



**HAL**  
open science

# Optimisation de la liaison interfaciale dans les composites à matrice céramique renforcés par des fibres Hi-Nicalon S

Charlotte Chanson

► **To cite this version:**

Charlotte Chanson. Optimisation de la liaison interfaciale dans les composites à matrice céramique renforcés par des fibres Hi-Nicalon S. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0222 . tel-03058909

**HAL Id: tel-03058909**

**<https://theses.hal.science/tel-03058909>**

Submitted on 12 Dec 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**  
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Charlotte CHANSON**

**OPTIMISATION DE LA LIAISON INTERFACIALE DANS LES  
COMPOSITES À MATRICE CERAMIQUE RENFORCÉS PAR  
DES FIBRES HI-NICALON S**

Sous la direction de M. Sylvain JACQUES et M. Eric MARTIN

Soutenue le 11/12/2015

Devant la commission d'examens formée de :

M. CUTARD Thierry, professeur d'Université	Rapporteur/Président
M <sup>me</sup> GODIN Nathalie, maître de conférences	Rapporteur
M. JACQUES Sylvain, chargé de recherche CNRS	Directeur de thèse
M. MARTIN Eric, professeur d'Université	Directeur de thèse
M. BUET Emilien, ingénieur HERAKLES	Invité



*« Le succès n'est pas final, l'échec n'est pas fatal, c'est le courage de continuer qui compte »*

Winston Churchill



## Remerciements

---

Je tiens à remercier dans un premier temps Monsieur Francis Teyssandier, directeur de recherche CNRS et directeur du Laboratoire des Composites Thermostructuraux pour m'avoir accueillie au sein de son équipe de recherche.

J'adresse mes remerciements chaleureux à mes directeurs de thèse Messieurs Sylvain Jacques chargé de recherche CNRS et Eric Martin professeur à l'Université de Bordeaux 1. Je les remercie pour leurs précieux conseils et la direction de cette thèse. Ces trois années ont été très enrichissantes scientifiquement. Merci à Sylvain pour sa disponibilité quotidienne.

Je remercie les membres de mon jury pour avoir fait l'honneur d'apprécier mon mémoire. Merci à Mme Cathie Vix, directrice de recherche à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, de présider ce jury. Je remercie également Mme Nathalie Godin, maître de conférences à MATEIS, et Monsieur Thierry Cutard, professeur à l'école des Mines d'Albi-Carmaux et directeur de l'Institut Clément Ader d'Albi d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je tiens à remercier mes ingénieurs de suivi Herakles. Emilien Buet pour son dynamisme et ses conseils avisés, Adrien Delcamp pour ses avis et remarques pertinentes et Sylvie Loison pour ses connaissances sur les fibres. Je remercie également Monsieur Eric Bouillon, délégué scientifique LCTS et ingénieur Herakles pour son suivi de ma thèse pendant ces deux dernières années.

Cette thèse a fait l'objet de collaboration externe. Ainsi, j'exprime mes remerciements à Christine Labrugère et Michel Lahaye responsables du pôle de micro analyse de surface au Placamat. D'un point de vue interne, je remercie Patrick Weisbecker pour sa patience, ses précieuses aides en microscopie et ses conseils de qualité. Son départ si soudain et si tragique laisse et laissera un goût d'amertume pour le laboratoire et communauté scientifique. Merci à Stéphane Jouannigot pour toutes les analyses d'indentation, Laurine Lapuyade pour les analyses XPS, Jérôme Roger pour les calculs sur *Thermo Calc*. Merci également à Muriel Alrivie pour les formations MEB et polissage, Bruno Humez pour la mise en place des machines de traction. Un grand merci à Pierre Bordenave pour m'avoir aidée aux nombreuses péripéties de la CVI.

Je tiens à mentionner mes deux stagiaires ingénieurs, Jean-Philippe Dubost et Anthony Desenfant pour m'avoir aidée au cours de cette thèse.

Ces trois années de thèse se sont déroulées dans une ambiance globalement chaleureuse du fait de la gentillesse et sympathie de l'ensemble des membres du LCTS. Je leur en remercie. Plus particulièrement, j'ai une pensée pour mes collègues doctorants : Guillaume ami de bureau et de labo CVI, Romain psychorigide gentil, Paul ami du BN, Rémi le spéléologue, Alexandre avec son « humour » déroutant, Loys pour son aide numérique, Simon pour ses réponses mécaniques, Morgan pour son écoute, et tous les autres.

Enfin, ces remerciements n'auraient pas de sens si je ne mentionnai pas les personnes suivantes. Tout d'abord, je tiens à remercier vivement mes parents, Nathalie et Marc pour toutes ses années d'accompagnement dans mes études et de m'avoir supportée ces trois dernières années. Ma sœur Caroline qui s'est souciée de l'avancée de ma thèse et qui connaît maintenant la définition d'un composite. Et Edouard qui, malgré la distance, a su me reconforter dans les moments de déception. J'espère qu'il me soutiendra le plus longtemps possible.

# Sommaire générale

---

## **Introduction Générale..... 1**

## **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique : Optimisation de l'interface dans les composites SiC/SiC**

### **1) Les constituants des composites SiC/SiC..... 9**

*1-1) Les fibres SiC* ..... 9

*1-2) La matrice SiC* ..... 15

*1-3) L'interphase* ..... 17

1-3-1) Propriétés de l'interphase ..... 17

1-3-2) Nature des interphases ..... 20

### **2) Optimisation de l'interface fibre/interphase ..... 24**

*2-1) Choix de la fibre* ..... 24

2-1-1) Caractérisation chimique et rugosité ..... 24

2-1-2) Stabilité thermique de la fibre HNS ..... 28

*2-2) Amélioration de la liaison fibre-matrice* ..... 30

2-2-1) Evolution de l'interphase ..... 30

2-2-2) Traitements des fibres ..... 33

## **Conclusion : ..... 39**

## **Chapitre 2 : Moyens expérimentaux : élaboration et caractérisations des matériaux**

### **1) Méthode d'élaboration des matériaux : CVD ..... 45**

*1-1) Généralités sur le procédé CVD* ..... 45

*1-2) Description des appareillages CVD* ..... 48

### **2) Choix du composite modèle : minicomposites ..... 53**

*2-1) Définition du minicomposite* ..... 53

*2-2) Dispositions des minicomposites dans le réacteur* ..... 54

### **3) Moyens et méthodes de caractérisations des matériaux ..... 59**

*3-1) Caractérisation morphologique* ..... 59

3-1-1) MEB : Microscope Electronique à Balayage ..... 59

3-1-2) MET : Microscope Electronique en Transmission.....	59
<b>3-2) Analyses physico-chimique .....</b>	<b>61</b>
3-2-1) Spectrométrie Photoélectronique X (XPS).....	61
3-2-2) Spectrométrie des électrons Auger (AES).....	61
<b>3-3) Caractérisation mécanique .....</b>	<b>62</b>
3-3-1) Traction monofilamentaire .....	62
3-3-2) Traction sur minicomposite .....	64
3-3-2-1) Descriptif du protocole .....	64
3-3-2-2) Interprétation des données .....	66
3-3-2-3) Utilisation du modèle Coradi .....	72
3-3-3) Indentation .....	77
<b>Conclusion : .....</b>	<b>80</b>

## **Chapitre 3 : Influence de la composition surfacique des fibres Hi-Nicalon S sur la liaison interfaciale avec l'interphase PyC**

<b>1) Caractérisation de fibres Hi-Nicalon S brutes .....</b>	<b>85</b>
1-1) <i>Caractérisation mécanique</i> .....	85
1-2) <i>Etat surfacique</i> .....	87
<b>2) Traitement de fibres Hi-Nicalon S .....</b>	<b>89</b>
2-1) <i>Traitement C</i> .....	89
2-2) <i>Traitement B</i> .....	91
2-3) <i>Traitement A</i> .....	94
2-4) <i>Conclusion</i> .....	98
<b>3) Influence des traitements de fibres sur minicomposites à interphase PyC.....</b>	<b>98</b>
3-1) <i>Elaboration de minicomposites à interphase PyC</i> .....	98
3-2) <i>Caractérisations mécaniques</i> .....	102
3-3) <i>Caractérisations morphologiques</i> .....	107
3-4) <i>Conclusion</i> .....	110

## **Chapitre 4 Comportement mécanique de l'interphase BN : influence de la température et du temps de dépôt ; comparaison avec l'interphase PyC**

<b>1) Influence de la température d'élaboration du BN sur les propriétés mécaniques des minicomposites .....</b>	<b>117</b>
<b>1-1) Influence de la température d'élaboration BN sur la microstructure.....</b>	<b>118</b>
<b>1-2) Influence de la microstructure du BN sur le comportement mécanique.....</b>	<b>120</b>
1-2-1) Caractérisation par traction .....	120
1-2-2) Caractérisation par indentation .....	129
<b>1-3) Choix des paramètres initiaux de l'interphase BN.....</b>	<b>132</b>
<b>1-4) Conclusion .....</b>	<b>133</b>
<b>2) Comparaison mécanique avec l'interphase PyC.....</b>	<b>134</b>
2-1) Eléments de comparaison.....	134
2-2) Comparaison.....	135
<b>3) Bilan .....</b>	<b>138</b>

## **Chapitre 5 : Influence de la composition surfacique des fibres Hi-Nicalon S sur la liaison interfaciale avec l'interphase BN**

<b>1) Influence du traitement <math>\text{BCl}_3</math> .....</b>	<b>146</b>
<b>1-1) Influence du traitement à basse température (1000°C) sur minicomposites.....</b>	<b>146</b>
<b>1-2) Influence des conditions de traitement <math>\text{BCl}_3</math> à 1200°C.....</b>	<b>148</b>
1-2-1) Effet de $\alpha$ : étude sur mèches.....	148
1-2-2) Influence du traitement sur les propriétés mécaniques des minicomposites .....	154
1-2-2-1) Temps de traitement de 10 min.....	154
1-2-2-2) Abaissement de la durée de traitement.....	160
1-2-2-3) Abaissement de la température de traitement .....	161
<b>1-3) Influence du traitement <math>\text{BCl}_3</math> sur mèches .....</b>	<b>162</b>
1-3-1) Mise en évidence de l'effet de pontage .....	162

1-3-2) Influence de la température .....	164
1-3-3) Influence de la composition gazeuse.....	165
1-4) Bilan .....	166
<b>2) Influence du traitement NH<sub>3</sub> .....</b>	<b>167</b>
2-1) Choix des conditions de traitement NH <sub>3</sub> sur fibres .....	167
2-2) Caractérisations des minicomposites .....	167
2-2-1) Influence du débit.....	167
2-2-2) Influence de la température .....	169
2-3) Bilan .....	174
<b>3) Traitements BN « in situ » .....</b>	<b>174</b>
3-1) Traitement BCl <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> .....	175
3-2) Traitement BCl <sub>3</sub> /MTS-NH <sub>3</sub> .....	177
3-2-1) Traitement BCl <sub>3</sub> /MTS .....	177
3-2-2) Nitruration des fibres traitées SiBC .....	179
3-2-3) Influence des fibres traitées SiBC-NH <sub>3</sub> sur minicomposites .....	181
<b>4) Influence d'un dépôt SiC .....</b>	<b>186</b>
4-1) Condition d'élaboration de la couche SiC.....	186
4-2) Influence des dépôts SiC sur minicomposite.....	187
<b>5) Conclusion.....</b>	<b>192</b>
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>193</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>197</b>



# Introduction Générale

---

## Contexte et objectif de l'étude

L'industrie aéronautique et spatiale doit répondre à un souci permanent de performances technologiques, d'économie d'énergie (réduction de la consommation de carburant) et économique (diminution de coût de maintenance des appareils). Cela nécessite l'emploi de matériaux légers et présentant des propriétés mécaniques et thermiques suffisantes. Les matériaux composites sont des matériaux de choix pour répondre à ces cahiers des charges sévères. Composés de renfort et de matrice, ils sont classés en trois catégories en fonction de la nature de la matrice.

Les composites à matrice organique (CMO) renforcés avec des fibres de carbone ou de verre occupent une large place dans le marché de l'aéronautique en raison de leur faible coût de fabrication associé à une extrême légèreté et une bonne résistance mécanique. Cependant, ils ne peuvent être utilisés à des températures élevées du fait de la nature de la matrice (matrice organique thermoplastique ou thermodurcissable qui se dégrade).

Les composites à matrice céramique (CMC) et métallique (CMM) ont été développés à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle pour répondre à la pression des besoins de matériaux thermostructuraux qui font parties des programmes aéronautiques, spatiaux et militaires.

Les CMC font l'objet d'un véritable intérêt du fait de leurs propriétés. En effet, ce sont des matériaux thermostructuraux adaptés à l'industrie aéronautique et spatiale. Leurs propriétés intrinsèques : réfractaires, haut module d'élasticité, dureté élevée et bonne inertie chimique avec une masse volumique assez faible pour la matrice, plus la bonne ténacité par l'apport des renforts fibreux en font des candidats idéals. Ainsi, la société Herakles du groupe SAFRAN développe des CMC depuis plus de 30 ans. Les premiers CMC sont les composites C/C, largement utilisés dans le domaine spatial. Cependant, leur faible résistance à l'oxydation à partir de 450°C limite leur utilisation et durée de vie. Herakles s'est donc orienté vers la production de composites non oxydes SiC<sub>f</sub>/SiC car le carbure de silicium résiste mieux au fluage que les céramiques oxydes tout en résistant à l'oxydation jusqu'à 1500°C.

Pour renforcer ces CMC, il existe actuellement, sur le marché, trois générations de fibres à base de SiC issues de processus de fabrication différents. Les fibres de première génération contiennent une quantité importante d'oxygène (environ 12%) responsable de leur dégradation à partir de 1000-1100°C. Les fibres de deuxième génération ont été développées dans un second temps, elles conservent leurs propriétés jusqu'à 1200°C mais la présence de carbone libre (C/Si = 1,39) limite encore les propriétés. Les fibres de dernière génération qui possèdent moins de carbone libre présentent une meilleure rigidité, une tenue au fluage importante, une bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 1500°C et une stabilité thermique jusqu'à 1600°C. Ainsi, ces dernières fibres intrinsèquement supérieures aux fibres de générations précédentes, permettent d'envisager l'amélioration des performances générales des CMC. En contrepartie, ce sont les plus coûteuses.

Aujourd'hui, le développement et la baisse des coûts à venir des fibres SiC de dernière génération en font des candidates idéales pour des applications aéronautiques, spatiales et militaires qui nécessitent des conditions de températures et de sollicitations mécaniques élevées pendant de longues durées. Cependant, un matériau composite n'est pas simplement constitué de fibres et d'une gaine de matrice. Sa performance est tributaire d'un troisième constituant, l'interphase. Cette interphase doit être optimisée afin d'assurer l'équi-répartition des contraintes thermiques et mécaniques lors de l'utilisation du composite final, rendre le composite tenace et garantir une bonne résistance à l'oxydation.

Les matériaux d'interphase les plus utilisés sont le pyrocarbone (PyC) et le nitrure de bore (BN) car ils sont de types lamellaires. En effet, sous sollicitation mécanique, des fissures vont d'abord se créer dans la matrice et doivent être déviées par l'interphase pour protéger le renfort fibreux d'une rupture prématurée. Les interphases de type lamellaire (feuillets parallèles et perpendiculaires aux fissures matricielles) permettent de bien dévier les fissures. BN présente un avantage sur le PyC : une meilleure tenue à l'oxydation. En effet, le début de la température d'oxydation du BN cristallisé sous la forme hexagonale est de 800°C contre 450°C pour le PyC.

L'objectif de cette thèse est l'optimisation de la liaison interfaciale des CMC renforcés par des fibres de dernières générations, les fibres Hi-Nicalon S (HNS). L'interphase BN va principalement être étudiée du fait de sa meilleure résistance à l'oxydation que le PyC. L'utilisation de ces nouvelles fibres implique de maîtriser leur couplage avec l'interphase car la liaison entre ces deux constituants doit rester suffisamment forte pour que l'interphase puisse jouer son rôle. La maîtrise de l'interface fibre/interphase sera donc l'objectif principal de ces travaux. Elle pourra nécessiter la modification de la surface de la fibre à l'aide de traitements spécifiques avant le dépôt de l'interphase pour améliorer son adhésion. Le comportement global de l'interphase et en particulier celui de l'interface fibre HNS/interphase BN sera caractérisé à l'aide de composites modèles à matrice SiC, nommés minicomposites élaborés par CVI (Chemical Vapor Infiltration). Différentes campagnes de caractérisations vont être effectuées : morphologiques, mécaniques et physico-chimiques.

Ce mémoire comporte cinq chapitres :

- Le premier chapitre constitue un rappel bibliographique des différents points abordés durant la thèse. Plus précisément, il présente les différents constituants d'un composite et détaille les propriétés des fibres Hi-Nicalon S. Les différentes solutions pour améliorer la liaison interfaciale fibre/matrice sont résumées en évoquant notamment différents traitements de fibres.
- Le deuxième chapitre présente le matériau d'étude et son moyen d'élaboration par CVI avec une étude bibliographique. Les différentes techniques de caractérisation employées au cours de cette thèse sont également présentées.

- Le troisième chapitre permet de connaître le comportement des fibres HNS avec l'interphase PyC. En effet, cette interphase est largement employée dans de nombreux CMC avec les fibres de premières et deuxièmes générations. Différents états de surface de fibres ont été étudiés.
- Le quatrième chapitre est dédié aux choix de certaines conditions d'élaboration de l'interphase BN qui ont un impact sur ses propriétés et sur la démarche à employer pour la suite de l'étude. Une fois les paramètres fixés, une étude comparative entre minicomposites à interphase PyC et BN est présentée.
- Le cinquième chapitre présente l'étude de l'influence de la nature de la surface des fibres Hi-Nicalon S sur les propriétés mécaniques avec l'interphase BN. Dans l'optique de renforcer la liaison interfaciale fibre/interphase, différents traitements de fibres sont présentés ainsi que les résultats obtenus sur minicomposites.



# **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique**

## **Optimisation de l'interface dans les composites SiC/SiC**



# **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique : Optimisation de l'interface dans les composites SiC/SiC**

## Sommaire

<b>1) Les constituants des composites SiC/SiC.....</b>	<b>9</b>
<b>1-1) Les fibres SiC .....</b>	<b>9</b>
<b>1-2) La matrice SiC .....</b>	<b>15</b>
<b>1-3) L'interphase .....</b>	<b>17</b>
1-3-1) Propriétés de l'interphase .....	17
1-3-2) Nature des interphases.....	20
<b>2) Optimisation de l'interface fibre/interphase .....</b>	<b>24</b>
<b>2-1) Choix de la fibre .....</b>	<b>24</b>
2-1-1) Caractérisation chimique et rugueuse.....	24
2-1-2) Stabilité thermique de la fibre HNS .....	28
<b>2-2) Amélioration de la liaison fibre-matrice.....</b>	<b>30</b>
2-2-1) Evolution de l'interphase .....	30
2-2-2) Traitements des fibres .....	33
<b>Conclusion .....</b>	<b>39</b>



## 1) Les constituants des composites SiC/SiC

Un composite SiC/SiC est défini comme l'assemblage de fibres à base de carbure de silicium densifiées par une matrice de même nature. Entre ces deux constituants, un troisième élément est ajouté afin d'assurer la liaison interfaciale, il s'agit de l'interphase. Ces trois éléments sont décrits dans les paragraphes qui suivent.

### 1-1) Les fibres SiC

Les premières fibres à base de carbure de silicium ont été développées dans les années 70 par Yajima *et al.* [YAJI 1978] à partir d'un précurseur organosilicié : le polycarbosilane (PCS) (*figure 1*). Le PCS est lui-même obtenu par déchloruration du diméthylchlorosilane ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>) en présence de sodium, puis subit un réarrangement dit de Kumada (en présence de catalyseur ou sous pression) à partir du diméthylpolysilane obtenu. Ces fibres de diamètre 15 µm ont été commercialisées sous le nom de Nicalon par la société japonaise Nippon Carbon en 1982. En parallèle, une autre société japonaise, Ube Industries, a développé des fibres SiC en introduisant des éléments métalliques [ISHI 1922] [YAMA 1988]. Ces fibres ont la particularité de présenter un diamètre plus faible (11 µm environ) et d'avoir une section plus uniforme.

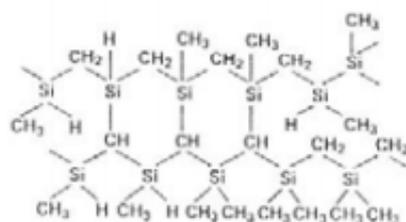


Figure 1 : Modèle de la structure chimique du polycarbosilane [NARI 1999]

Différentes générations de fibres SiC sont commercialisées notamment au Japon, premier producteur mondial de fibres SiC, par les sociétés Nippon Carbon et Ube Industries (*figure 5*).

Les fibres SiC de première génération (Nicalon de Nippon Carbon, et Tyranno LoxM, ZM ou AM de Ube Industries) sont élaborées à partir du polycarbosilane (PCS). Ube Industries propose une large gamme de fibres SiC. Cette distinction vient de l'introduction d'une faible quantité d'éléments métalliques dans le précurseur PCS. Il s'agit du titane (PCS + alcoxyde de titane = PTC, donnant la nomenclature Lox), du zirconium (PCS + acétyl acétate de zirconium = polyzirconocarbosilane PZC qui donne la nomenclature Z) et l'aluminium (PCS + acétyl acétate d'aluminium = polyaluminocarbosilane PAC qui donne la nomenclature A).

