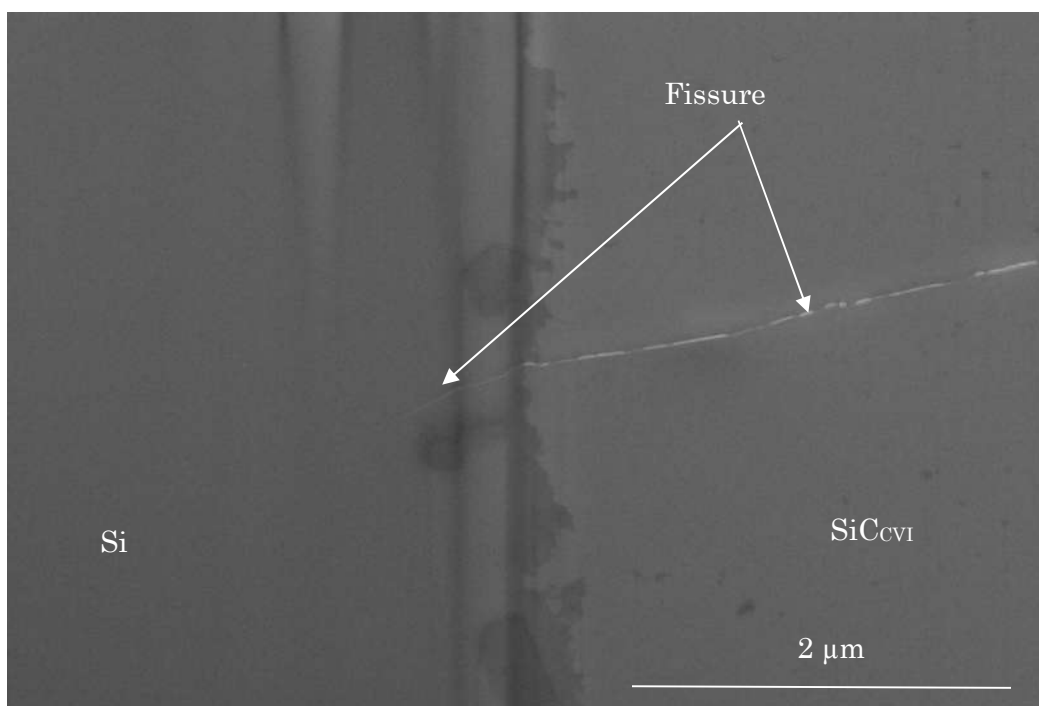
**Figure a** Graphique présentant les courbes de traction et émissions acoustiques associées pour un matériau BN900\_500nm SiC-Si et FULL CVI

En effet, en théorie, lorsque la contrainte à rupture de la matrice est atteinte, celle-ci se fissure et la charge est partiellement reprise par les fibres. Dans le cas d'un matériau qui s'endommage « correctement », ce phénomène est progressif. Il est l'un des micromécanismes de renforcement du CMC qui participent au caractère non-linéaire

élastique endommageable en traction dans l'axe du renfort fibreux. Ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que la charge soit entièrement reprise par les fibres qui se mettent alors à rompre dès leur déformation à rupture atteinte, soit  $\approx 0,6\%$  pour des fibres Hi-Nicalon S.

Par contre, lorsque le matériau est infiltré avec du Si en phase finale, on a alors un comportement plus « raide » (ce qui est logique dans la mesure où la porosité est quasi-entièrement comblée) mais une déformation moindre et un signal d'émission acoustique ne présentant pas de saturation mais repartant au contraire « à la hausse ». Ceci semble indiquer que les fibres rompent plus ou moins progressivement avant d'entraîner la rupture définitive du matériau.