La première étape consiste à filer le polymère fondu (300°C) sous atmosphère inerte. Une réticulation par oxydation ménagée (donne la nomenclature M pour les fibres Tyranno) est ensuite réalisée pour former une structure tridimensionnelle infusible avant d'obtenir la fibre finale par pyrolyse entre 1100 et 1300°C sous atmosphère inerte.

Ces fibres présentent des grains  $\beta$ -SiC (3C) (structure cristalline similaire au diamant) de petite taille (1 à 2 nm pour la Nicalon). Elles contiennent également une proportion importante d'oxygène (environ 12 % atomique) inséré dans une phase amorphe Si-O-C et impliqué dans les liaisons Si-O-Si (*figure 2*).

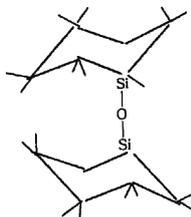


Figure 2 : *Structure chimique des fibres de premières générations* [BUNS 2006]

La surface de ces fibres est riche en carbone libre présent sous forme d'unités structurales de base (USB) hydrogénées [CHOL 1995] (provient des groupes méthyles) et d'oxygène présent sous forme de silice et de continuum  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  ( $x+y=4$ ) sur une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Leur surface reste différente de l'aspect chimique de l'intérieur de la fibre et s'éloigne du rapport stœchiométrique Si/C. Les propriétés mécaniques s'en trouvent affectées. Ainsi, la présence de phase amorphe oxygénée et les zones inhomogènes riche en carbone participent à la dégradation de la fibre à partir de 1000-1100°C, conduisant à une perte importante des propriétés mécaniques (faible tenue au fluage et module de Young faible). En effet, à ces températures, le carbone s'oxyde et la phase amorphe Si-O-C se décompose en SiO (g) et CO (g) ce qui rend la structure poreuse [BOUI 1995].

Les fibres de deuxième génération (Hi-Nicalon de Nippon Carbon et Tyranno Lox-E, ZE, AE de Ube Industries) se différencient des fibres de première génération par une réticulation sous irradiation électronique (nomenclature E pour les fibres Tyranno) et sous atmosphère d'hélium. Cette technique permet une réaction des précurseurs polymères en produisant des radicaux libres et des produits gazeux par scission des liaisons chimiques telles que Si-CH<sub>3</sub>, Si-H et C-H. En-dessous de 550°C, la réticulation se fait entre les chaînes principales induites par la déshydrogénation des groupes Si-H. Entre 550°C et 800°C, la réticulation des chaînes se poursuit avec l'élimination des composés organiques CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> produisant ainsi une fibre inorganique. Après 800°C et jusqu'à 1000°C, la décomposition de C-H entraîne l'élimination complète de l'hydrogène. Ce procédé permet de baisser considérablement le taux d'oxygène dans les fibres finales, entre 0,5 et 1 % atomique pour les fibres Hi-Nicalon et d'abaisser la présence d'oxycarbure de silicium ( $\text{SiO}_x\text{C}_{1-x/2}$ ) puisque les liens entre précurseurs polymères se font sans oxygène (*figure 3*). Les fibres Hi-Nicalon contiennent plus de carbone libre que les fibres Nicalon : la diminution de l'oxygène rend plus difficile l'oxydation du carbone. Les cristaux de carbure de silicium  $\beta$  présentent une taille plus importante que dans la fibre de première génération Nicalon (tailles comprises entre 2 et 20 nm). En effet, la diminution de phase amorphe oxygénée permet d'obtenir des grains de SiC plus larges mais ils restent limités par la présence de carbone libre.

Les fibres Tyranno Lox-E développées par Ube Industries contiennent une quantité d'oxygène non négligeable : il a été réduit seulement de 5% at. Cela vient du groupe

d'alcoxyde de titane utilisé dans le polymère qui introduit des liaisons Ti-O qui se transforment au-dessus de 700°C en espèces  $TiC_xO_y$ . Ube Industries a décidé de ne pas commercialiser ces fibres et s'est concentré sur d'autres gammes de fibres comme les Tyranno ZE (le groupe alcoxyde de zirconium contient moins d'oxygène).

Les fibres de deuxième génération présentent de bonnes propriétés mécaniques (augmentation du module de Young : 270 GPa pour la Hi-Nicalon contre 220 GPa pour la Nicalon) qui se conservent jusqu'à 1200°C, et possèdent une meilleure conductivité thermique du fait de la taille des grains SiC plus importante. Néanmoins, la présence de carbone libre de type turbostratique implique une tenue au fluage qui reste perfectible et limite encore la résistance à l'oxydation.

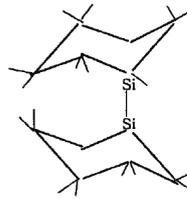


Figure 3 : *Structure chimique des fibres de deuxième génération* [BUNS 2006]

Les fibres de dernière génération (Hi-Nicalon type S commercialisées par Nippon Carbon, maintenant NGS advanced fibers et Tyranno SA par Ube Industries) ont été développées dans l'optique de se rapprocher au mieux des conditions quasi-stœchiométriques, c'est-à-dire de réduire l'excès de carbone libre par rapport aux fibres de deuxième génération. Cet état est obtenu avec des conditions spécifiques lors de la pyrolyse qui s'effectue en atmosphère sous hydrogène. La société Nippon Carbon a ainsi réussi à obtenir une fibre SiC quasi-stœchiométrique ( $C/SiC = 1,05$ ) avec un taux de carbone libre aussi bas que possible (environ 3 % atomique) et un taux d'oxygène plus faible (environ 0,2 % atomique) que les fibres de deuxième génération (0,5-1 % atomique). La taille des cristallites SiC  $\beta$  est plus importante que les autres (50-150 nm, taille plus importante du fait de la faible présence d'oxygène et de carbone). Cependant, cette fibre présente encore quelques imperfections. La présence d'oxygène sous forme d'oxycarbure de silicium limite sa tenue en température (1450°C) et la fibre ne présente pas une bonne conductivité thermique ainsi qu'une excellente tenue au fluage. Une possibilité est de traiter à haute température ces fibres afin de faire grossir les grains SiC. Cependant, ce traitement provoque le dégazage des fibres rendant la structure poreuse (dégradation des propriétés mécaniques).

Pour palier ce problème, la société Ube Industries a introduit dans son processus un agent métallique, l'aluminium sous forme d'acétyl acétate d'aluminium qui réagit avec le précurseur PCS. L'aluminium participe à la réticulation de la fibre et joue également le rôle d'agent de frittage. La pyrolyse s'effectue en deux étapes : une réticulation jusqu'à 1200°C et sous atmosphère inerte, puis les phases oxyde se décomposent entre 1600°C et 1800°C sous  $H_2$ . L'aluminium vient combler les porosités créées par frittage à haute température. Cette technique permet d'obtenir des fibres de hautes densités avec peu d'oxydes et des tailles de grains supérieures à 100 nm. Les fibres Tyranno SA produites contiennent moins de 2 % atomique d'aluminium et présentent une très haute tenue à température (1900°C), une bonne

conductivité thermique mais une tenue au fluage qui reste plus mauvaise que la Hi-Nicalon S (figure 4). Ce résultat provient de la présence de l'aluminium.

La société américaine Dow Corning a également développé des fibres de troisième génération en s'approchant du procédé des fibres Tyranno S. Ces fibres nommées Sylramic sont issues du précurseur PTC auquel du bore est ajouté afin d'agir comme agent de frittage. Les fibres Sylramic comme les fibres Tyranno S, présentent une excellente tenue en température (1850°C), une bonne conductivité thermique avec peu d'oxyde mais une mauvaise tenue au fluage du fait de la présence de bore. Dow Corning a donc pensé à éliminer ce bore en nitrurant (par N<sub>2</sub>) à pression atmosphérique la surface des fibres Sylramic. Il s'agit des fibres Sylramic i-BN commercialisées maintenant par la société américaine ATK COI Ceramics. Ces fibres se distinguent surtout par leur très bonne résistance à l'oxydation (due à la présence de bore). Elles contiennent environ 0,9 % at. de titane et 4,2 % at. de bore sous forme de grains TiB<sub>2</sub> [JONE 2000][DI CA 2005]. La tenue au fluage est améliorée mais reste encore inférieure à celle de la Hi-Nicalon S. Ce constat est attribué au fait que comme pour la Tyranno S, la taille des grains de SiC n'est pas uniforme en surface et au cœur de la fibre [DI CA 2013]. Afin de palier ce problème, les fibres Sylramic ont été nitrurées au dessus de la pression atmosphérique sous N<sub>2</sub> pur donnant les « super » fibres Sylramic i-BN qui présentent toutes les caractéristiques souhaitées (stabilité à haute température, fluage, résistance à l'oxydation). Cependant, ces fibres ne sont pas commercialisées.

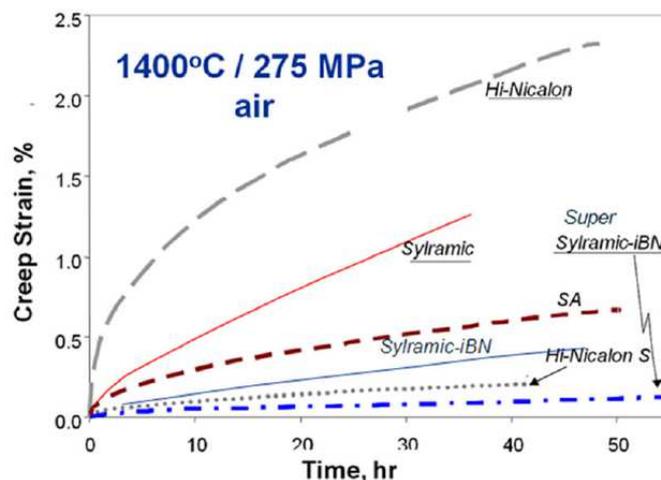


Figure 4 : Comportement au fluage de différentes fibres SiC [DI CA 2013]

Pour conclure, les procédés de fabrication des **fibres de troisième génération** permettent de limiter les défauts, les imperfections à la surface ou encore les inclusions internes. Ainsi, elles **présentent une meilleure rigidité** (module de Young le plus élevé : 420 GPa pour la Hi-Nicalon S), **une tenue au fluage améliorée** et une **bonne résistance à l'oxydation**. Cependant, les fibres commercialisées par la société NGS advanced fibers, du fait de leur faible taille de grains SiC présentent une mauvaise conductivité thermique et une tenue limitée à haute température. Les sociétés Ube Industries et ATK COI Ceramics ont introduit dans leur procédé un agent de frittage, ce qui réduit néanmoins la tenue au fluage. Seule la fibre super Sylramic i-BN permet d'allier toutes ces caractéristiques.

La figure suivante (figure 5) récapitule les différents procédés pour obtenir les trois générations de fibres SiC.

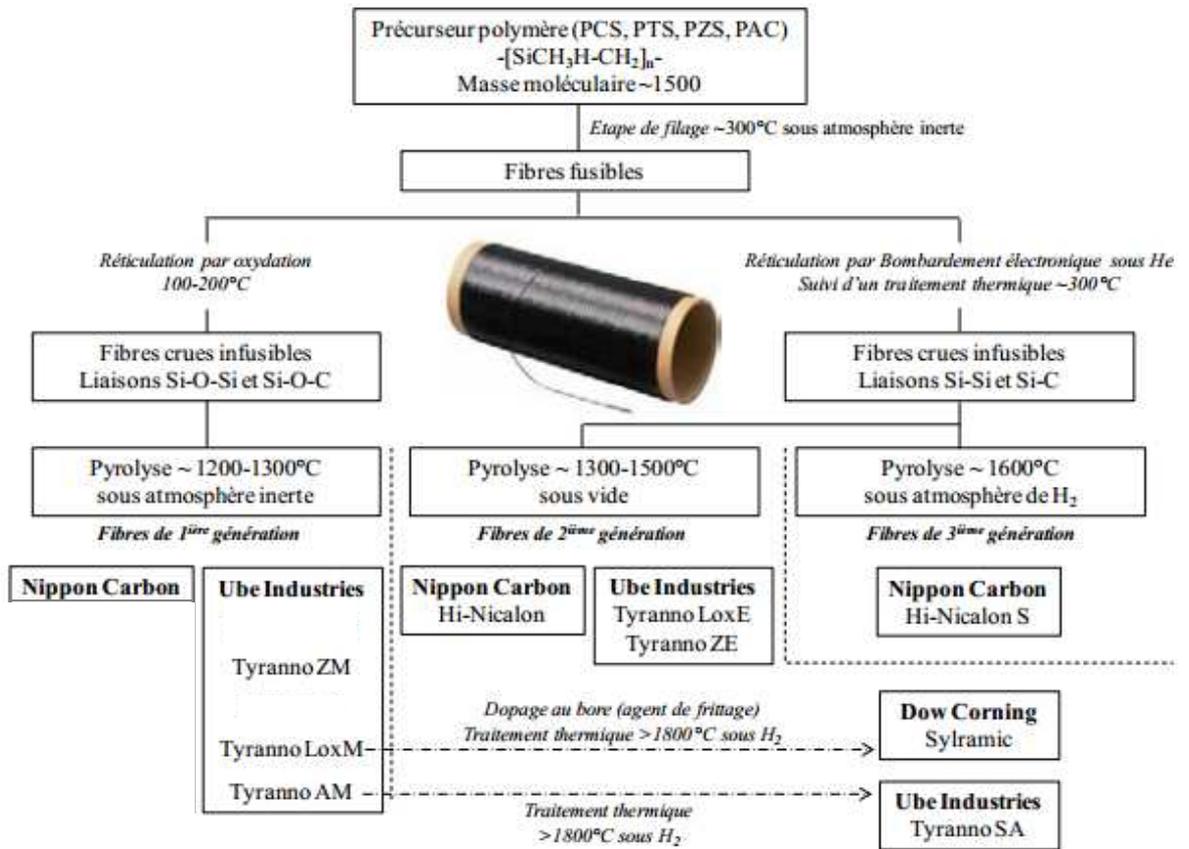


Figure 5 : Procédés d'élaboration des fibres SiC [PUYO 2012]

D'un point de vue économique, les fibres qui présentent les plus hautes performances sont les plus coûteuses. A titre d'exemple, les coûts des fibres de la série Nicalon étaient en 2006 respectivement pour la première, deuxième et troisième génération : 2000\$/kg, 8000\$/kg et 13000\$/kg [BUNS 2006].

Le tableau I résume les différentes propriétés de la famille des différentes générations de fibres SiC.

Tableau I : Propriétés comparatives de différentes fibres SiC [DONG 2001] [ICHI 2000] [DI CA 2013]

		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

## 1-2) La matrice SiC

La matrice a pour principal rôle de **protéger et lier les fibres entre elles**. C'est elle qui **assure la densification du matériau** et lui donne sa forme finale. Le carbure de silicium possède d'excellentes propriétés qui en font un candidat sollicité pour les composites à renfort de fibres de carbone et de carbure de silicium. Outre ses caractéristiques thermomécaniques (contrainte à la rupture et module de Young élevés, stabilité thermique jusqu'à 2500°C), il présente une bonne résistance aux chocs thermiques et une faible densité (*tableau II*). Le composé SiC présente une dureté élevée : 13 sur l'échelle de Mohs, se situant juste après le diamant, le carbure de bore et le nitrure de bore cubique.

La matrice de carbure de silicium peut être élaborée par infiltration chimique en phase vapeur (CVI : Chemical Vapor Infiltration). Cette technique de choix permet d'avoir une certaine flexibilité au niveau du procédé (paramètres pressions, températures, débits) tout en obtenant une bonne qualité de SiC. La matrice obtenue est composée de cristallites de carbure de silicium  $\beta$ , c'est-à-dire 3C-SiC. Elle présente une structure cubique faces centrées ( $a = 0,436 \text{ nm}$ ) (*figure 6*).

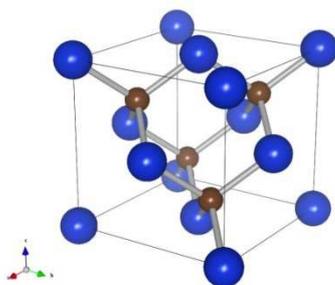


Figure 6 : Maille de SiC  $\beta$  [QMA 2008]

Du fait de son élaboration par voie CVI, la matrice SiC présente une microstructure de type « cônes de croissance ». Cependant si elle permet d'obtenir du SiC de grande pureté, cette technique d'élaboration entraîne une porosité finale importante (15-20%) [NASL 2005].

D'autres techniques d'infiltration peuvent être appliquées par exemple par voie liquide. Il peut s'agir du procédé PIP (Polymer Infiltration and Pyrolysis) ou aussi appelé LPI (Liquid Polymer Infiltration). Des polymères à base de carbone et de silicium (carbosilanes) liquides ou en solution sont introduits dans les préformes, réticulent et pyrolysent à haute température pour donner du carbure de silicium amorphe. Pour atteindre un taux de densification satisfaisant, il est nécessaire de répéter plusieurs fois les cycles d'imprégnation/pyrolyse (généralement 6 à 10 cycles).

Une autre voie liquide largement utilisée est celle de la RMI (Reactive Melt Infiltration). Dans ce cas, le précurseur fondu introduit (du silicium pour donner SiC) réagit avec la préforme fibreuse consolidée au préalable par du carbone (obtenu par CVI ou PIP) pour donner du carbure de silicium à haute température. Cette technique nécessite une viscosité du métal fondu suffisamment faible et un mouillage convenable afin que le métal s'infilte par capillarité. Avec cette technique, il est possible de réduire la porosité à 3%. Cependant, après

infiltration, le composite conserve du silicium libre résiduel qui induit une baisse du comportement à haute température du matériau et une mauvaise tenue au fluage.

La matrice SiC peut également être élaborée par voie céramique. Dans ce cas, la matrice est générée à partir d'une poudre céramique mise en suspension dans un liquide. Cette barbotine doit être stable et homogène (nécessite la présence de dispersants). Pour permettre l'imprégnation de la poudre dans la préforme, le vide est créé dans une enceinte contenant la barbotine dans laquelle baigne la préforme. L'air présent dans la porosité est remplacé par la poudre contenue dans la barbotine. L'échantillon est ensuite séché pour éliminer le solvant et ne conserver que la poudre infiltrée. Cette technique n'est cependant pas suffisante pour densifier le matériau et combler les porosités. Il faut ensuite soit fritter le matériau (possible seulement avec une préforme 1D), soit réaliser du MI ou la technique du PIP. Il s'agit d'un procédé hybride.

Enfin, une technique plus récente, SPS (Spark Plasma Sintering) permet de densifier SiC par frittage. La technique consiste à placer les précurseurs dans une enceinte généralement constitué de pistons en graphite. Un courant électrique passe à travers l'enceinte ce qui permettrait de générer un plasma. L'augmentation de pression et de température permet aux grains de chauffer sans atteindre la fusion et de coalescer. Cette technique permet d'obtenir des matériaux avec de bonnes propriétés mécaniques et thermiques ainsi qu'une porosité résiduelle inférieure à 5 %. Cette technique a été utilisée afin de densifier des CMC. Il s'agit des travaux de J. Magnant *et al.* [MAGN 2013]. Les auteurs ont utilisé un procédé hybride pour densifier des fibres de carbone avec une matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les fibres carbone sont dans un premier temps recouvertes d'une couche de PyC (interphase) et de SiC (permet de protéger les fibres) par CVI, puis une barbotine contenant la poudre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est infiltrée dans la préforme. La densification de cette poudre s'effectue par SPS.

Le SiC  $\beta$  est compatible thermiquement et chimiquement avec les fibres SiC comme en témoigne les valeurs de coefficient de Poisson et d'expansion thermiques qui sont voisins (*tableau II*).

Tableau II : Propriétés mécaniques de la matrice SiC obtenue par CVI et de la fibre SiC Hi-Nicalon S [ICHI 2000]

	Matrice SiC	Hi-Nicalon S
$\alpha$ ( $10^{-6}/K$ )	4,5	5,1
$\nu$	0,18-0,19	0,12
$\sigma^r$ (MPa)	200	260
$\varepsilon^r$ (%)		0,6
E (GPa)	400-440	420
Masse volumique ( $g/cm^3$ )	3,21	3,10

La matrice SiC est largement utilisée dans les CMC du fait qu'elle permet de protéger les fibres contre l'oxydation en créant à sa surface une couche de silice ( $\text{SiO}_2$ ).

### ***1-3) L'interphase***

#### **1-3-1) Propriétés de l'interphase**

L'interphase est le troisième constituant du composite, elle se situe entre la fibre et la matrice. Elle va permettre de contrôler la liaison interfaciale entre les deux premiers éléments.

Le comportement mécanique des matériaux CMC sont dits « inverses » car la déformation à la rupture de la matrice est inférieure à celle des fibres. Ainsi, la matrice se fissure avant les fibres. Plusieurs types de comportements mécaniques contrainte ( $\sigma$ ) - déformation ( $\varepsilon$ ) sont observés en traction en fonction de la force de la liaison interfaciale fibre-matrice (*figure 7*) :

- (a) : la liaison interfaciale est trop forte, les fissures se propagent en mode I (ouverture perpendiculaire à la propagation des fibres, pas de consommation d'énergie importante). Les fibres se rompent prématurément, il s'agit d'un comportement fragile.
- (b) : la liaison est trop faible, seul le renfort supporte la charge et il y a propagation des fissures en mode II (parallèle à la fissure, glissement droit). Le comportement du composite est donné par celui de la fibre.
- (c) : la liaison est intermédiaire : le composite présente un comportement pseudo-ductile. La rigidité du composite diminue progressivement au cours de la sollicitation. C'est le comportement recherché.

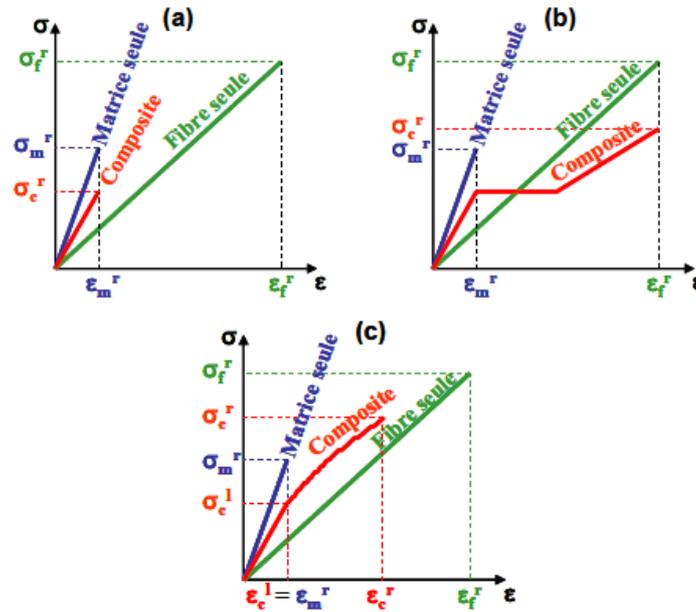


Figure 7 : Comportement mécanique de composites CMC selon l'intensité de la liaison fibre-matrice : liaison trop forte, (b) : liaison trop faible, (c) : liaison intermédiaires [JACQ 2007]

L'interphase doit pouvoir améliorer les propriétés mécaniques du composite. Elle doit permettre un meilleur contrôle de l'organisation de l'endommagement des CMC en favorisant la multifissuration de la matrice et la déviation des fissures parallèles aux fibres. Elle doit dissiper l'énergie de propagation des fissures. Pour cela, le troisième constituant doit présenter certaines propriétés [NASL 1995] :

- Il doit jouer le rôle de **fusible mécanique**, c'est-à-dire présenter une faible rigidité ainsi qu'une faible résistance au cisaillement, compatible avec une liaison fibre/matrice qui ne soit pas trop forte mais suffisamment faible. L'interphase doit pouvoir aussi **assurer le transfert de charge** entre fibre et matrice. Ainsi, il est souhaitable que la rupture soit cohésive, au sein de l'interphase (*figure 8*). Le cas le plus critique est la rupture adhésive, le comportement mécanique du matériau est celui d'une liaison trop faible. Cette configuration peut être évitée si l'interphase est bien adhérente à la fibre.

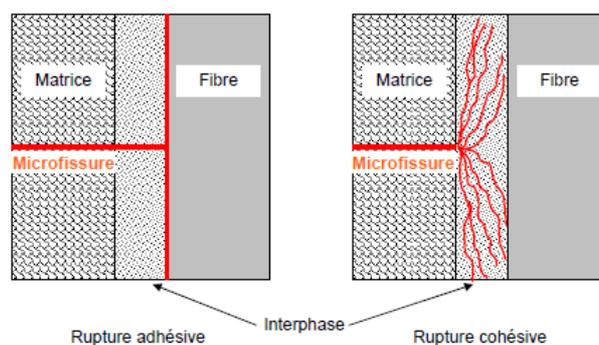


Figure 8 : Différents schémas de fissurations de composites [DROI 1993]

- Il doit constituer une **barrière diffusionnelle** pour protéger les fibres vis-à-vis de l'oxygène.
- L'interphase doit aussi **atténuer les sur-contraintes locales d'origine thermique**. En effet, lors de la phase de refroidissement, la différence des coefficients de dilatation  $\alpha$  entre les différents constituants provoque l'apparition de contraintes résiduelles d'origine thermique (figure 9):

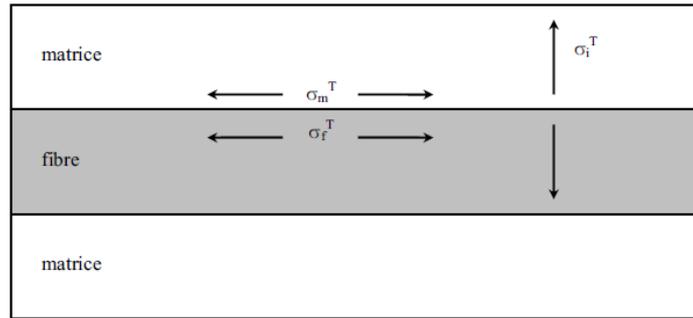


Figure 9 : Schéma de contraintes thermiques dans un composite unidirectionnel [RAPA 2002]

$\sigma_f^T$  et  $\sigma_m^T$  sont les contraintes résiduelles thermiques axiales dans la fibre et la matrice,  $\sigma_i^T$  représente la contrainte radiale résiduelle à l'interface.

Dans le cas d'un composite unidirectionnel, les contraintes thermiques résiduelles peuvent être définies selon les équations suivantes [PIGG 1980] :

$$\begin{aligned}\sigma_f^T &= E_f \cdot E_m \cdot (1 - V_f) \cdot (T_0 - T) \cdot (\alpha_f - \alpha_m) / E_c \\ \sigma_m^T &= -E_f \cdot E_m \cdot (1 - V_f) \cdot (T_0 - T) \cdot (\alpha_f - \alpha_m) / E_c \\ \sigma_i^T &= E_m \cdot (T_0 - T) \cdot (\alpha_f - \alpha_m) / [(1 + \nu_m) + E_m \cdot (1 - \nu_m) / E_f]\end{aligned}\quad (1)$$

T : température d'utilisation du composite,

$T_0$  : température d'élaboration,

$E_f$ ,  $E_m$ ,  $E_c$  : modules d'Young (de la fibre, de la matrice et du composite respectivement),

$V_f$  : fraction volumique de fibres dans le composite,

$\alpha$  : coefficients de dilatation

$\nu$  : coefficients de Poisson.

$\sigma_f^T$ ,  $\sigma_m^T$ ,  $\sigma_i^T$  : contraintes thermiques résiduelles des fibres, de la matrice et de l'interface fibre/matrice.

Ainsi, si  $\alpha_f > \alpha_m$ , la matrice est longitudinalement en compression, ce qui retarde l'apparition des premières fissures mais assure un mauvais transfert de charges car l'interface est en tension ( $\sigma_i^T > 0$ ). Dans le cas inverse ( $\alpha_f < \alpha_m$ ), la contrainte longitudinale en tension

dans la matrice peut être suffisante pour amorcer la création d'un réseau de microfissures au sein de la matrice et dégager des voies d'accès pour l'oxygène. Ainsi, il est important de pouvoir contrôler la variation de dilatation des différents composants au cours du cycle thermique. Le contrôle de l'épaisseur de l'interface peut modifier les valeurs de  $\sigma_i^T$  et ainsi contrôler les conditions de frottement à l'interface. **L'interphase devient alors compliant.**

- Enfin, l'interphase doit être **chimiquement compatible** avec la fibre et la matrice mais ne doit pas les dégrader par réaction chimique.

### 1-3-2) Nature des interphases

Le **Pyrocarbone (PyC)** et le **nitrure de bore (BN)** sont des matériaux d'interphases de type lamellaire basés sur des structures hexagonales qui sont les plus utilisés dans les CMC.

Comme son nom l'indique, le PyC est un carbone obtenu par pyrolyse à partir d'un hydrocarbure (méthane, propane.....). Il présente une structure turbostratique provenant d'un désordre de rotation des plans graphitiques, accompagné d'un ordre d'empilement des plans à très courtes distances. Sa structure lamellaire permet de bien dévier les fissures matricielles. Le PyC peut se lier suffisamment fortement à la fibre et il est compatible avec le SiC avec lequel il ne réagit pas chimiquement.

Le PyC peut présenter différents degrés d'anisotropie selon les conditions de dépôts en CVI (température, durée de séjour, nature du précurseur, pression). Ces différentes microtextures dépendent d'une séquence plus ou moins longue de réactions chimiques homogènes, c'est-à-dire de la maturation de la phase gazeuse. Le degré d'anisotropie structurale du PyC influe sur la déviation des fissures matricielles, et donc sur la tenue mécanique de l'interface. En effet, lorsque son anisotropie est forte, les plans 002 orientés parallèlement à la surface de la fibre permettent une déviation importante des fissures matricielles (faible liaison inter-feuillet et résistance au frottement).

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la caractérisation de ces PyC et ont proposé des classifications [LE PO 2003], [REZN 2002] [VALL 2004]. De manière générale, les différentes microtextures peuvent être classées en quatre catégories : laminaire rugueux (LR) (hautement anisotrope et couches planes), laminaire hautement anisotrope (LHA) (hautement anisotrope et couches ondulées), laminaire lisse (LL) (faiblement anisotrope), laminaire sombre (LS) et isotrope (I) (*figure 10*).

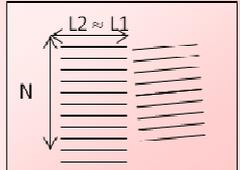
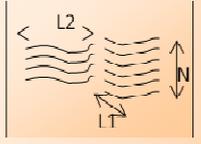
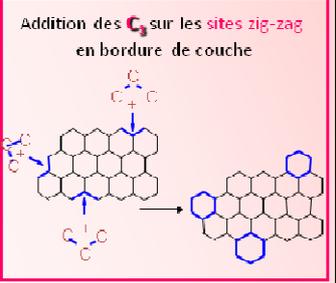
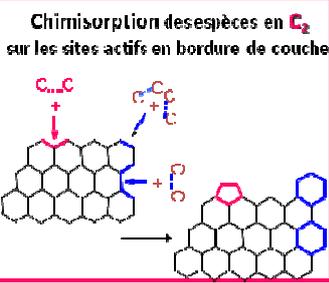
Degré de maturation	faible	moyen	élevé
			CVD : P & T <sub>s</sub> ↗ CVI : S/V ↘
microtexture MOLP	PyC LC ou LR ( $A_e > 18^\circ$ ) (Laminaire Colonnaire ou Rugueux)	PyC LL ou LFA ( $A_e : 10 \text{ à } 13^\circ$ ) (Laminaire Lisse ou Laminaire faiblement Anisotrope)	PyC LHA $\neq$ LR ( $A_e > 18^\circ$ ) (Laminaire Hautement Anisotrope)
nanotexture MET	 (couches planes)	 (couches avec fortes courbures)	 (couches avec ondulations)
Précurseurs effectifs	Espèces en C <sub>3</sub> (propylène...)	Espèces aliphatiques en C <sub>2</sub> (éthylène, acétylène...)	<b>HAP</b> , Plans et compacts m=398    m=426    m=524
Croissance (latérale)	Addition des C <sub>3</sub> sur les sites zig-zag en bordure de couche 	Chimisorption des espèces en C <sub>2</sub> sur les sites actifs en bordure de couche 	Croissance latérale limitée : Coalescence entre 2 ou 3 HAP physisorbés en surface

Figure 10 : Schéma des différents mécanismes de dépôt et des degrés d'anisotropie du PyC selon Le Poche [LE PO 2003]

L'épaisseur de dépôt d'interphase a également une influence sur les propriétés mécaniques du composite [SAUD 2010]. Il existe une épaisseur optimum dépendant de l'état des contraintes résiduelles dans le composite et de la surface topographique de la fibre. A titre d'exemple, dans un composite Nicalon/PyC/SiC, l'épaisseur optimum de l'interphase est de 0,2  $\mu\text{m}$  [LARA 1994]. Les travaux de Singh *et al.* [SIGH 1999] confirment cette valeur d'épaisseur pour le même matériau d'étude (figure 11).

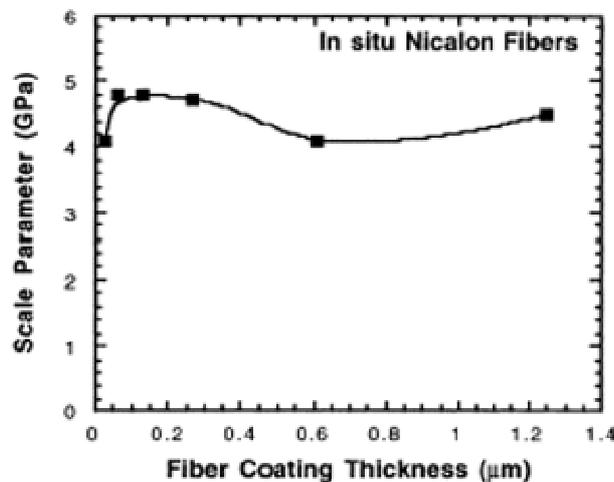


Figure 11: Evolution de la résistance in situ des fibres Nicalon en fonction de l'épaisseur de PyC [SIGH 1999]

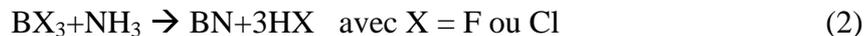
L'épaisseur de l'interphase doit être assez importante pour pouvoir bien dévier les fissures.

Bien qu'il soit réfractaire, la sensibilité du PyC à l'oxydation constitue un véritable problème pour son utilisation en tant qu'interphase. En effet, le PyC s'oxyde à partir de 450°C entraînant la formation de CO ou CO<sub>2</sub> gazeux permettant la formation de zones interfaciales de décohésion. Les fissures créées deviennent des chemins d'accès pour l'oxygène vers l'interphase qui est rapidement consommée et ne peut plus assurer son rôle.

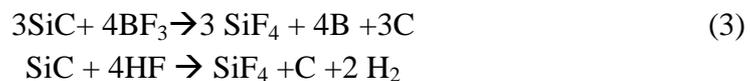
L'autre matériau d'interphase envisagé dans les composites est le nitrure de bore (BN). Sous la forme hexagonale, sa structure est similaire à celle du graphite avec des énergies de liaison interplans faibles (17 kJ/mole pour BN hexagonal, 10 kJ/mole pour le graphite) et intraplans fortes (636 kJ/mole pour BN hexagonal, 520 kJ/mole pour le graphite [NIED 1965]). Il peut être obtenu en CVI sous la forme turbostratique, comme le PyC.

L'avantage du BN sur le PyC en tant qu'interphase est sa meilleure tenue à l'oxydation : la température de début d'oxydation du BN est de 800°C contre 450°C pour le PyC. De plus, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui résulte de l'oxydation du BN reste sous forme condensée jusqu'à 950°C. Cependant, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut réagir avec le carbure de silicium des fibres et de la matrice (formation d'un verre borosilicaté) ce qui entraîne la formation de défauts de surface et une réduction de la section des fibres. De plus, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se volatilise en présence de vapeur d'eau créant des espèces H<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub> générant ainsi un espace si le verre borosilicaté n'a pas eu le temps de se former.

L'élaboration de BN se fait généralement avec les systèmes gazeux suivants : BCl<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> ou BF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> :



BN formé par CVI à partir de BF<sub>3</sub> présente une meilleure cristallinité qu'à partir de BCl<sub>3</sub>. Cependant, l'utilisation de précurseurs halogénés, en particulier BF<sub>3</sub>, entraîne une réaction chimique sur les fibres SiC [REBI 1998]:



L'attaque est moins importante avec BCl<sub>3</sub> mais la cristallinité du BN obtenu est moins bonne. Dans ce cas, l'interphase réagit plus facilement avec l'oxygène et l'humidité. Du fait du caractère très agressif de BF<sub>3</sub>, le précurseur BN utilisé est souvent BCl<sub>3</sub>.

Plusieurs solutions ont toutefois été étudiées pour palier le problème de l'attaque de BF<sub>3</sub> et conserver la cristallinité du BN. Une solution consiste à générer une interphase BN bi-couche [REBI 1998] ou à gradient de structure [JACQ 2000]. La première partie de l'interphase BN est déposée contre la fibre à partir de BCl<sub>3</sub> ou à partir de BF<sub>3</sub> à basse température sur laquelle est déposée ensuite BN ex-BF<sub>3</sub> dans les conditions habituelles. La première couche peu

cristallisée permet de protéger la fibre de l'attaque chimique lors du dépôt de la deuxième et la deuxième, du fait de sa meilleure cristallinité, permet de jouer le rôle de fusible mécanique et de barrière anti-oxydation.

Une autre solution est d'effectuer un traitement thermique après élaboration d'un BN ex- $\text{BCl}_3$  afin de le rendre plus cristallin [LEPA 1995]. Cependant, la température utilisée doit être compatible avec la stabilité des fibres employées.

Il est aussi possible d'utiliser d'autres précurseurs comme ceux à base de borazine ou borane (tri (diméthylamino) borane par exemple) qui ne semblent pas trop entraîner de problèmes d'attaque et d'adhésion fibre/BN [JACQ 2004] [WUA 2010]. Cependant, ces précurseurs sont chers et instables en atmosphère inerte à température ambiante et très instables vis-à-vis de l'air ambiant.

Enfin, d'autres auteurs ont pensé à la nitruration du bore pour former BN, réalisé ainsi en deux étapes. Ye *et al.* ont réussi à déposer du BN sur des substrats carbonés en déposant d'abord du bore par traitement gazeux  $\text{BCl}_3$  puis en venant le nitrurer soit par de l'ammoniac, soit par de l'azote [Ye 2012]. Sous ammoniac, les auteurs ont réussi à prouver que  $\text{NH}_3$  permet d'attaquer le bore pour former du BN amorphe ( $1200^\circ\text{C}$ ) à une pression de travail de 1 kPa, puis sous l'influence de la température (jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$ ), ce BN peut s'organiser. Le temps de nitruration est assez long (10h). En revanche, la nitruration par azote ne permet pas d'obtenir un BN malgré des températures élevées ( $1200\text{-}1500^\circ\text{C}$ ). Le pouvoir nitrurant de  $\text{N}_2$  est trop faible dans ces conditions.

Zhou *et al.* ont utilisé la voie liquide et gazeuse pour former du BN [ZHOU 2013]. Les précurseurs sont apportés par une solution liquide d'acide borique et d'urée. Ce dépôt a été réalisé sur des fibres SiC (SLF by Ceramic Fiber) qui ont été plongées dans cette solution et infiltrées sous vide, séchées, puis nitrurées à  $1000^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$ . L'opération est répétée quatre fois et permet d'obtenir un BN lisse, uniforme et turbostratique.

Pour conclure, les deux interphases PyC et BN peuvent jouer le rôle de fusible mécanique et de transfert de charge. Les conditions d'élaboration influent sur la nature de ces interphases et donc sur le comportement mécanique. **L'interphase BN est préférée au PyC pour sa meilleure résistance à l'oxydation.** De ce fait, une large partie du travail sera consacrée à l'interphase BN.

Les constituants d'un composite, fibres, matrice, interphase sont étudiés depuis plusieurs années, leur élaboration est maîtrisée. **L'assemblage de ces différents éléments crée des zones d'échange qui participent au comportement final du matériau.**

## 2) Optimisation de l'interface fibre/interphase

L'interface fibre/interphase représente la zone d'échange et de transfert entre les fibres et l'interphase. Il a été montré précédemment qu'il est important de maîtriser cette liaison interfaciale car, en plus de l'interphase elle-même, elle régit les propriétés mécaniques du CMC. Ainsi, **il est nécessaire que l'adhésion fibre/interphase soit forte** pour que l'interphase puisse pleinement jouer son rôle (i.e. assurer un bon transfert de charge fibre-matrice, être un fusible mécanique, protéger la fibre de l'environnement...).

Afin de contrôler cette zone clef du matériau, il est possible de jouer sur la surface de la fibre. Par conséquent, le choix de la fibre et de l'interphase sont des éléments importants.

### *2-1) Choix de la fibre*

Différentes générations de fibres SiC ont été présentées précédemment. Les fibres de dernières générations sont, sans nul doute, les meilleures candidates pour les applications composites. Ces fibres qui ont été récemment développées ne sont pas encore utilisées dans l'industrie. Au cours de cette thèse, nous allons utiliser la fibre SiC Hi Nicalon S (HNS) de la société NGS advanced fibers selon le choix de l'industriel SAFRAN.

Ces caractéristiques détaillées sont présentées dans ce paragraphe.

#### 2-1-1) Caractérisation chimique et rugosité

De nombreux auteurs se sont intéressés aux propriétés mécaniques de la fibre HNS [ICHI 2000], [MORI 2005], [BUNS, 2006], [KATO 2014] qui ont été reportées précédemment. En revanche, les caractérisations chimiques et la rugosité de la fibre HNS sont peu présentes dans la bibliographie [DONG 2001], [BUET 2012].

Les fibres HNS sont essentiellement composées de SiC  $\beta$  (3C-SiC) avec quelques traces de SiC  $\alpha$  (6H-SiC) qui résultent des conditions d'élaboration. Le carbone est principalement présent sous la forme hybridée  $sp^3$  et quelque peu  $sp^2$ . Le ratio C/Si reste quasi constant et quasi stœchiométrique sur le diamètre de la fibre avec un taux d'oxygène assez bas (*figure 12*).

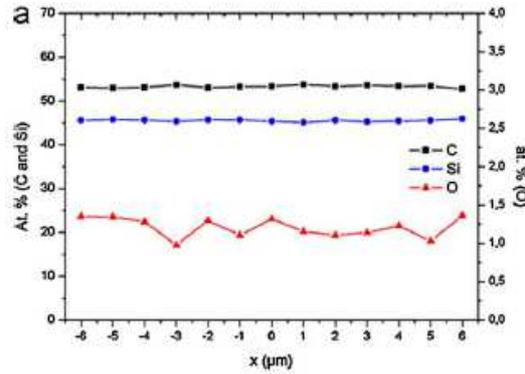


Figure 12: Pourcentages atomiques du C, Si et O de la fibre HNS le long de son diamètre obtenus par microanalyse par sonde électronique EPMA (Electron Probe For Micro-Analysis) [BUET 2012]

Concernant sa surface, les analyses par spectrométrie des électrons Auger (AES) montrent que la fibre HNS contient très peu d'oxygène et présente une couche riche en carbone qui décroît entre 10 et 80 nm de profondeur (figures 13 et 14).