On a été amené à penser, en premier lieu, que cet effet était lié à une attaque des fibres par du Si et/ou à l'effet d'importantes contraintes résiduelles prenant place au cours du refroidissement (l'infiltration du Si est effectuée à une température supérieure à celle de la fusion, soit  $\approx 1400^\circ\text{C}$ ). Cependant, tant les nombreuses observations réalisées au microscope que les calculs numériques effectués par Felaniaina RAKOTOVAO (post-doctorante) et Camille WOJCIECHOWSKI (stagiaire) n'ont pas permis de corroborer cette hypothèse. Seul reste alors à incriminer le fait d'avoir affaire à un composite à comportement mixte entre « inverse » (la matrice se rompt avant les fibres) avec le SiC et « régulier » (les fibres cassent avant la matrice) avec le Si. En effet, d'un point de vue mécanique, le silicium étant capable d'accommoder les contraintes, la fissure ne se propage pas mais s'arrête, comme le montre la micrographie ci-après (Figure b). Les fibres seraient ainsi doublement rechargées prématurément, ce qui entrainerait leur rupture progressive dès de faibles déformations.



**Figure b** Image FiB-MEB de la propagation d'une fissure à la jonction entre la matrice SiC et la matrice Si dans le cas d'un matériau



## ***Relation microstructure et épaisseur d'une interphase de type BN et ses propriétés mécaniques***

L'utilisation des composites à matrice céramiques (CMC), et particulièrement les matériaux SiC/SiC, à la place des alliages métalliques dans les moteurs aéronautiques peut permettre de réduire leur consommation. Ils possèdent en effet des propriétés physiques et mécaniques très intéressantes à haute température : faible densité, résistance élevée aux chocs thermiques et rupture non-fragile. Dans ces matériaux, une fine couche est insérée entre les fibres et la matrice : l'interphase. Le nitrure de bore pyrolytique est le matériau d'interphase de choix pour les applications visées. La bibliographie souligne bien la nécessité et la difficulté de « contrôler » l'intensité des liaisons interfaciales fibres/matrice (F/M) grâce à l'interphase. Mais l'influence exacte de la cristallinité et de l'épaisseur des interphases de type BN sur son contrôle, et par conséquent sur le comportement mécanique final du CMC industriel est encore mal connue.

Une première problématique abordée dans cette thèse est l'échelle du CMC de laboratoire à utiliser. En effet jusqu'ici, les matériaux modèles les plus couramment employés sont les mini- et les micro- composites 1D. Ils peuvent être élaborés facilement et rapidement par dépôt chimique en phase vapeur mais ne rendent pas compte de phénomènes inévitablement présents au sein du composite industriel. C'est pourquoi l'utilisation de nouveaux matériaux modèles 2D comme les « monostrates » comprenant un pli de tissu, l'interphase BN et une matrice de SiC dont la porosité peut être comblée par du Si comme dans le cas des CMC industriels est plus pertinente et est proposée. Cependant, de par la faible épaisseur des éprouvettes, les protocoles de caractérisation et de tests mécaniques ont dû être revus. Il s'agit notamment de caractériser la liaison F/M par deux paramètres : la contrainte de cisaillement de la liaison interfaciale ( $\tau_i$ ) et le module de cisaillement du matériau ( $G_{12}$ ).

Pour la partie mécanique, des essais de traction monotone et cyclée dans l'axe des fibres du renfort (exploités à l'aide de modèles micromécaniques), des essais de cisaillement Iosipescu, ainsi que des essais de push out ont été mis au point et exploités. Des analyses de micro caractérisation par microscopie électronique (MEB, FIB-MEB, MET) ont été réalisées avant et après essais mécaniques avec des interphases de différentes configurations afin de relier les différences de microstructures et d'épaisseurs aux chemins de fissuration matricielle et aux comportements mécaniques macroscopiques des composites. La liaison F/M la plus forte est notamment obtenue quand le degré de cristallisation et l'anisotropie structurale du BN sont peu élevés, pourvu que l'épaisseur de l'interphase soit suffisante.

**Mots clés :** Matériaux composites CMC, interphase BN, Propriétés mécaniques, caractérisation microstructurale

Laboratoire des Composites ThermoStructuraux  
UMR 5801 CNRS-SAFRAN-CEA-UB  
3 allée de la Boétie, 33600 PESSAC