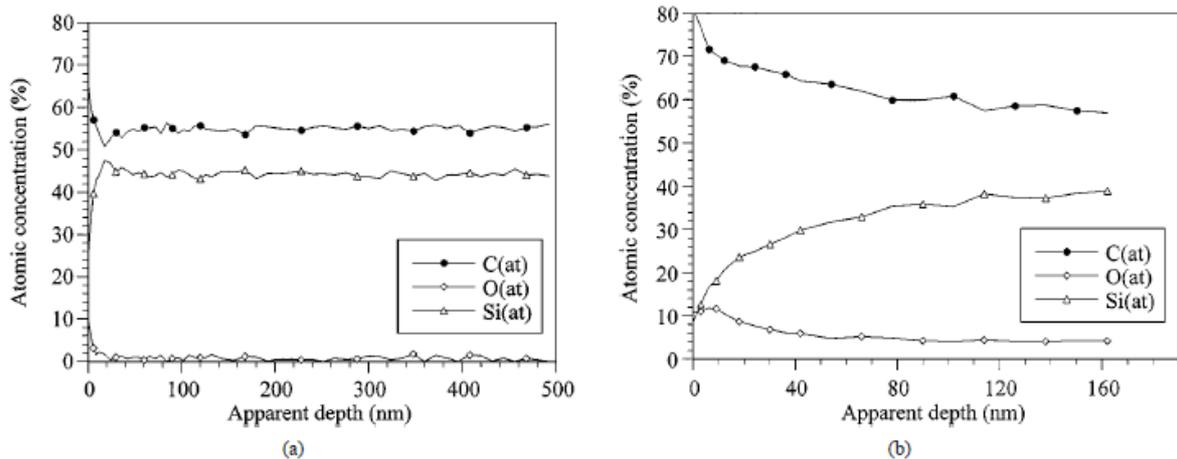


Figure 13 : Profil AES de la fibre Hi-Nicalon (a) et Hi-Nicalon S (b) [BUNS 2006]

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	SiC <sub>1.10</sub> O <sub>0.016</sub>	SiC <sub>1.13</sub> O <sub>0.022</sub>

Figure 14 : Composition chimique de la surface de la fibre HNS obtenue par analyse AES [BUET 2012]

Au niveau des liaisons chimiques, les analyses par spectroscopie des photoélectrons (XPS - X ray photoelectron spectroscopy) montrent que le carbone est principalement présent sous forme de carbone libre (majoritairement hybridé sp<sup>3</sup>) et que le silicium est engagé dans des

liaisons avec le carbone et très peu sous forme d'oxycarbure de silicium. La présence de silice n'est pas négligeable à la surface des deux lots de fibres étudiés par Buet *et al.* (tableau III) [BUET 2012].

Tableau III : Résultats de la déconvolution des pics obtenus en XPS de deux fibres HNS [BUET 2012]

Fibre	Hi-Nicalon S (1)	Hi-Nicalon S (2)
<b>Components</b>		
<b>C1s (%)</b>		
C-Si (1)	7.3	5.2
Csp <sub>2</sub> (2)	71.5	67.4
Csp <sub>3</sub> (3)	12.6	16.0
C-CO (4)	0.8	0.2
C-O (5)	0.8	0.7
SiO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> (6)	2.5	3.7
C=O (7)	0.7	1.8
COOR (8)	0.8	0.2
<b>Si2p (%)</b>		
Si-C3/2 (1')	31.7	29.8
Si-C1/2 (2')	31.7	29.8
SiOC <sub>3</sub> 3/2 (3')	0	0.3
SiOC <sub>3</sub> 1/2 (4')	0	0.3
SiO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> 3/2 (5')	4.5	9.8
SiO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> 1/2 (6')	4.5	9.8
SiO <sub>3</sub> C3/2 (7')	3.2	0.5
SiO <sub>3</sub> C1/2 (8')	3.2	0.5
SiO <sub>2</sub> 3/2 (9')	10.5	9.6
SiO <sub>2</sub> 1/2 (10')	10.5	9.6

Concernant sa rugosité, la fibre HNS semble plutôt lisse. Elle contient des grains de taille d'environ 20 nm répartis de manière non uniforme. La rugosité a pu être obtenue par analyse AFM (Microscope à Force Atomique) (tableau IV).

Tableau IV: Rugosité et contrainte radiale des fibres de dernières générations [BUET 2012]

	$R_{RMS}$ (nm)	$R_{max}$ (nm)	$\sigma_R$ (MPa)
Fiber HiS	2.33	15.2	130
Fiber SA3	8.04	55.8	930

Comparée à la fibre de dernière génération Tyranno SA3, la surface de la fibre HNS est beaucoup plus lisse.

La contrainte radiale de compression à l'interface fibre/matrice dans un composite SiC/SiC 1D due à la rugosité a été calculée par la formule suivante :

$$\sigma_R = \frac{E_m E_f}{E_f(1 + \nu_m) + E_m(1 - \nu_f)} \left( \frac{A}{R_f} \right) \quad (4)$$

Avec  $E_m$ ,  $E_f$  les modules de Young,  $\nu_m$  et  $\nu_f$  les coefficients de poisson de la matrice et de la fibre,  $A$  l'amplitude caractéristique de la rugosité et  $R_f$  le rayon de la fibre.

Buet *et al.* ont montré que dans un minicomposite SiC/SiC (composite modèle unidirectionnel constitué d'une mèche de fibres), une rugosité importante génère une contrainte radiale de compression qui peut affecter la capacité au rechargement lors de la fissuration matricielle si elle est trop forte. Les contacts locaux entre fibre et matrice créés lors du frottement fragilisent la matrice. Dans le cas contraire, le glissement de la fibre sera important entraînant une forte décohésion à l'interface et un mauvais transfert de charge. Ce dernier cas semble être celui de la fibre HNS.

La contrainte de cisaillement interfacial  $\tau$  peut être calculée à partir des contraintes résiduelles radiales ( $\sigma_T$ ), de rugosité  $\sigma_R$  et thermique  $\sigma_{th}$  et du coefficient de friction  $\mu$  d'après la formule :

$$\tau = -\mu\sigma_T \quad \text{avec } \sigma_T = \sigma_{th} + \sigma_R \quad (5)$$

Les contraintes résiduelles radiales de la fibre HNS ont été déterminées dans les minicomposites pour les deux lots de fibres HNS étudiés [SAUD 2010], [BUET 2012] (tableau V).

Tableau IV: Valeurs des composantes de la contrainte de cisaillement de la fibre HNS [SAUD 2010] [BUET 2012]

Fibre	Hi-Nicalon S (1)	Hi-Nicalon S (2)
$\sigma_{th}$ (Mpa)	-200	-200
$\sigma_R$ (Mpa)	184	233
$\sigma_T$ (Mpa)	-16	33

-, tensile.

+, compressive.

Dans le cas d'une fibre présentant une forte rugosité, la contrainte  $\sigma_R$  peut être trop forte. Un moyen de compenser cet effet est d'augmenter l'épaisseur de l'interphase. En effet, l'interphase permet d'adoucir les phénomènes de friction dus à la rugosité.

Dans le cas de la fibre HNS, du fait de sa faible rugosité, les contraintes résiduelles radiales et donc la contrainte de cisaillement interfacial dans le composite HNS/SiC sont peu élevées. Une faible épaisseur d'interphase est alors bénéfique pour obtenir une liaison globale fibre-matrice suffisamment forte.

Pour conclure sur ces caractérisations, la surface de **la fibre HNS est plutôt lisse et présente sur 80 nm environ une couche riche en carbone libre**. Dans cette couche superficielle, le silicium est principalement engagé dans des liaisons avec le carbone mais également avec un peu d'oxygène.

### 2-1-2) Stabilité thermique de la fibre HNS

La stabilité thermique de la fibre HNS sous différentes atmosphères est mentionnée dans la bibliographie [HAY 2013], [SAUD 2007], [SHA 2009], [SHIM 2000], [TAKE 1998].

La tenue au fluage sous vide secondaire ( $P \approx 10^{-4}$  Pa) de monofilaments HNS a été étudiée [SAUD 2007] (figure 16).

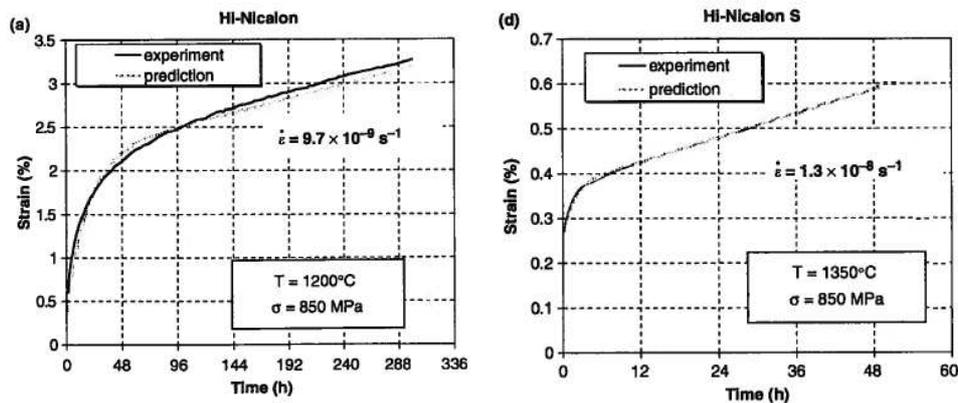


Figure 16 : Comportement au fluage de la fibre Hi-Nicalon et Hi-Nicalon S [SAUD 2007]

La tenue au fluage de la fibre HNS est largement améliorée comparée à celle de la fibre Hi-Nicalon. Le fluage de la fibre Hi-Nicalon S atteint rapidement un état stationnaire (environ 8 h à 1350°C sous 850 MPa), et se déroule selon un mécanisme impliquant des glissements aux joints de grains ainsi que la diffusion atomique (carbone ou silicium) dans les grains SiC. Sous vide secondaire, la fibre commence à se dégrader à 1400°C après 24 h de traitement en présentant une couche de carbone poreux à la surface de la fibre. La formation de cette couche correspond à l'établissement à l'équilibre thermodynamique d'une pression partielle non-négligeable de  $\text{Si}_{(g)}$  à la surface de SiC, et son départ à travers l'environnement. A 1500°C, ce phénomène est accéléré.

La fibre HNS a aussi été testée à pression atmosphérique entre 1300°C et 1500°C sous argon de haute pureté (HP-Ar,  $P_{\text{O}_2} = 0,2$  Pa) et d'ultra haute-pureté (UHP-Ar,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-5}$  Pa) [SHA 2009]. Dans les deux cas, le traitement n'entraîne pas de modification significative de l'état de surface des fibres jusqu'à 1400°C. A partir de 1500°C, l'aspect de surface des fibres traitées sous HP-Ar présente de légères traces de recristallisation des grains de SiC, tandis que les fibres traitées sous UHP-Ar semblent avoir subi une attaque superficielle. Les auteurs attribuent ce dernier phénomène à de l'oxydation active, mais il semble difficile de penser qu'une si faible quantité de dioxygène puisse entraîner une oxydation active. Il semble plus évident qu'il s'agisse comme précédemment, de la formation d'une couche de carbone microporeux. L'état de la fibre traitée sous UHP-Ar est responsable de la chute de 50 % de la contrainte à la rupture alors que la fibre traitée sous HP-Ar ne perd que 15% de ses propriétés.

Une analyse effectuée en diffraction de rayon X sur des fibres HNS traitées durant deux heures [GOSS 2013] entre 1400°C et 1900°C sous hélium de haute pureté à 1,1 atm ( $P_{O_2} = 0,2 \text{ Pa}$ ) a montré que la taille des grains n'évolue pas pour des traitements à des températures inférieures à 1600°C. Au-dessus de cette température, la taille des grains augmente avec la température de traitement.

Les propriétés mécaniques de la fibre HNS ont été étudiées sous air et comparées aux autres fibres de la série Nicalon [TAKE 1998] (*figure 17*).

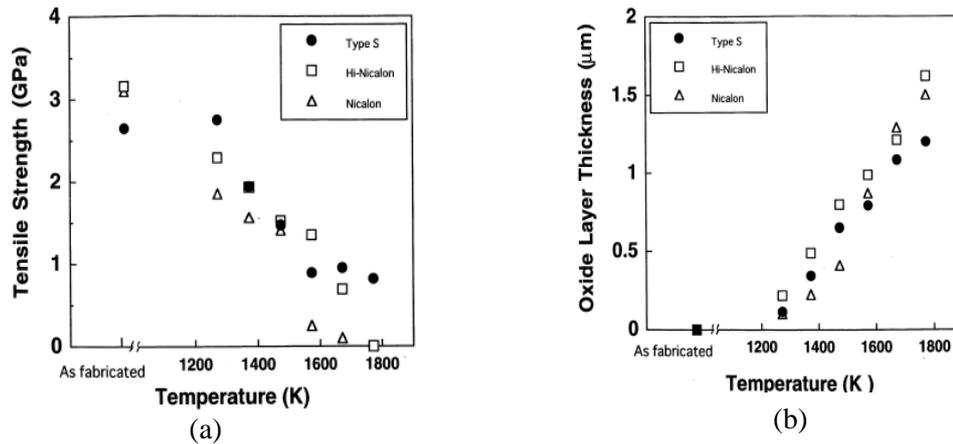


Figure 17 : Contrainte à la rupture des fibres SiC après traitement sous air (2%  $H_2O$ ) à différentes températures pendant 10 h (a), évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde dans les mêmes conditions (b) [TAKE 1998]

La fibre HNS est celle qui présente les meilleures valeurs de contraintes à rupture. Les fibres Nicalon et Hi-Nicalon présentent des couches superficielles d'oxyde poreuses (dégazage de  $CO_{(g)}$ ) contrairement à la fibre HNS. En effet, la fibre HNS est celle qui présente initialement le moins de carbone libre et d'oxygène. Le dégazage est peu présent, les propriétés mécaniques s'en trouvent moins affectées. Une légère augmentation est même observée pour les premiers nanomètres de formation de la couche d'oxyde (qui élimine les défauts de la surface de la fibre).

A partir de 1100°C, il est observé une diminution de la contrainte à rupture de la fibre HNS [SHIM 2000], [HAY 2013]. Cette chute correspond à une épaisseur de 100 nm environ de silice. Au-delà de cette température, la couche d'oxyde commence à se cristalliser rendant la fibre fragile. Cette couche cristallisée est due à la transformation de  $SiO_2$  en tridimyte et cristobalite (cristaux générés à partir d'impuretés comme le sodium). Les coefficients d'expansion thermique de ces cristaux sont différents de ceux de la fibre et génèrent par conséquent une contrainte thermique. Ainsi, ces phases cristallines se fissurent facilement.

Pour conclure, la fibre HNS présente différents modes de détérioration lorsqu'elle est soumise à des environnements différents :

- Pour des  $P_{O_2}$  quasi-nuls (gaz neutre d'ultra haute pureté et vide secondaire,  $\ll 0,1 \text{ Pa}$ ), la décomposition thermique de SiC intervient de façon significative dès

1500°C et provoque rapidement une diminution importante de la contrainte à la rupture.

- Pour des  $P_{O_2}$  intermédiaires (vide primaire, gaz neutre de haute pureté,  $\sim 0,1$  Pa), la cristallisation de SiC est le phénomène dominant. En dessous de 1600°C, ce phénomène qui modifie la microstructure de la fibre, n'impacte que modérément ses propriétés mécaniques.
- Pour des  $P_{O_2}$  plus élevées, l'oxydation/corrosion passive est prédominante. Tant que la couche d'oxyde formée est fine ( $< 100$  nm) ou amorphe, cette dernière n'a pas de conséquence notable sur la contrainte à la rupture, et peut même entraîner sa légère augmentation. En revanche, dès 1100°C, l'oxyde cristallise au bout de plusieurs heures de traitement, ce qui entraîne une chute importante des propriétés mécaniques. Cette cristallisation est favorisée par les impuretés, y compris les impuretés natives de la fibre.

La bibliographie présente **la fibre Hi-Nicalon S comme la plus stable des fibres SiC développées par la société Nippon Carbon**. Elle présente un rapport **C/Si quasi-stœchiométrique avec très peu d'oxygène**. De ce fait, lorsqu'elle est soumise à des environnements oxydants, elle conserve davantage ses propriétés mécaniques que les fibres SiC de première et deuxième génération.

Cependant, la fibre HNS n'est pas exempte de présence d'oxygène (notamment sous forme  $SiO_2$ ) et la couche de carbone observée en surface aura des conséquences sur l'adhésion de l'interphase.

## ***2-2) Amélioration de la liaison fibre-matrice***

L'amélioration des propriétés d'un composite se traduit notamment par l'amélioration de la liaison fibre-matrice. Pour ce faire, il est possible de jouer sur l'interphase elle-même (architecture, épaisseur, texture) et/ou sur la surface de la fibre utilisée (rupture cohésive recherchée). Ces deux aspects sont abordés dans ce paragraphe.

### **2-2-1) Evolution de l'interphase**

Afin d'augmenter les propriétés mécaniques et thermomécaniques, le concept de l'interphase multicouche a été développé dans les années 1990. La succession de couches d'interphase de natures différentes permet de freiner la propagation de fissures mais également de mieux protéger la fibre de l'oxydation. Ainsi, la durée de vie du matériau est augmentée. Ce procédé requiert une maîtrise parfaite des conditions d'élaboration car il faut pouvoir contrôler les épaisseurs, les microstructures ainsi que l'enchaînement des différentes couches constituant l'interphase.

Le couple séquencé largement employé est celui du  $(\text{PyC/SiC})_n$  dont Droillard a été la pionnière [DROI 1994]. Kim *et al.* ont montré que l'utilisation du séquençage permet d'augmenter les propriétés mécaniques du matériau, et notamment la ténacité par quatre [KIM 1996]. Cependant, cette amélioration de propriétés mécaniques dépend du nombre de séquençages et est optimal pour un nombre et des épaisseurs d'interphases bien définis. De plus, Droillard *et al.* ont montré que les propriétés mécaniques pouvaient être améliorées en générant une liaison forte entre la fibre et le premier dépôt d'interphase. Enfin, Heurtevent [HEUR 1996] a montré que le séquençage permet aussi d'augmenter la durée de vie. La présence de SiC permet de protéger les couches sous-adjacentes du PyC vis-à-vis de l'oxygène.

Cependant, en fonction de la fibre utilisée, l'interphase multicouche n'est pas la meilleure solution. Sauder a étudié des matériaux à interphase multicouche (PyC/SiC) pour deux types de fibres SiC : la fibre Hi-Nicalon S et la fibre SA3 [SAUD 2010]. La valeur de la contrainte de cisaillement interfacial est maximale pour une épaisseur d'interphase PyC de 30 nm avec la fibre HNS. Pour des interphases multicouches, la liaison obtenue est faible. A l'inverse, une liaison forte est observée pour des interphases multicouches avec la fibre SA3. Cette différence de comportement s'explique par des rugosités différentes de la fibre HNS et SA3. Dans le premier cas, la surface de la fibre est assez lisse (*cf 2-1-1*), l'interphase ne doit pas être trop épaisse (la liaison fibre-matrice devient trop faible). La fibre SA3 présentant une rugosité plus importante, des épaisseurs d'interphases plus importantes sont plus appropriées.

D'autres auteurs se sont intéressés à l'insertion d'éléments chimiques dans l'interphase. Ainsi, pour augmenter la résistance à l'oxydation du pyrocarbone, l'ajout de bore au carbone est proposé (formation d'un oxyde visqueux  $\text{B}_2\text{O}_3$  dès  $480^\circ\text{C}$  bloquant les sites actifs à la surface du carbone) [JACQ 1997]. L'interphase C(B) est élaborée à partir d'une CVI classique en utilisant le système gazeux suivant :  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{BCl}_3/\text{H}_2$ . Différentes caractérisations ont été menées et ont montré que l'addition de bore permettait d'augmenter la résistance à l'oxydation. Cependant, plus le pourcentage de bore augmente dans le carbone, plus les résultats mécaniques (déformation/contrainte en température ambiante) sont compromis (formation d'agrégats  $\text{B/B}_4\text{C}$  qui modifie l'intensité des liaisons inter-feuillets). Une interphase à gradient de concentration de bore permet d'allier une bonne propriété mécanique et une résistance à l'oxydation.

Concernant l'interphase BN, les multicouches  $(\text{BN/SiC})_n$  ont aussi été étudiés par Bertrand *et al.* [BERT 1999]. Réalisé par CVI pulsée sur des minicomposites Hi-Nicalon/SiC, ce type d'architecture permet d'augmenter la durée de vie des matériaux sans affecter les propriétés mécaniques.

D'autres multicouches ont été élaborés, non pas en jouant sur la nature chimique des couches mais sur la texture du BN. Ainsi, Rebillat *et al.* ont créé deux types de BN à la surface de fibres Nicalon : un BN faiblement cristallisé et très adhérent du côté de la fibre, et un second BN hautement cristallisé mais peu adhérent du côté de la matrice [REBI 2000]. La décohésion a lieu à l'interface entre ces deux couches de BN. Cependant, même si la décohésion est

observée dans l'interphase, la contrainte de cisaillement interfacial obtenue est très faible, plus faible que dans les matériaux avec un seul type de BN. Ce résultat est certainement dû au fait que la transition entre les deux BN est trop prononcée.

Jacques *et al.* ont réussi à améliorer les propriétés mécaniques et durée de vie de matériau en générant des interphases BN à gradient de microstructure [JACQ 2000]. Pour cela, les auteurs ont élaboré différentes interphases BN en déroulant un fil Hi-Nicalon dans un four CVD (procédé dynamique) avec trois vitesses de défilement différentes : 2 m/h, 2,5 m/h et 3 m/h. Cela a une conséquence sur l'élaboration du BN. Les propriétés mécaniques ainsi que la durée de vie sous charge constante sous air sec et humide à 700°C ont été étudiées. Le matériau avec la vitesse de défilement intermédiaire présente la meilleure valeur de la contrainte de cisaillement et le matériau avec la vitesse de 3 m/h présente les meilleures propriétés en termes de durée de vie. Ces résultats sont à interpréter avec les différentes structures des interphases obtenues (*figure 18*).

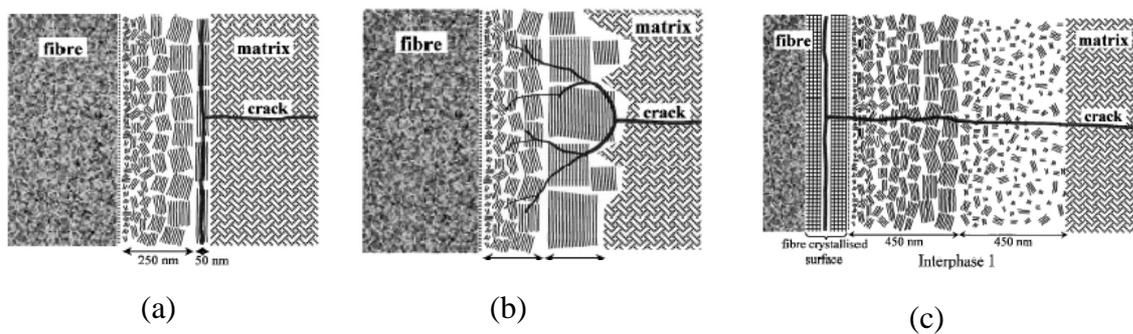


Figure 18 : Schéma des structures des matériaux obtenus avec les vitesses de défilement de (a) 3 m/h, (b) 2,5 m/h et (c) 2 m/h [JACQ 2010]

L'interphase élaborée avec la vitesse la plus rapide n'a pas le temps de s'organiser. Par conséquent, sa structure reste lisse et fine. Il en résulte une décohésion importante entre la matrice et l'interphase et la contrainte de cisaillement interfacial est plutôt faible. En revanche, la déviation des fissures matricielles ayant lieu loin de la fibre, celle-ci est mieux protégée de l'environnement extérieur expliquant ainsi les bons résultats en durée de vie. Le BN élaboré avec la vitesse la plus lente présente deux types de structures : un BN non organisé et une couche isotrope (dus aux nucléations homogènes). De plus, la fibre Hi-Nicalon présente à sa surface une phase cristallisée générée par le traitement thermique. Cette couche constitue le point faible du matériau ce qui explique les mauvaises propriétés mécaniques avec une contrainte de cisaillement interfacial faible et des durées de vie inférieures à celles obtenues avec les deux autres interphases BN. Enfin, le matériau avec la vitesse intermédiaire présente une interphase irrégulière, la fissure se propage dans l'interphase. La rupture est cohésive et la contrainte de cisaillement interfacial est élevée mais la fibre est moins bien protégée que pour l'interphase élaborée avec la vitesse de défilement la plus rapide car les fissures permettent à l'air de s'approcher d'avantage de la fibre. Les auteurs soulignent toutefois que des tests en fatigue cyclique dynamique (avec usure des interfaces) permettraient de mieux approcher le comportement des composites en conditions réelles.

Ces travaux mettent bien en évidence l'influence de la structure de l'interphase sur les propriétés mécaniques et la résistance à l'oxydation des CMC.

Enfin, certains auteurs se sont intéressés au post traitement d'un BN élaboré à basse température [UDAY 2011-1], [UDAY 2011-2], [LE GA 2001]. Ces traitements thermiques qui s'effectuent à haute température ( $\approx 1200^{\circ}\text{C}$ ) sous gaz neutre, permettent d'améliorer la ténacité du matériau. De plus, la résistance à l'oxydation est augmentée puisque le traitement thermique permet d'augmenter la cristallinité du BN.

Le Gallet a travaillé sur l'insertion d'élément chimique dans l'interphase BN. Si le dépôt BN(C) diminue la cristallisation de l'interphase et donc sa résistance à l'oxydation, le dépôt BN(Si) offre une bonne protection avec la présence d'une couche d'oxyde riche en silice [LE GA 2001]. De plus, l'ajout de silicium dans BN assure une continuité de composition entre la fibre, l'interphase et la matrice. Ainsi, cela permet d'augmenter la liaison globale fibre-matrice. La concentration atomique en silicium ne doit toutefois pas être trop élevée (aux alentours de 5 %) afin d'observer des effets bénéfiques.

Pour conclure, le travail sur **l'interphase : architecture, texture, insertion d'éléments chimiques, permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et la tenue à l'oxydation.**

#### 2-2-2) Traitements des fibres

Pour observer une propagation de fissures dans l'interphase (rupture cohésive), il est nécessaire d'obtenir une fibre sur laquelle l'interphase soit adhérente. En effet, si la liaison interfaciale fibre/interphase est trop faible, la décohésion se situera entre la fibre et l'interphase (rupture adhésive) lors de l'endommagement de composite. La liaison globale fibre/matrice sera alors trop faible et la fibre sera exposée à l'environnement corrosif auquel est soumis le composite.

L'importance d'éloigner la fissure de la fibre a bien été mise en évidence par Morsher [MORS 2004]. L'auteur a élaboré des matériaux SiC/BN/SiC-MI où la décohésion s'observe entre la matrice et l'interphase, il s'agit de « l'outside debonding ». Le comportement mécanique sous atmosphère oxydante de ces matériaux a été étudié et comparé avec des matériaux SiC/BN/SiC où la décohésion est observée entre la fibre et l'interphase (rupture adhésive), c'est « l'inside debonding ». Le matériau présentant « l'inside debonding » a une durée de vie limitée due à la dégradation des propriétés mécaniques. En effet, les fibres sont attaquées par la formation de  $\text{B}_2\text{O}_3$  issu de l'oxydation du BN. Le matériau où s'observe « l'outside debonding » est peu dégradé en atmosphère oxydante quelle que soit la température d'utilisation. L'auteur explique avoir obtenu « l'outside debonding » par deux effets : (i) la liaison fibre/interphase est plus forte que la liaison interphase/matrice en raison de la présence de carbone à l'interface interphase/SiC et qui fragiliserait la liaison, (ii) des contraintes résiduelles dues à la fabrication de la matrice par MI (présence de Si dans la matrice SiC) qui mettent en tension la fibre, favorisant ainsi la décohésion interphase/matrice.

Dans le même esprit, Brennan [BREN 2000] a étudié le comportement mécanique sous oxydation de composites à interphase BN avec des fibres Hi-Nicalon puis Sylramic. Dans le premier cas, une décohésion est observée entre la fibre et l'interphase (« inside debonding »), dans le deuxième cas, la décohésion se produit entre l'interphase et la matrice (« outside debonding »). L'auteur explique ces différences par les différentes compositions chimiques des fibres Sylramic et Hi-Nicalon. En effet, les fibres Hi-Nicalon présentent à leur surface une couche de carbone qui s'oxyde rapidement, libérant ainsi un espace entre la fibre et l'interphase. Les fibres Sylramic étant dépourvues d'une couche de carbone à leur surface présentent une liaison fibre/interphase plus forte que la liaison interphase/matrice. Ainsi, la décohésion se situe à la liaison la plus faible.

Ces travaux mettent en lumière que la surface des fibres joue un rôle important sur les lieux de décohésion et donc sur les propriétés mécaniques. Le traitement de la surface de la fibre utilisée semble être une solution pour jouer sur la force de la liaison interfaciale fibre/interphase. Le traitement apporté aux fibres doit générer une surface qui soit compatible avec l'interphase reçue. Ainsi, pour chaque interphase, un traitement ou plusieurs traitements spécifiques doivent être apportés. Dans cette partie, différents traitements de fibres mentionnés dans la bibliographie sont résumés.

Cojean a été l'un des premiers à montrer que la surface de fibre SiC Nicalon présente une couche de silice qui provoque une liaison faible avec l'interphase PyC (mauvaise adhésion qui génère des déviations de fissures à l'interface fibre/PyC) [COJE 1990]. De plus, il a montré qu'une surface de fibre présentant un carbone parfaitement anisotrope entraîne également une liaison faible. A l'inverse, la présence de carbone poreux et de défauts structuraux permet de dévier les fissures et contribue ainsi à une liaison moins faible.

Droillard *et al.* [DROI 1994] et Lara-Curzio *et al.* [LARA 1995] ont également étudié la liaison interfaciale des fibres SiC de première génération Nicalon, recouvertes d'une couche de silice à leur surface, avec l'interphase PyC. Comme Cojean, les auteurs ont constaté la liaison faible obtenue avec la surface de cette fibre. En recouvrant la fibre d'une couche de carbone, ils ont réussi à renforcer la liaison interfaciale en transformant la rupture adhésive en rupture cohésive (*figure 19*).

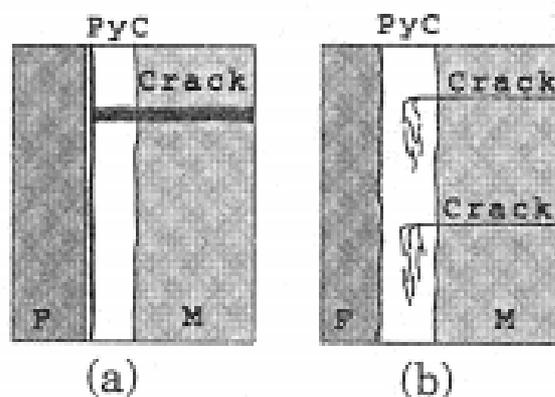
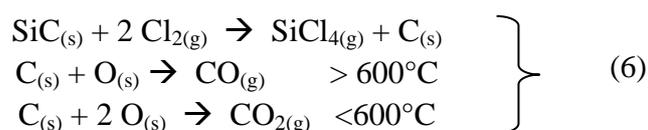


Figure 19 : Schéma des différents modes de déviation des fissures : mode adhésif avec fibres Nicalon non traitées (a) et mode cohésif avec fibres Nicalon traitées (b) [NASL 1995]

Le renforcement de la liaison avec le PyC s'observe aussi avec les fibres de deuxième génération, les Hi-Nicalon lorsque celles-ci sont recouvertes d'une couche de carbone [BERT 2001].

D'autres traitements ont été pensés pour les fibres à base de SiC afin de modifier leur composition de surface.

Ainsi un traitement au dichlore permet de générer une couche de carbone microporeux [ERSO 2001] [DELC 2008]. La réaction chimique mise en jeu est la suivante :



Ce traitement a été réalisé seulement sur des fibres Nicalon. Plus le taux d'oxygène de la phase amorphe Si-O-C est élevée, plus le carbure de silicium réagit facilement avec Cl<sub>2</sub>. En effet, l'atome d'oxygène induit une distorsion de la structure tétraédrique qui rend la phase amorphe Si-O-C métastable et donc réagit facilement avec Cl<sub>2</sub>. Ce traitement est plus difficilement envisageable pour les fibres de dernières générations mais peut être réalisable en augmentant la température et le temps de traitement. Un post traitement sous azote ou sous vide primaire est nécessaire pour permettre la désorption de pollutions présentes à la surface de la fibre (chlore chimisorbé, fonctions à base d'oxygène). La couche obtenue est homogène et bien adhérente aux fibres avec une microporosité de diamètre < 2 nm.

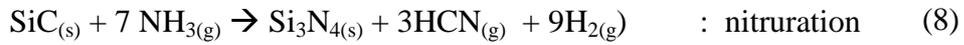
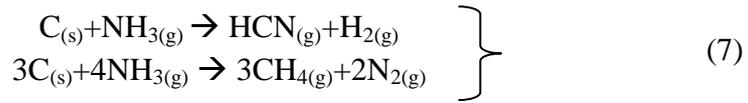
D'un point de vue mécanique, la présence de cette couche microporeuse permet d'augmenter la contrainte à la rupture des fibres en éliminant les défauts surfaciques. Les modifications chimiques et structurales liées au traitement (élimination de Si et O<sub>2</sub>) éliminent les concentrations de contraintes dues aux hétérogénéités locales de différentes compositions chimiques. Cependant, une augmentation trop importante de l'épaisseur de la couche de carbone (favorisée par une augmentation de la température) entraîne la diminution des propriétés mécaniques : la texture poreuse ne participe pas à la tenue mécanique de la fibre.

Un traitement sous air à 500°C permet d'oxyder la couche de carbone sans dégrader le reste de la fibre. Ainsi, le traitement au dichlore permet d'éliminer les défauts surfaciques et le deuxième traitement évite une couche de carbone trop épaisse néfaste pour les propriétés mécaniques.

La couche de carbone peut jouer le rôle de fusible mécanique. Elle permet un endommagement progressif avant rupture brutale de la fibre. De plus, couplée à une interphase PyC, elle permet d'obtenir des propriétés mécaniques meilleures qu'avec une interphase PyC seule (augmentation de 65% de la contrainte à la rupture) dues à un meilleur accrochage de l'interphase sur la fibre.

Au lieu de générer une couche de carbone, certains auteurs ont supprimé une couche carbonée par des traitements à l'ammoniac. En effet, le carbone présente une faible résistance à l'oxydation. Ces traitements ont été étudiés sur des substrats biphasés SiC/C [PLAC 2007],

des fibres Nicalon [CAPE 2007] [KMET 2006], Tyranno [LERI 2010] et fibres HNS [REBI 1999]. Les réactions souhaitées sont les suivantes :



Ces réactions se produisent si l'ammoniac n'a pas le temps de se décomposer en azote (pouvoir nitrurant beaucoup plus faible que l'ammoniac) et hydrogène :



Cette décomposition de l'ammoniac est d'autant plus rapide que la température est élevée mais elle peut être évitée dans le réacteur pour des temps de séjour faibles [PLAC 2007].

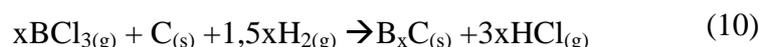
Ce traitement réalisé dans certaines conditions optimisées permet d'augmenter légèrement la contrainte à rupture de la fibre HNS [REBI 1999]. Cependant, l'évaluation des propriétés mécaniques avec ce type de traitement sur composite à interphase PyC n'a pas été réalisée.

L'intérêt de ce traitement a été validé par Kmetz [KMET 2006]. Afin d'enlever la couche d'ensimage (en polyacétate de vinyle) présente sur les fibres Nicalon, l'auteur a utilisé le traitement à l'ammoniac pour éliminer le carbone de la couche d'ensimage et nitrurer la surface de la fibre. Une interphase BN a ensuite été déposée sur les fibres. Afin de valider l'efficacité de traitement, deux composites ont été élaborés : un matériau témoin correspondant à des fibres Nicalon désensimées à haute température sous CO<sub>2</sub>, une interphase BN et une matrice SiC et le composite test avec les fibres désensimées à haute température sous NH<sub>3</sub>. Des profils AES ont été réalisés et montrent une diminution importante de l'oxygène à l'interface fibre/interphase pour le composite test. De ce fait, avec ce dernier échantillon, l'inventeur a réussi à augmenter de 8 % la contrainte à rupture du composite. De plus, la nitruration générée à la surface de la fibre Nicalon permet de la protéger de l'attaque par le précurseur du bore lors du dépôt de l'interphase BN.

Le traitement de nitruration a également été étudié sur les fibres Sylramic i-BN comme mentionné précédemment (*cf 1-1 chapitre 1*) [DI CA 2005], [DI CA 2013]. Le bore présent dans les fibres apporté lors de leur élaboration est éliminé du cœur par un traitement sous azote (1 atm) qui permet de générer une fine couche de BN (~ 150 nm) adhérente à la surface de la fibre. Cette couche de BN in-situ appelée "iBN" permet d'augmenter la résistance à l'oxydation de la fibre et de bien recouvrir uniformément chacune des fibres même lorsque celles-ci sont initialement en contact avec leurs voisines.

Piquero [PIQU 1993] et Vincent *et al.* [VINC 1989] se sont intéressés aux traitements avec BCl<sub>3</sub> de fibres de carbone T 300 et P55 dans la perspective de créer des CMM. L'objectif est de générer des carbures de bore sur les fibres par RCVD (Reactive Chemical Vapor Deposition) afin d'assurer la compatibilité chimique entre le carbone de la fibre et la matrice métallique. La technique RCVD au cours de laquelle le gaz réactif réagit avec le substrat permet d'obtenir des carbures adhérents, compacts et uniformes sur l'ensemble des fibres.

La réaction souhaitée est la suivante :



Il existe différents composés cristallographiques de carbure de bore dépendants des conditions d'élaborations (composition de la phase gazeuse, température). Piquero et Vincent *et al.* ont montré que, quelle que soit la température, la formation de  $\text{B}_4\text{C}$  est observée majoritairement. Ils ont également défini des conditions d'élaboration afin d'éviter la présence de cristaux de bore qui participent à la diminution des propriétés mécaniques (de plus ces cristaux de bore sont peu adhérents à la fibre) en se basant sur le diagramme d'existence du système  $\text{H}_{2(g)}\text{-BCl}_{3(g)\text{-C}_{(s)}}$  (figure 20).

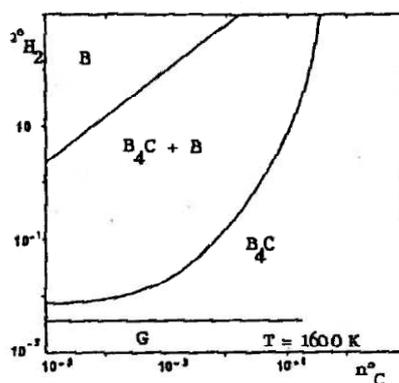


Figure 20 : Diagramme d'existence du système  $\text{H}_{2(g)\text{-BCl}_{3(g)\text{-C}_{(s)}}$  à 1600K [PIQU 1993]

Afin de ne former que du carbure de bore, le diagramme conseille de se placer en faible dilution d'hydrogène. Si la présence de ce gaz est trop importante,  $\text{BCl}_{3(g)}$  ne va plus réagir préférentiellement avec le substrat de carbone et formera du bore libre. La présence de  $\text{H}_{2(g)}$  est tout de même nécessaire pour observer un dépôt (rôle du gaz réducteur). Au cours de ces travaux, Piquero *et al.* ont estimé qu'un rapport  $\alpha = \frac{QH_2}{Q\text{BCl}_3} = 1,5$  permettait d'obtenir des dépôts de carbure de bore [PIQU 1993].

La bibliographie ne mentionne pas ce type de réaction avec des fibres SiC. Il se peut que le silicium de la fibre réagisse avec  $\text{BCl}_3$  pour former du siliciure de bore sur la fibre ou un chlorure dans la phase gazeuse.

D'autres auteurs ont proposé des traitements de nitruration après introduction de bore dans le but de générer du nitrure de bore. Il s'agit des travaux de Chen *et al.* [CHEN 2003]. Les auteurs ont formé un dépôt de BN in situ à partir de fibre Tyranno ZMI traitée au dichlore. Plus précisément, l'interphase BN est obtenue en 3 étapes : chloration de l'échantillon pour créer une couche de carbone microporeux, infiltration de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  par voie liquide pour faire apparaître des liaisons B-C et nitruration pour obtenir la couche désirée. Ce procédé permet un dépôt homogène sur l'ensemble des fibres sans créer des « pontages entre elles ». L'auteur a choisi deux conditions de traitement au chlore :  $550^\circ\text{C}/3\text{h}/10\text{ sccm}$  ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) et  $650^\circ\text{C}/3\text{h}/10\text{ sccm}$  à pression atmosphérique. Ces différents traitements génèrent

deux épaisseurs de couche de carbone microporeux différentes : 0,15  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  respectivement. Des tests mécaniques sur ces deux types de fibre ont permis de montrer que les fibres avec une épaisseur de 1,5  $\mu\text{m}$  de couche de carbone présentent une chute des propriétés mécaniques alors qu'elles sont conservées pour les fibres avec l'épaisseur de couche de carbone de 0,15  $\mu\text{m}$ .

Ces travaux mettent en évidence l'importance de l'épaisseur de la couche de carbone et donc le choix des paramètres expérimentaux.

Enfin, afin d'améliorer la résistance à l'oxydation des CMC, Lazur [LAZU 2014-1 et-2] a envisagé différentes architectures de dépôt sur les fibres SiC. Le but est de créer des dépôts (précédents l'interphase) qui soient homogènes, agissent comme barrière diffusionnelle vis-à-vis de l'oxygène et qui soient compatibles chimiquement avec l'interphase et la fibre. De plus, ces dépôts doivent pouvoir « cicatriser » les défauts des fibres.

Ainsi, l'auteur a pensé aux composites suivants : Nicalon/SiC/BN/SiC, Hi-Nicalon/SiC-Yb/BN/SiC et Hi-Nicalon S/SiC-Y/Si-BN/Si-N/SiC

**Ces différents traitements de fibres permettent de modifier la chimie de surface des fibres.** Cependant, aucun de ces traitements mentionnés n'a été effectué sur des fibres Hi-Nicalon S dont la chimie de surface diffère de celle des fibres à base de SiC de première et deuxième génération ou n'appartenant pas à la série Nicalon. En conséquence, s'ils sont transposés à la fibre HNS, les traitements exposés ci-dessus apporteront des modifications différentes à la surface de la fibre, de même les conditions de traitement devront être modifiées.

Enfin, il est aussi possible de modifier la rugosité de la surface des fibres afin de permettre une accroche mécanique. Les travaux de Buet *et al.* se sont intéressés à cet aspect [BUET 2011]. Les auteurs ont réussi à diminuer la rugosité des fibres Tyranno SA3 par réaction de la fibre avec des agents oxydants. En effet, des composites SiC/SiC renforcés avec des fibres Tyranno SA3 présentent des déformations à la rupture qui sont inférieures à 0,3%. Ce comportement fragile s'explique par la rugosité trop élevée de la fibre responsable d'une contrainte de cisaillement interfacial trop forte (*cf 2-1-1*). Afin de diminuer cette rugosité sans dégrader les propriétés mécaniques, Buet *et al.* ont réussi à trouver des solutions oxydantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ) et à optimiser des facteurs discriminants tels que le temps de traitement des fibres (qui comprend également le temps de lavage aux bains ultrasons), la masse des fibres à traiter et le volume et la concentration de la solution oxydante. De plus, la surface des fibres Tyranno SA3 reste quasiment inchangée chimiquement, la couche de carbone est toujours présente.

L'auteur a validé ces différents traitements en étudiant les propriétés mécaniques de composites SiC/SiC renforcés avec des fibres Tyranno SA 3 traitées et non traitées. Les composites avec les fibres qui possèdent la plus faible rugosité (rugosité réduite à 4 nm) présentent une courbe pseudo-ductile et non plus un comportement fragile.

**Pour améliorer la liaison fibre-matrice, il est possible de jouer sur l'interphase elle-même et/ou sur la surface des fibres.** Le concept de multicouche (différentes natures ou textures d'interphases), les post-traitements, l'insertion d'éléments chimiques dans l'interphase agissent sur la propagation des fissures et en conséquence sur les propriétés finales du matériau. De plus, l'élimination ou/et l'ajout d'éléments chimiques à la surface de la fibre modifie la liaison interfaciale et le comportement mécanique du matériau.

### **Conclusion :**

Un composite à matrice céramique est défini par l'assemblage de trois éléments : les fibres SiC légères et rigides qui assurent la tenue du matériau, la matrice SiC qui permet de protéger et densifier les fibres, et l'interphase située entre ces deux éléments dont le rôle est de pouvoir contrôler la liaison interfaciale.

Le choix des fibres est un paramètre important. Pour les CMC, les fibres de dernières générations SiC semblent être des candidates de choix par leurs performances. Au cours de cette thèse, les fibres SiC, Hi-Nicalon S de la société Nippon Carbon (maintenant NGS advanced fibers) seront exploitées. Ces fibres sont celles qui présentent le moins d'oxygène, un rapport C/Si quasi-stœchiométrique, un module de Young le plus élevé et une bonne stabilité thermique parmi les fibres SiC de la série Nicalon.

Les interphases sélectionnées sont les interphases classiques de types lamellaires : le PyC et BN. L'étude avec l'interphase BN sera privilégiée du fait que cette interphase présente une meilleure résistance à l'oxydation.

Cette synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence l'importance du contrôle de la liaison interfaciale pour le comportement mécanique d'un composite.

L'amélioration de ce comportement peut être atteinte en jouant sur l'interphase elle-même (séquençage, traitements, insertion d'éléments chimiques) ou/et en travaillant sur la liaison interfaciale fibre-interphase avec la modification chimique et/ou rugueuse de la surface des fibres. Ce dernier point nécessite la maîtrise des procédés de traitement car il faut pouvoir obtenir une liaison ni trop forte ni trop faible tout en conservant les propriétés mécaniques de la fibre. Des traitements ont déjà été testés sur les fibres SiC de précédentes générations (traitement dichlore, à l'ammoniac) ou sur des fibres de carbone (traitement  $\text{BCl}_3$ ). Il semble intéressant de pouvoir étudier les effets de ces traitements sur fibres Hi-Nicalon S afin de savoir si les propriétés mécaniques du composite sont améliorées.



## **Chapitre 2 : Moyens expérimentaux : élaboration et caractérisations des matériaux**



## **Chapitre 2 : Moyens expérimentaux : élaboration et caractérisation des matériaux**

### Sommaire

<b>1) Méthode d'élaboration des matériaux : CVD .....</b>	<b>45</b>
1-1) <i>Généralités sur le procédé CVD.....</i>	45
1-2) <i>Description des appareillages CVD .....</i>	48
<b>2) Choix du composite modèle : minicomposites.....</b>	<b>53</b>
2-1) <i>Définition du minicomposite .....</i>	53
2-2) <i>Dispositions des minicomposites dans le réacteur.....</i>	54
<b>3) Moyens et méthodes de caractérisations des matériaux .....</b>	<b>59</b>
3-1) <i>Caractérisation morphologique.....</i>	59
3-1-1) MEB : Microscope Electronique à Balayage .....	59
3-1-2) MET : Microscope Electronique en Transmission.....	59
3-2) <i>Analyses physico-chimique .....</i>	61
3-2-1) Spectrométrie Photoélectronique X (XPS).....	61
3-2-2) Spectrométrie des électrons Auger (AES).....	61
3-3) <i>Caractérisation mécanique .....</i>	62
3-3-1) Traction monofilamentaire.....	62
3-3-2) Traction sur minicomposite .....	64
3-3-2-1) <i>Descriptif du protocole .....</i>	64
3-3-2-2) <i>Interprétation des données .....</i>	66
3-3-2-3) <i>Utilisation du modèle Coradi .....</i>	72
3-3-3) Indentation .....	77
<b>Conclusion : .....</b>	<b>80</b>





La CVD présente l'avantage d'utiliser des températures inférieures aux températures de décomposition ou de fusion des céramiques à déposer. De plus, contrairement au frittage, aucune pression mécanique n'est appliquée conservant ainsi les propriétés mécaniques du composite. De plus, ce procédé permet d'obtenir des matériaux très purs avec des caractéristiques physico-chimiques contrôlées : morphologie, structure, composition, propriétés mécaniques... Les paramètres d'élaboration, à savoir la température, la pression et la nature et composition des constituants déterminent ces caractéristiques.

Il existe différents types de réacteurs en CVD : à paroi froide où seul le substrat est chauffé, ce qui limite les dépôts sur la paroi du réacteur mais ne facilite pas l'homogénéisation de la phase gazeuse et à paroi chaude, plus utilisés car ils permettent une meilleure homogénéité des phases gazeuses. Cependant, il est observé la présence importante de dépôts parasites sur les parois du réacteur.

La technique CVD peut se décliner en plusieurs variétés.

La CVI (Chemical Vapor Infiltration) permet d'infiltrer une préforme fibreuse à cœur. Par rapport à la CVD classique, la CVI nécessite une étape supplémentaire, celle du transfert des espèces gazeuses par diffusion dans la porosité de la préforme.

La CVD réactive (RCVD) se différencie de la CVD classique dans la mesure où seule une partie des éléments constitutifs du dépôt est apportée par la phase gazeuse, l'autre partie provenant du substrat [BOUI 1990]. Cette technique met en jeu des phénomènes de diffusion à l'état solide : l'élément du substrat diffuse en direction de la surface au travers de la couche déposée pour permettre la croissance du dépôt. Cette étape supplémentaire de diffusion en phase solide apparaît dans le processus physico-chimique de la CVD classique entre les étapes (4a) et (4b). Du fait du principe de cette diffusion, la RCVD permet d'obtenir une forte adhésion entre le substrat et la couche superficielle. Elle permet d'obtenir des revêtements adhérents, homogènes et une bonne infiltration.

Afin d'augmenter la vitesse et l'homogénéité d'infiltration, d'autres variantes de CVI existent : la I-CVI (isotherme, isobare CVI) où la mise en place d'une pression réduite favorise la diffusion des réactifs au cœur des préformes [DELH 2002], la TG-CVI (Thermal Gradient CVI) où le matériau à densifier est directement chauffé (les réactions hétérogènes sont favorisées en créant un gradient thermique) [GOLE 1995], la F-CVI (Flow CVI) où l'application d'un gradient de pression permet de favoriser le transport par convection [GUPT 1990], la P-CVI (Pulsed CVI) où l'application de cycles de pressions de courtes durées permet d'obtenir des couches d'épaisseurs très fines [SUGI 1987].

En conclusion, la technique **CVD** ou l'une de ses variantes **permet d'élaborer des matériaux en contrôlant leurs microstructures, architectures, compositions et d'obtenir des matériaux purs**. C'est une technique de choix pour déposer SiC.

Les précurseurs gazeux de SiC sont nombreux et variés. Ils peuvent se présenter sous forme de chlorosilane/hydrocarbure ou silane/hydrocarbure ( $\text{SiCl}_4/\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4/\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{SiHCl}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ ), sous forme de carbosilane tel que le dichlorométhylsilane (DCMS ou

$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ), ou encore le méthyltrichlorosilane (MTS ou  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ). Ce dernier précurseur est le plus utilisé dans l'industrie et les laboratoires du fait de son prix de revient peu élevé ( $\approx 40 \text{ € les } 5 \text{ g}$ ) [SIGM]. De plus, ce gaz se décompose aux basses températures ( $\approx 900^\circ\text{C}$  pour 10 kPa et  $\approx 700^\circ\text{C}$  à la pression atmosphérique). Le MTS se présente sous forme liquide dans les conditions standards de température et de pression (température d'ébullition :  $60^\circ\text{C}$ ). Il est directement évaporé ou entraîné au moyen d'un gaz vecteur, généralement l'hydrogène qui joue également le rôle de gaz réducteur vis-à-vis du chlorosilane. Il doit être manipulé avec précaution du fait de son caractère corrosif et de sa réactivité exothermique avec l'humidité [FDS MTS].

Des études thermodynamiques (basées sur la minimisation de l'énergie libre) sur le système MTS/ $\text{H}_2$  ont été menées afin de rendre compte des espèces gazeuses réactives et des phases solides formées [FISH 1985], [SONE 2000]. Ainsi, à basse température ( $\approx 800^\circ\text{C}$ ), les espèces carbonées et siliciées  $\text{CH}_4$  et  $\text{SiCl}_4$  conduiraient à la formation de SiC. Au-dessus de  $1400^\circ\text{C}$ , ce seraient les espèces  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{SiCl}_2$  qui formeraient SiC. L'espèce HCl serait produite quelle que soit la température utilisée. Les conditions d'élaboration semblent également avoir un rôle sur la composition du dépôt. A faible température ( $900^\circ\text{C}$ ) ou lorsque le rapport  $\alpha = \frac{QH_2}{Q_{\text{MTS}}}$  est élevé, du silicium libre peut être introduit dans le dépôt. A l'inverse, à très haute température ( $1500^\circ\text{C}$ ) ou en présence d'une phase gazeuse riche en MTS, du carbone libre peut être observé dans le dépôt.

Cependant, l'approche thermodynamique ne permet pas à elle seule de prévoir tous les phénomènes mis en jeu. En effet, il faut tenir compte des facteurs cinétiques puisque dans un réacteur CVD l'établissement d'un équilibre hétérogène entre gaz et dépôt est presque impossible du fait de l'approvisionnement constant des gaz. Plusieurs réactions interviennent au cours du dépôt de SiC. Pour résumer, les chlorures radicalaires ou les chlorosilanes issus de la décomposition du MTS semblent être les précurseurs du silicium. Les radicaux hydrocarbonés ( $\text{CH}_3$ ) et les hydrocarbures ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) conduiraient à la formation du carbone. Les espèces majoritairement adsorbées semblent être des radicaux hydrogène et chlore. Enfin, l'affinité de HCl avec le dépôt de SiC conduirait à une inhibition de la croissance de ce dépôt.

De plus, la modélisation cinétique permet de montrer que la géométrie du réacteur, le temps de séjour du MTS peuvent influencer les mécanismes de croissance de SiC [HUTT 1998].

**Le procédé CVD résulte de processus physico-chimiques complexes.** Il fait appel à des phénomènes de transport et de mécanismes réactionnels (d'ordre cinétique et thermodynamique). Cette méthode d'élaboration permet d'obtenir des dépôts de qualité et contrôlés.

### 1-2) Description des appareillages CVD

Un appareillage CVD peut se décomposer en trois parties : (i) un système d'alimentation en gaz, (ii) une zone chaude dans laquelle est élaboré le dépôt, (iii) un système d'évacuation et de traitements des gaz.

Au cours de cette thèse, deux réacteurs CVD ont été utilisés : l'un pour l'élaboration de matériaux à interphase PyC et matrice SiC, l'autre pour le dépôt d'interphase BN et de matrice SiC. Ces deux réacteurs sont présentés figure 2 et figure 3. Leur principe est le même, seule la géométrie des réacteurs et l'approvisionnement des gaz précurseurs change.

Le réacteur « PyC » a un diamètre interne de 100 mm, tandis que celui du réacteur « BN » est de 40 mm.

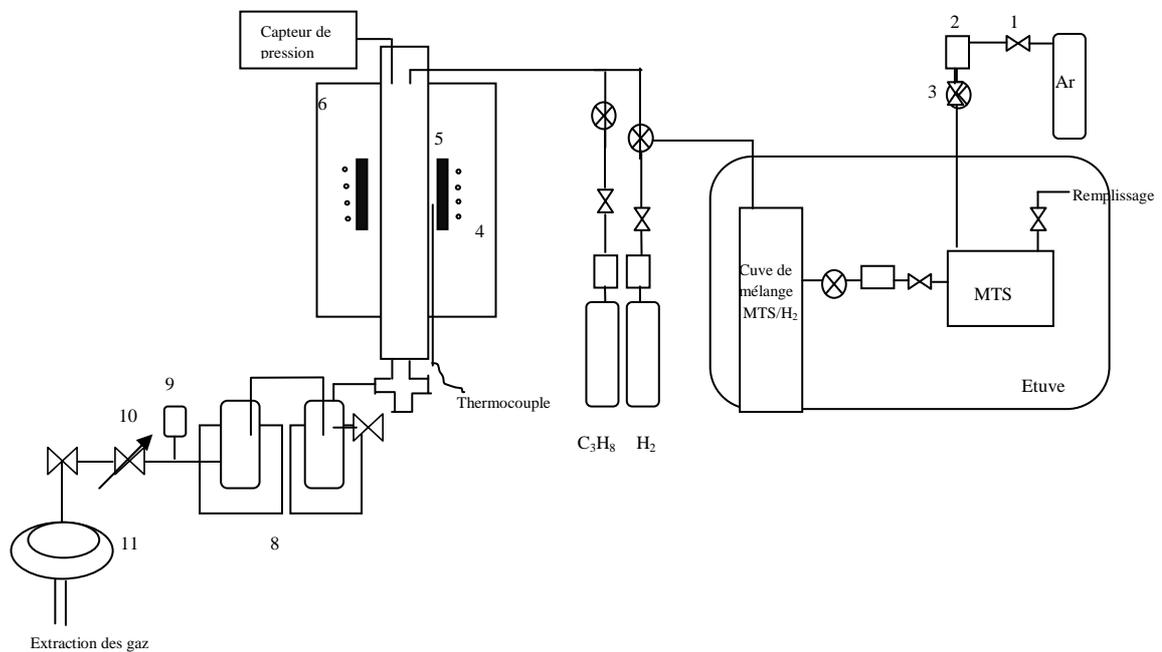


Figure 2 : Schéma du réacteur CVD à interphase PyC

- |                             |   |                                       |
|-----------------------------|---|---------------------------------------|
| 1 : Vanne papillon manuelle | 5 : Sucepteur en graphite               | 9 : Régulateur de pression automatisé |
| 2 : Débitmètre massique     | 6 : Cuve en inox protégeant le réacteur | 10 : Vanne papillon motorisée         |
| 3 : Electrovanne            | 7 : Réacteur                            | 11 : Pompe à vide primaire            |
| 4 : Bobine à induction      | 8 : Pièges cryogéniques                 |                                       |

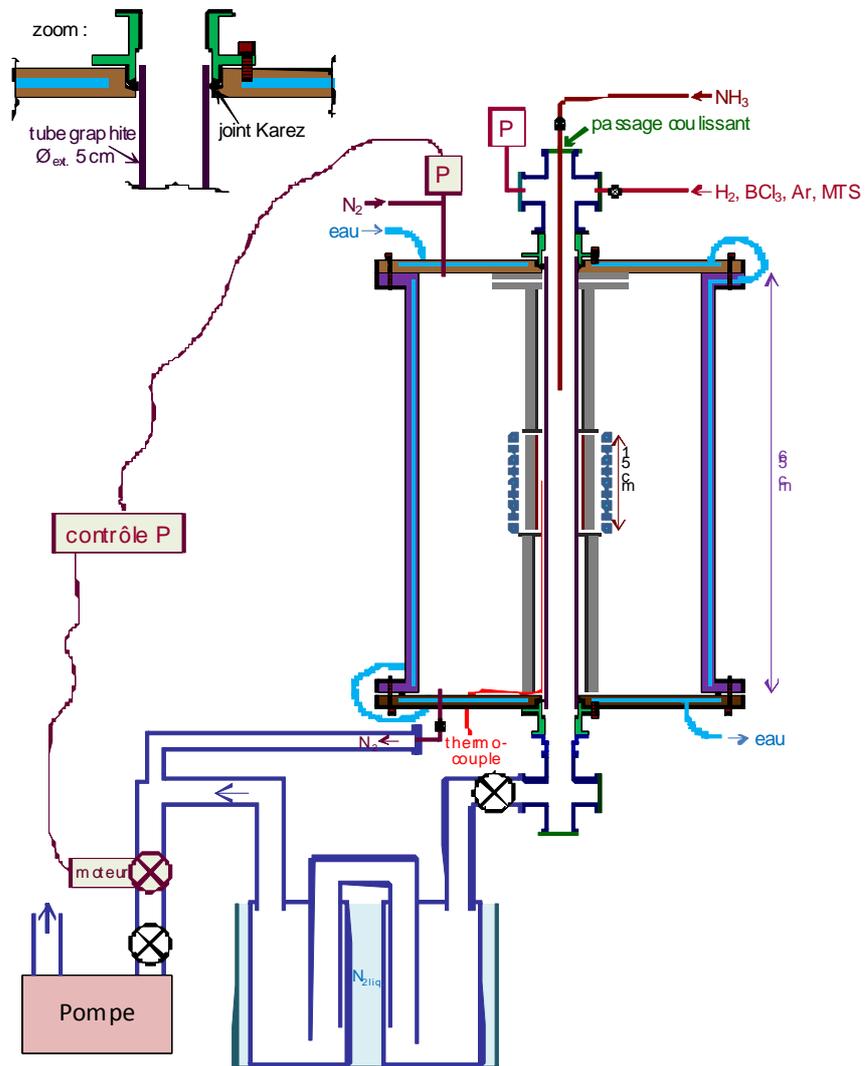
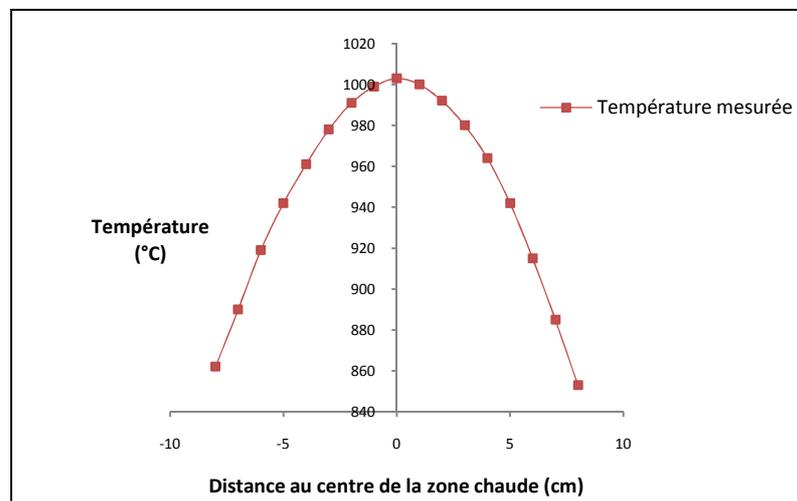


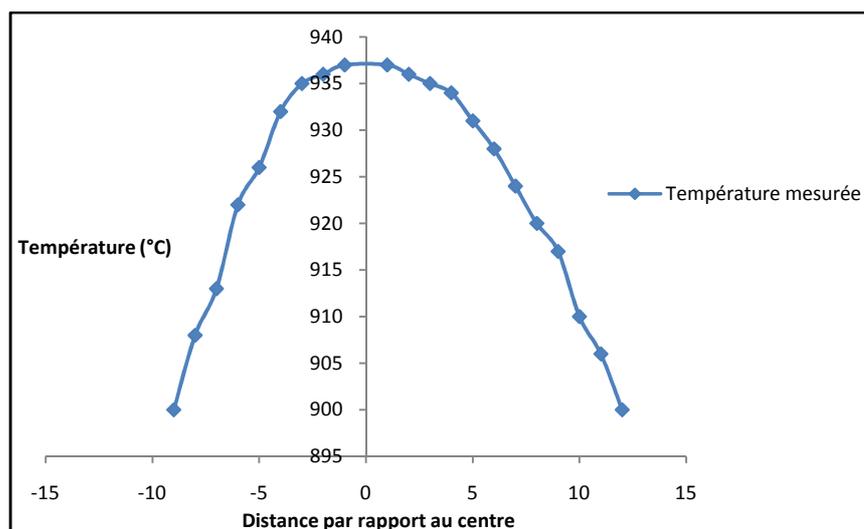
Figure 3: Schéma du réacteur CVD à interphase BN [JACQ 2014]

Les deux réacteurs CVD sont des réacteurs verticaux à parois chaudes. Le réacteur « PyC » est constitué d'un tube en silice vitreuse qui est chauffé dans sa partie centrale par une bobine à induction via un suscepteur en graphite qui convertit l'énergie électromagnétique en chaleur. Le réacteur BN est composé d'un tube en graphite qui sert à la fois de paroi et de suscepteur. Le chauffage par induction permet de contrôler l'homogénéité de la zone de chauffage grâce à la conception de la bobine et allie une bonne précision et un chauffage rapide. Une zone chaude de hauteur limitée dans le réacteur est générée étant donné que la bobine ne couvre pas la totalité du tube. La hauteur de cette zone chaude est estimée à environ 10 cm. Le contrôle de la température s'effectue par le biais d'un thermocouple (type K pour le réacteur « PyC » (en chromel et alumel), utilisable jusqu'à 1200°C et type B (en platine et rhodium) utilisable jusqu'à 1600°C pour le réacteur « BN ») situé près du suscepteur en graphite et d'un régulateur de température (Eurotherm ®). Un générateur électrique (Celes ®) permet d'apporter l'énergie nécessaire au chauffage. Un système de refroidissement du four est assuré par une circulation d'eau en périphérie du réacteur.

Un profil thermique de la zone chaude a été réalisé pour chaque réacteur. Cette opération consiste à introduire un second thermocouple via un passage étanche, à l'endroit du dépôt dans le réacteur et de comparer la température obtenue avec celle du thermocouple situé à côté du suscepteur en graphite. Ce profil thermique permet de bien situer la zone chaude et d'établir la loi correspondante entre la température de consigne (donnée par le thermocouple du suscepteur) et la température réelle (donnée par le thermocouple situé dans le tube). Cette différence provient de la perte d'énergie entre le suscepteur en graphite et le cœur du réacteur où se trouve le substrat (*figure 4*).



(a)



(b)

Figure 4 : Profil thermique du four « BN » (a) et du four « PyC » (b) (réalisé sous  $H_2$ ,  $P = 0,2 \text{ kPa}$ ) pour une température de consigne de  $975^\circ\text{C}$

La longueur de la zone chaude pour le four « BN » est estimée à environ 5 cm contre 8 cm pour le four « PyC ». Pour chaque four, la température mesurée dans la zone chaude est différente de celle de la température de consigne. Des ajustements entre température de consigne et température mesurée sont nécessaires pour obtenir la bonne valeur de la température souhaitée.

Les gaz précurseurs sont introduits en amont du réacteur. Ils sont contrôlés par un système de vannes manuelles et pneumatiques. Leurs débits sont mesurés et contrôlés par des débitmètres-régulateurs massiques (Brooks Instrument®).

L'introduction du MTS qui est liquide dans les conditions standards de température et de pression nécessite un léger chauffage pour qu'il soit sous forme vapeur. Pour cela, la cuve contenant le MTS est disposée dans une étuve ventilée. Le gaz précurseur est introduit dans le réacteur en le mélangeant avec de l'hydrogène qui joue le rôle de gaz vecteur et réducteur. Le mélange des deux gaz se fait dans une cuve en amont du réacteur ou dans les tubes constituant les lignes de gaz.

En aval du réacteur, la pression est régulée à l'aide d'une vanne motorisée, d'un capteur de pression (MKS Instruments®) et d'une pompe primaire à palettes (Adixen®) qui permet de faire le vide jusqu'à  $10^{-3}$  mbar (vide primaire). Les produits n'ayant pas réagi et les sous-produits gazeux de la réaction sont condensés dans des pièges cryogéniques (en acier inoxydable) refroidis à l'azote liquide (température des pièges refroidis  $\ll$  température de condensation des gaz). Ce système de condensation permet de protéger la pompe.

Afin d'assurer l'étanchéité du système, chaque constituant du réacteur est raccordé par des joints Viton®. Cet élastomère permet de résister à la chaleur, à la compression et aux agents chimiques tels que l'huile ou encore à un grand nombre d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Les tubes en inox transportant les gaz sont reliés par des raccords Swagelok®.

Chaque manipulation d'un réacteur CVD doit suivre un protocole rigoureux afin d'éviter l'introduction d'oxygène dans le réacteur ce qui pourrait conduire à la pollution de l'échantillon et à des réactions violentes avec certains gaz lorsqu'ils sont chauffés à haute température. La procédure est la suivante :

- 1) Un test de fuite est réalisé en isolant le four puis le système four + pièges. Pour cela, le réacteur est mis au préalable sous vide et est isolé en fermant la vanne manuelle en sortie de réacteur (test sur système four) et celle en entrée de la pompe du réacteur (test sur four + pièges). Un test de fuite est acceptable pour une remontée maximale de pression de 1 Pa/min.
- 2) La sécurité du générateur électrique est vérifiée en coupant l'arrivée d'eau qui sert à refroidir le réacteur et le générateur électrique.
- 3) Les gaz sont envoyés à froid afin de vérifier la fonctionnalité des débitmètres et vannes ainsi que la régulation de la pression. Au préalable, les pièges sont remplis d'azote liquide.
- 4) La chauffe peut alors commencer et une fois le palier de température atteint, les gaz sont envoyés.
- 5) La fin de la manipulation permet le début d'une descente progressive en température du réacteur.
- 6) Avant d'enlever l'échantillon, les débitmètres des différents gaz sont purgés avec un gaz neutre (l'argon généralement).

Pour assurer la sécurité du four, des systèmes de pression sont mis en place dans la double paroi du réacteur via la présence d'un gaz tampon neutre. Pour le four « PyC », la double paroi est remplie à pression atmosphérique sous  $N_2$  dont la circulation est vérifiée par un système de bullage. Une circulation inverse dans le système de bullage témoigne d'une fissure du tube de silice. Pour le four « BN », la double paroi est remplie d'argon à 100 mbar. Un test de fuite est réalisé et comparé avec celui du four sous vide. S'il n'est pas identique, le tube est endommagé.

Afin de permettre un taux de fuite acceptable, l'échantillon et les pièges sont mis en place la veille de la manipulation. Ainsi, le vide s'effectue durant toute une nuit. Les pièges contenant les gaz condensés sont placés sous sorbonne en fin de manipulation pour une période de réchauffement et de dégazage d'au moins 12h. Un nettoyage de ces pièges est ensuite nécessaire afin de les préserver de la corrosion. Ces étapes s'effectuent en portant un masque à gaz.

## 2) Choix du composite modèle : minicomposites

### 2-1) Définition du minicomposite

L'architecture des composites élaborés lors de cette thèse est celle du minicomposite. Il s'agit d'un composite à renfort unidirectionnel qui contient une mèche de fibres infiltrée par l'interphase et la matrice (figure 5).

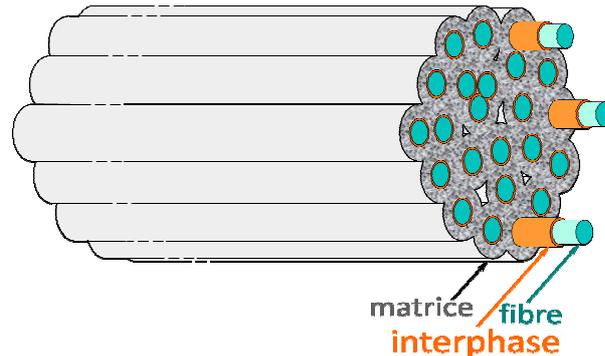


Figure 5 : Schéma du minicomposite, seules quelques fibres sont représentées [JACQ 2000]

**L'élaboration du minicomposite s'avère raisonnable en termes de coût et de temps et contient l'élément de base du composite :** le fil (dans le cas des Hi-Nicalon S, le fil est constitué de 500 fibres). Ainsi, le minicomposite est utilisé pour la compréhension et la modélisation du comportement mécanique du composite réel [MORS 1999], [JACQ 2000], [MART 2000], [ALMA 2015].

Même si le minicomposite tient compte de la porosité résiduelle intra-fil ex-CVI et de l'effet statistique de la rupture des fibres présentes dans les composites, les résultats obtenus avec ce type d'architecture ne peuvent être directement transposés à l'échelle du composite réel. En effet, le minicomposite présente en général un taux de porosité plus faible puisque la porosité inter-fil est inexistante. De plus l'architecture 1D du minicomposite reste différente de celle d'une préforme tissée.

Au cours de cette thèse, **deux types de minicomposites vont être élaborés : des minicomposites à interphase PyC et à interphase BN.**

Des fils HNS vont être disposés dans les réacteurs CVD et vont recevoir l'interphase PyC ou BN avant d'être densifiés par la matrice SiC.

## 2-2) Dispositions des minicomposites dans le réacteur

L'élaboration des minicomposites nécessite une attention particulière car les fils ne doivent pas être trop foisonnés (ce qui introduit une porosité trop élevée) ni trop serrés (pour permettre l'infiltration au cœur de l'échantillon). De plus, les fils doivent être assez tendus pour obtenir des composites rectilignes afin d'obtenir des caractérisations mécaniques fiables. Pour cela, différents procédés de mise en place ont été testés.

Les procédés ont été étudiés en élaborant des minicomposites dont les conditions de dépôt de la matrice SiC sont les suivantes (*tableau I*) (conditions expérimentales inspirées des travaux de Etchart-Salas qui a travaillé sur les minicomposites avec les fibres de deuxième génération Hi-Nicalon) :

Tableau I : Conditions expérimentales pour l'élaboration de la matrice SiC

	Durée (min)	T° dépôt (°C)	$\alpha$
Matrice SiC	240	975	3

Dans ces conditions, le rapport  $\alpha = \frac{QH_2}{Q_{MTS}}$  est égal à 3, ce qui est un bon compromis pour éviter la présence de silicium libre (phase riche en hydrogène) et de carbone libre (phase riche en MTS).

Une technique utilisée pour élaborer les minicomposites est de disposer des mèches de fibres HNS sur des cadres en SiC. Ce dispositif avait déjà été employé au cours des travaux de Etchart-Salas [ETCH 2000]. Les fils sont tendus et fixés sur le cadre par le biais de scotch carbone (*figure 6*). Ils sont légèrement piqués à la pince (permet de séparer les fibres) pour permettre une infiltration homogène. Les fils sont ensuite définitivement fixés par de la colle carbone.

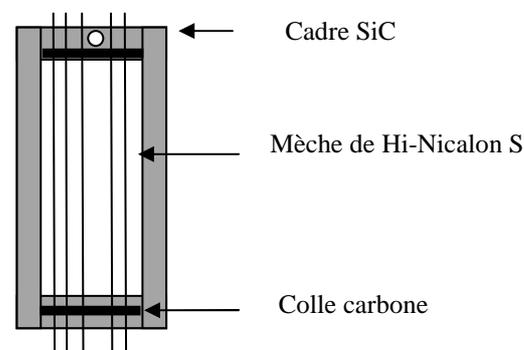


Figure 6 : Disposition des fibres sur un cadre en SiC

Le cadre est de la même nature que la fibre afin d'avoir les mêmes coefficients de dilatation. Avec ce système, il est possible de disposer 10 mèches de fibres sur un cadre. Cependant, il nécessite un certain savoir-faire pour obtenir une infiltration homogène.

Au cours de ses travaux, Etchart-Salas [ETCH 2010] a développé une technique pour réduire la porosité intra-fibre de ces fils. Il a confiné (ou guipé) ces mèches disposées sur le cadre avec du fil de molybdène de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre qui reste inerte chimiquement lors de l'étape de CVD. Le guipage doit permettre une réduction de la distance inter-fibres sans pour autant gêner l'infiltration à cœur du fil. Cela nécessite une maîtrise dans l'étape de guipage.

Pour valider cette méthode, des minicomposites à interphase PyC et matrice SiC ont été élaborés (les conditions d'élaboration seront précisées par la suite) avec et sans guipage. Afin de déterminer les fractions volumiques de fibres  $V_f$  et de matrice  $V_m$ , les minicomposites ont été pesés avec :

$$V_f = \frac{\frac{m_f}{\rho_f}}{\frac{m_m}{\rho_m} + \frac{m_f}{\rho_f}} \times 100 \quad V_m = \frac{\frac{m_m}{\rho_m}}{\frac{m_m}{\rho_m} + \frac{m_f}{\rho_f}} \times 100 \quad (1)$$

Avec  $m_m, m_f$  : masses de la matrice et des fibres

$\rho_m, \rho_f$  : masses volumiques de la matrice et des fibres

La fraction volumique de porosité est déterminée par analyse d'images (selon le protocole mis en place par Etchart-Salas). Pour cela, un minicomposite est enrobé et divisé en 8 tronçons. Les sections transverses obtenues sont polies puis observées au microscope optique. Les images sont ensuite traitées via le logiciel *ImageJ* et la porosité peut être estimée. La porosité du minicomposite est alors déterminée par la moyenne des porosités des sections polies. Les données expérimentales sont regroupées dans le tableau II.

Tableau II : Valeurs des fractions volumiques des fibres, matrice et porosité de minicomposites

	$V_f$ (%)	$V_m$ (%)	$V_p$ (%)
<b>Moyenne des non guipés</b>	31+/-3,3	42+/-3,1	26,8+/-8,6
<b>Moyenne des guipés</b>	35+/-2,3	38+/-2,3	27,1+/-5,8

Les résultats montrent que le guipage ne permet pas de diminuer de manière importante la porosité car les fractions volumiques de porosité sont presque identiques. Des sections polies transverses de chaque type de ces minicomposites ont été observées (*figure 7*).

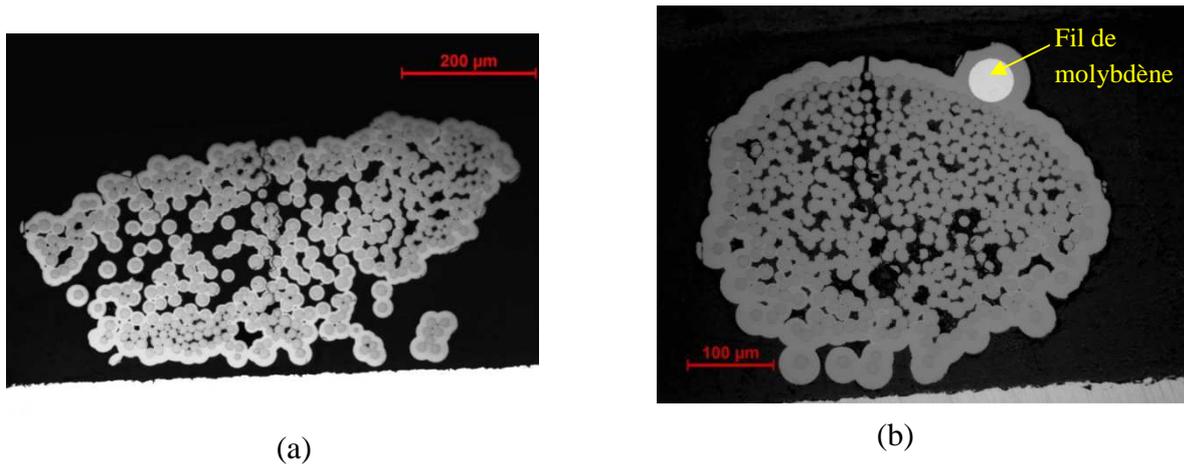


Figure 7 : Images de sections polies transverses de minicomposites non guipés (a) et guipés (b) obtenus au microscope optique

La figure 7 montre que l'infiltration à cœur pour les minicomposites guipés semble plus difficile que pour les minicomposites non guipés (moins serré donc plus de densification) avec des fibres de dernière génération Hi-Nicalon S. Le guipage est donc abandonné.

*N.B.* : Les fibres Hi-Nicalon S sont plus rigides que les fibres de première et deuxième génération (module de Young plus élevée). L'infiltration à cœur semble plus difficile qu'avec les fibres Nicalon et Hi-Nicalon.

D'autres procédés ont été imaginés et mis en œuvre pour tendre au mieux les fibres (figure 8).

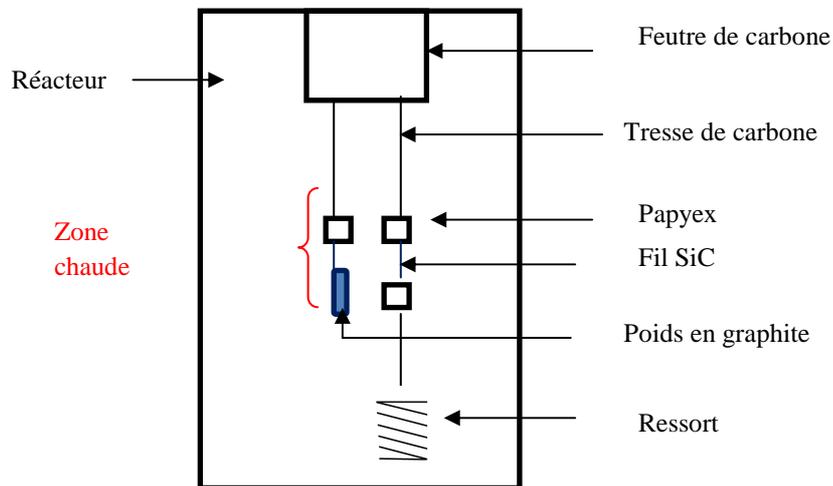


Figure 8 : Schéma de la mise en place des mèches dans le réacteur

Comme le montre la figure 8, les mèches ne sont plus collées sur un cadre mais prises entre un morceau de Papyex ® (feuille souple de graphite) et un barreau de graphite ou un ressort accroché en bas du réacteur. Les minicomposites ainsi élaborés ont été pesés et analysés comme précédemment (tableau III). Les fractions volumiques sont similaires pour les deux types de procédés.

Tableau III : Valeurs des fractions volumiques des fibres, matrice et porosité des minicomposites avec tension par poids

$V_f$ (%)	$V_m$ (%)	$V_p$ (%)
50+/-4,0	28+/-5,7	22+/-2,2

*N.B.* : Les minicomposites élaborés en tension par ressort présente à peu près les mêmes fractions volumiques.

Ce dispositif permet de diminuer légèrement la porosité mais entraine aussi la diminution de la fraction volumique de la matrice. En effet, les fibres sont bien tendues (pas de foisonnements observables) mais en contrepartie, l'accès entre les fibres pour l'infiltration de matrice est plus difficile. L'homogénéité au cœur est encore moins marquée qu'avec la méthode précédente (*figure 9*).

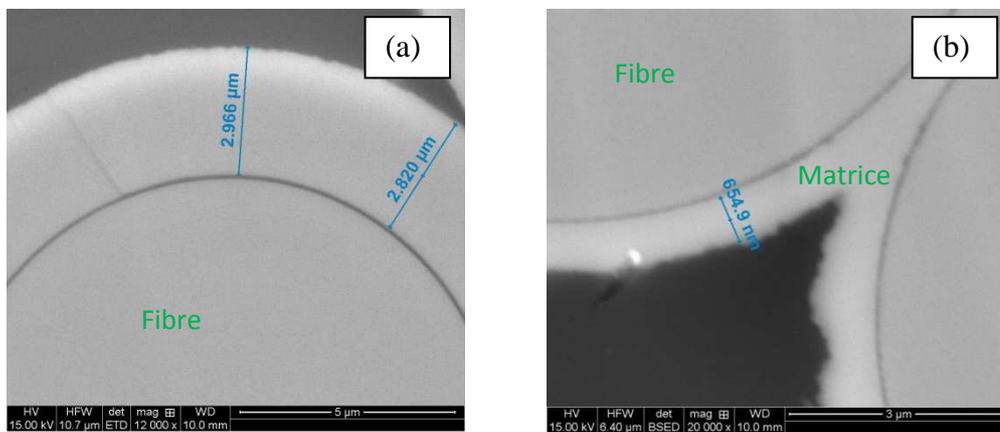


Figure 9: *Images MEB de minicomposites en sections transverses pris à cœur élaborés avec la méthode des cadres (a) et du poids en graphite (b)*

Ces premières campagnes d'essais d'élaboration ont permis de comparer deux choix de disposition des fibres dans le réacteur :

(a) mise en place des mèches sur un cadre en graphite. Les fibres des minicomposites formés sont légèrement foisonnées et la mise en place nécessite une certaine maîtrise.

(b) mise en place de mèches avec des poids en graphite et ressorts fixés en bas du réacteur permettant d'obtenir des minicomposites extrêmement rectilignes et peu foisonnés.

Le premier choix permet d'élaborer en une opération 10 minicomposites (5 de chaque côté du cadre) contre seulement 8 avec la deuxième voie. De plus, cette dernière voie ne permet pas une bonne infiltration à cœur. Par conséquent, **le processus retenu pour l'élaboration des minicomposites est celle de disposer les mèches sur un cadre en SiC.**

Le temps de dépôt de la matrice SiC a été augmenté d'une heure (5 heures de dépôts) pour se rapprocher des valeurs de  $V_m$  de 60% ( $V_f = 40\%$ ).

Dans cette configuration, les minicomposites sont majoritairement circulaires (figure 10-a) mais peuvent être de forme légèrement aplatie (figure 10-b). Leurs formes n'impactent pas les caractérisations, le plus important est qu'ils soient droits et suffisamment infiltrés à cœur.

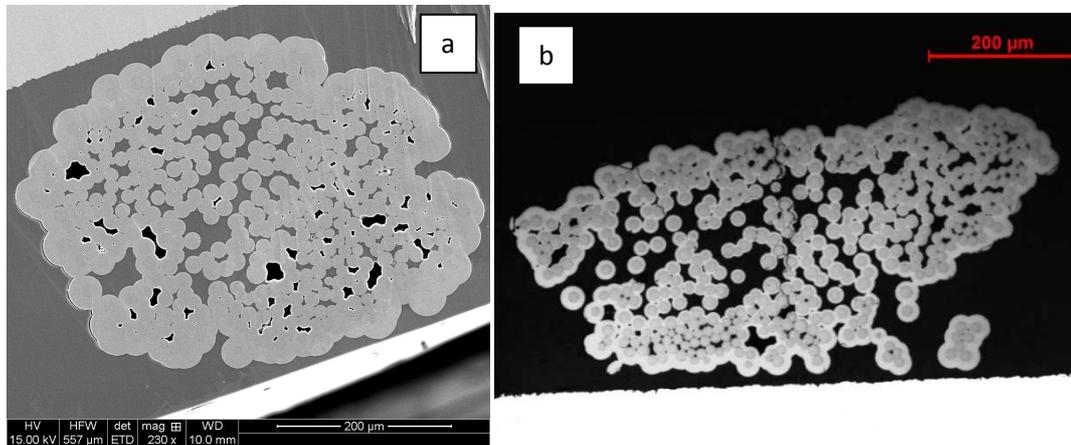


Figure 10 : Clichés MEB (a) et MO (microscope optique) (b) de minicomposites

La présence de seal-coat correspondant à un dépôt de SiC plus épais en surface semble inévitable ; cela est dû à la fermeture des porosités ouvertes en périphérie du minicomposite (figure 11).

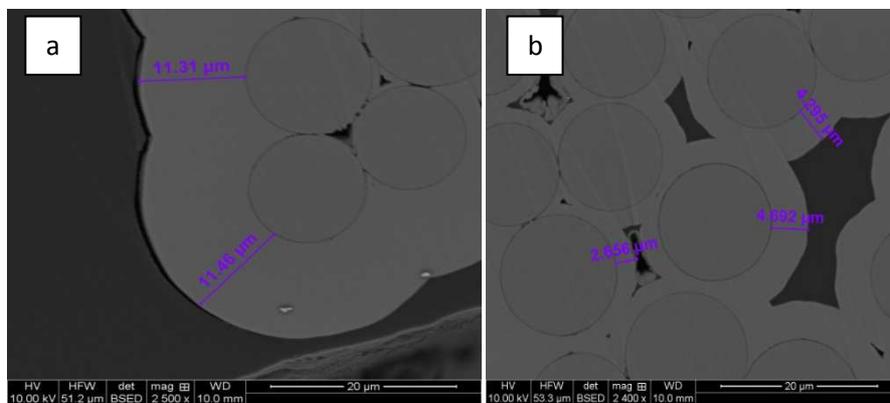


Figure 11 : Cliché MEB de minicomposite pris en surface (a) et à cœur (b)

L'épaisseur de dépôt de SiC en surface du minicomposite semble entre 3 et 5 fois supérieure à celle du dépôt à cœur du minicomposite.

### 3) Moyens et méthodes de caractérisations des matériaux

Les minicomposites doivent être caractérisés afin de pouvoir quantifier notamment la liaison interfaciale fibre-matrice. Ces caractérisations sont mécaniques, morphologiques et physico-chimiques. De plus, les fibres font aussi l'objet de caractérisations afin de sonder la modification apportée par les traitements.

Ces caractérisations ont pu se faire au sein du LCTS, mais les techniques telles que la spectroscopie des électrons Auger ou la spectroscopie XPS ont fait l'objet d'une collaboration avec PLACAMAT (plateforme de service pour la caractérisation physico-chimique des matériaux).

#### ***3-1) Caractérisation morphologique***

L'observation d'un échantillon renseigne sur sa morphologie, sa structure et est indispensable à la compréhension des différents comportements du matériau. L'œil humain ne peut que détecter les photons émis lors de l'interaction de la lumière avec le matériau. La microscopie électronique utilise des électrons comme source d'émission et analyse les rayonnements issus (électrons secondaires, rétrodiffusés, électrons Auger, rayon X, faisceau transmis et diffracté). Cette analyse apporte des renseignements sur la constitution de l'échantillon.

##### 3-1-1) MEB : Microscope Electronique à Balayage

Le MEB ou Microscope Electronique à Balayage utilisé au LCTS (MEB Quanta 400 F®) dispose de deux détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés et utilise la spectroscopie des rayons X par sélections d'énergie (EDS). Ainsi, il donne des renseignements sur la morphologie (électrons secondaires), sur le contraste chimique (électrons rétrodiffusés) et permet une analyse chimique avec la sonde EDS.

Cette caractérisation sera utile pour apprécier les traitements apportés aux fibres (homogénéité, changement de texture...) mais également pour observer les faciès de rupture des minicomposites.

La qualité des images dépend de la préparation de l'échantillon. Ceux-ci doivent être conducteurs d'électricité afin d'évacuer les électrons. Pour cela, il est possible de les métalliser en les recouvrant d'or (mais peu empêcher la détection de petits détails) ou de les fixer sur le porte-échantillon avec du scotch aluminium.

##### 3-1-2) MET : Microscope Electronique en Transmission

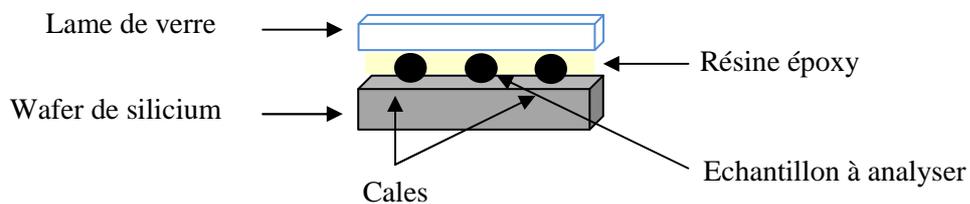
Afin d'observer des détails, le MET (Microscope Electronique en Transmission, MET conventionnel CM30ST Philips® employé au LCTS) a été utilisé (résolution meilleure que le dixième de nanomètre).

L'exploitation des clichés en fond clair, fond noir, haute résolution et de diffraction permet d'apporter des informations sur l'organisation des plans atomiques à l'interface et aussi dans l'interphase. De plus, cela va permettre de savoir où se situent les décohésions interfaciales pour les relier aux forces de liaisons interfaciales. La technique du MET va être aussi appréciée pour connaître avec précision l'extrême surface des fibres.

L'enregistrement des images se fait par le biais de négatifs photographiques. Ils présentent une très bonne résolution mais doivent être développés chimiquement dans une salle noire. Les négatifs sont ensuite scannés pour être traités sur ordinateur (*Digital Micrograph, Photoshop*).

Pour obtenir les images, il est nécessaire d'introduire un échantillon qui soit assez fin (épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres) pour laisser passer les faisceaux transmis. Sa préparation est un paramètre clef et nécessite plusieurs étapes : mise en forme de l'échantillon, découpage, polissage manuel et polissage ionique (*Ion Slicer*). C'est cette dernière étape qui permet d'obtenir un échantillon d'épaisseur de quelques dizaines de nanomètres.

L'échantillon doit se présenter sous forme de lame pour être introduit dans le MET et présenter des dimensions précises avant d'être poli par amincisseur ionique (*figure 12*).



Dimensions de l'échantillon avant introduction dans l'Ion Slicer :  $2,8 \times 0,7 \times 1 \text{ mm}^3$

Figure 12 : Schéma de préparation de l'échantillon au MET

Le wafer de silicium participe à la tenue de l'échantillon. L'échantillon est introduit au-dessus de cette plaque de wafer de silicium et est maintenu par de la résine époxy. Si la taille de l'échantillon ne prend pas toute la largeur de la plaque de wafer de silicium (carré de 1 cm) comme c'est le cas pour les minicomposites (diamètre de l'ordre du millimètre), celui-ci doit être placé bien au centre. Pour cela, il est préférable de disposer de chaque côté de l'échantillon à observer des cales qui sont dans ce cas d'autres minicomposites. La superposition d'une lame de verre permet de limiter l'échauffement de la résine causé par le bombardement ionique au cours de l'amincissement ionique.

Pour obtenir la forme et les dimensions souhaitées, le minicomposite et les cales baignés dans la résine sont pris entre le wafer de silicium et la plaque de verre. La résine réticule pendant 30 min à 100°C. Ce sandwich est ensuite découpé à la scie à fil suivant les dimensions requises de longueurs et de largeur. Les différents morceaux sont polis mécaniquement (*Minimet 1000 Buehler*) avec des disques de grains différents pour que l'échantillon

parvienne à une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ . La lame est ensuite introduite dans l'amincisseur ionique. Un faisceau d'ions d'argon (gaz inerte) accéléré par une tension de 1,5 à 5 kV vient bombarder l'échantillon avec des angles d'incidences différents : 0,5° durant 30 min (permet d'amincir lentement l'échantillon et de vérifier si la zone d'observation est bien centrée) et puis 2°. Une caméra CCD permet de suivre l'évolution de l'amincissement. Cette étape de préparation nécessite de la patience et une certaine rigueur tout au long du processus qui prend un jour et demi.

### ***3-2) Analyses physico-chimique***

Les analyses physico-chimiques permettent de connaître la nature des éléments chimiques ainsi que les liaisons chimiques présents dans l'échantillon. La spectrométrie photoélectronique X (XPS) et la spectroscopie des électrons Auger (AES), techniques non destructives ont été utilisées au cours de cette thèse. Ces analyses ont été effectuées au PLACAMAT.

#### **3-2-1) Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)**

L'XPS est une méthode qualitative et semi-quantitative. Cette technique donne des informations concernant la nature des éléments chimiques à l'extrême surface de l'échantillon (3-5 nm) mais aussi les liaisons chimiques.

Le faisceau latéral de l'XPS a une résolution de 150  $\mu\text{m}$ . Cette taille est supérieure au diamètre d'une fibre (12  $\mu\text{m}$ ), ainsi une mesure de la surface de fibres constitue une moyenne.

La préparation de l'échantillon est moins fastidieuse que pour le MET. L'échantillon est simplement fixé sur un porte-échantillon. Il doit être le plus possible lisse pour éviter tout phénomène d'ombrage qui viendrait impacter les mesures.

#### **3-2-2) Spectrométrie des électrons Auger (AES)**

Couplée à un décapage simultané avec des ions  $\text{Ar}^+$ , la technique AES permet de suivre le profil de composition chimique de l'échantillon sur une profondeur d'une centaine de nanomètres depuis la surface. La résolution latérale du faisceau du spectre Auger est de 30 nm, ainsi plusieurs mesures sont nécessaires pour avoir une moyenne représentative de la surface de l'échantillon.

La préparation de l'échantillon est similaire à celle de l'XPS.

Les caractérisations physico-chimiques permettent de renseigner sur la nature de l'échantillon et de quantifier les éléments chimiques. L'AES et l'XPS sont deux caractérisations complémentaires : la première permet d'établir un profil de composition chimique (s'il y a

décapage), la deuxième renseigne sur la nature des liaisons chimiques à l'extrême surface de l'échantillon. Ainsi, l'AES permettra au cours de cette thèse d'apprécier l'épaisseur et la composition de la couche de surface des fibres traitées et la transition de l'interface interphase/fibre alors que l'XPS est utile pour déterminer avec précision la modification chimique apportée aux fibres.

### 3-3) *Caractérisation mécanique*

Les caractérisations mécaniques sont nécessaires pour connaître la tenue du matériau élaboré. Au cours de cette thèse, deux techniques de caractérisations vont être employées : des tractions à l'échelle de la fibre et du fil (minicomposite). La traction monofilamentaire permet de renseigner sur l'état des fibres (perte ou gain de sa résistance), la traction sur minicomposite informe sur la pertinence des traitements apportés aux fibres pour améliorer les performances du composite.

#### 3-3-1) Traction monofilamentaire

La traction monofilamentaire permet de savoir si le traitement détériore les fibres. Pour cela, la contrainte à la rupture est calculée à partir de la mesure de la force à rupture et du diamètre des fibres.

Afin de dégager une valeur moyenne de contrainte à la rupture, une trentaine d'échantillons d'un même lot de fibres est analysée. L'analyse des résultats est effectuée via la statistique de Weibull qui modélise l'état du matériau par une variable aléatoire dépendant de la contrainte. Ce modèle permet de rendre compte de l'influence de la dispersion de défauts (c'est-à-dire de l'homogénéité du lot) au sein de l'échantillon par le paramètre  $m$ , module de Weibull.

Ce paramètre est déterminé à partir de la loi statistique de Weibull [WEIB 1951], loi de probabilité de rupture pour une contrainte donnée :

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left[-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (4)$$

avec :  $P(\sigma)$  : probabilité qu'une fibre casse à la contrainte  $\sigma$ .

$\sigma_0$  = facteur d'échelle (MPa)

$V_0$  : volume de référence ( $1 \text{ mm}^3$ )

$V$  : volume testé  $V = \frac{\pi d^2 L_0}{4}$  avec  $L_0$  longueur de jauge (mm) et  $d$  le diamètre de la fibre (mm)

$m$  : module de Weibull

En linéarisant la fonction de Weibull, la relation suivante est obtenue :

$$\text{LnLn}\left(\frac{1}{1-P(\sigma_i)}\right) = m \text{Ln } \sigma_i + \text{Cst} \quad (5)$$

avec :  $P(\sigma_i) = \frac{i-0.5}{N}$  (probabilité empirique pour qu'une fibre casse à  $\sigma_i$ )  
 $i$  : rang des  $\sigma_i$  classées par ordre croissant  
 $N$  : nombre de fibres dans le lot

En traçant la relation (5), il est possible d'estimer le coefficient  $m$ . Lorsque la valeur de  $m$  est faible, la répartition des défauts est très hétérogène et les valeurs de contraintes sont dispersées. A l'inverse, lorsque la valeur de  $m$  est élevée, les défauts sont de même tailles et les valeurs de contraintes s'en trouvent moins dispersées.

Une contrainte à la rupture est donnée par la relation suivante :  $\sigma_i = \frac{F}{S}$   
 $F$  est la force à rupture en N et  $S$  la section transverse en  $\text{mm}^2$  d'une fibre.

Pour mesurer la force, une table de traction est utilisée. Elle comprend un capteur de type piézo-électrique et deux mors dont un mobile (*figure 13*).

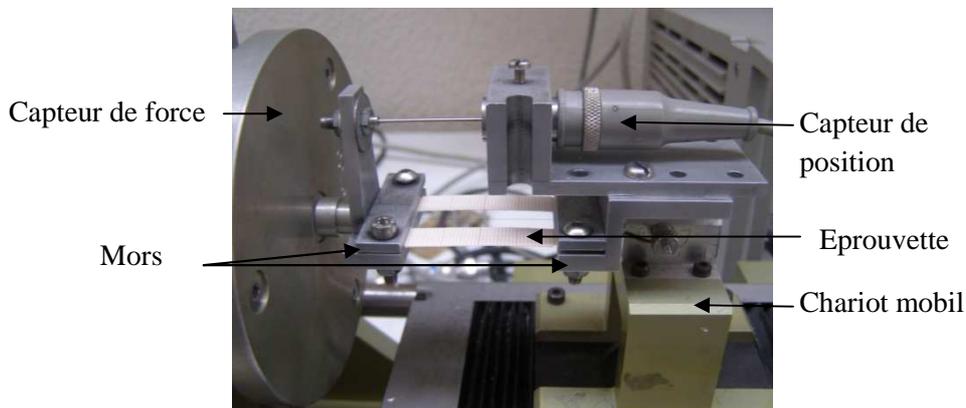


Figure 13: Photographie de l'installation de mesure de la traction monofilamentaire

Le déplacement du mors est assuré par un moteur pas à pas. L'éprouvette fixée entre les deux mors est constituée d'un cadre en papier où se trouve en son centre la fibre bien tendue et alignée. Pour réaliser l'essai de traction uniquement sur la fibre, le cadre de papier est coupé sur les cotés. Deux capteurs permettent de mesurer et d'enregistrer la force et l'allongement de la fibre.

Pour déterminer la section, il est nécessaire de connaître le diamètre  $d$  de la fibre. Celui-ci est mesuré par interférométrie laser [PERR 1974]. Son principe repose sur la diffraction de Fraunhofer :

$$d = \frac{2D\lambda}{i} \quad (6)$$

avec :  $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident du laser hélium-néon ( $\lambda=632,8 \text{ nm}$ )  
 $i$  : interfrange  
 $D$  : distance entre l'interfrange et la fibre

Une loi de correction est nécessaire pour disposer du vrai diamètre des fibres. En effet, Gagnaire [GAGN 1986] a montré une différence de diamètre obtenu par analyse image et par la méthode de Fraunhofer. La théorie électromagnétique permet de retrouver la vraie valeur du diamètre de fibres :

$$d_v = \frac{d-0.22}{1,0365} \quad (7)$$

Ainsi, connaissant le diamètre de la fibre, il est possible de déterminer la section, et au final la contrainte à la rupture.

Il est aussi possible de mesurer la déformation et ainsi le module de Young des fibres à partir de la mesure du déplacement des mors après avoir déterminé la complaisance de la machine (allongement du système pendant l'essai) à l'aide d'essais avec des fibres de différentes longueurs de jauge.

### 3-3-2) Traction sur minicomposite

Les essais de traction sur minicomposite vont donner les valeurs de la contrainte (à partir de la section du minicomposite) en fonction de la déformation (déplacement). Différentes propriétés mécaniques du matériau peuvent être déterminées à partir de l'allure des courbes. Ces données seront utilisées pour quantifier les propriétés interfaciales grâce au modèle développé par Coradi [CORA 2014].

#### 3-3-2-1) *Descriptif du protocole*

Une machine de traction électromécanique MTS Synergie 200 est utilisée pour déterminer les caractéristiques mécaniques des minicomposites. La force est mesurée par un capteur de force d'une capacité de 500 N ( $\pm 0,1$ ), le déplacement est mesuré par deux capteurs inductifs (permet de vérifier l'alignement du système) avec une précision de 0,1  $\mu\text{m}$ . Un moteur permet de déplacer la traverse avec une vitesse choisie de 0,5 mm/min. Les minicomposites sont insérés dans deux talons cylindriques et fixés avec de la colle structurale (3M, 9353 A/B). La longueur de jauge est fixée à 25 mm. Fixés dans les talons, les minicomposites sont placés sur la machine de traction par le biais de deux mors (*figure 14*).

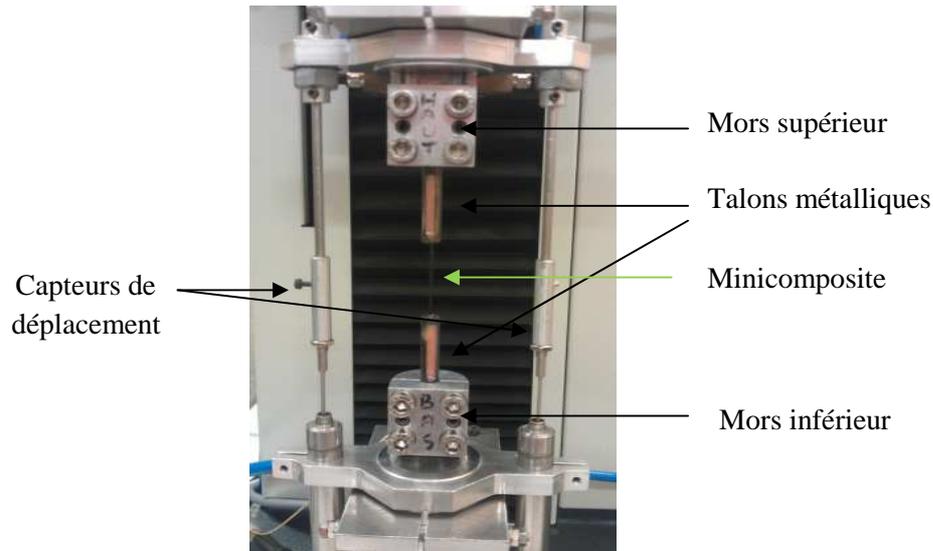


Figure 14 : Machine de traction pour minicomposites

Des essais de tractions avec enregistrement de l'émission acoustique EA sont aussi réalisés. En effet, les mécanismes d'endommagement s'accompagnent de libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires qui se propagent dans le matériau. Leur détection, communément appelée EA, permet de suivre en temps réel le développement de l'endommagement du matériau. Un capteur piézoélectrique placé sur le mors inférieur de l'appareil de traction permet de transformer les vibrations en signaux électriques. Le signal est amplifié (amplificateur de 40 dB) puis numérisé par un logiciel d'acquisition (logiciel Mistras) (figure 15).

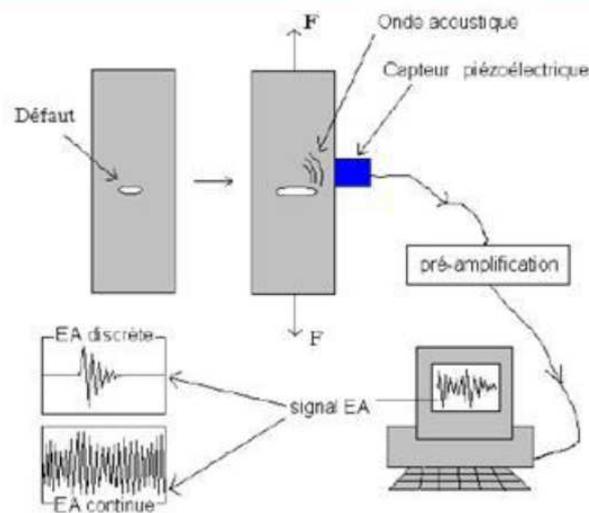


Figure 15 : Schéma du dispositif expérimental pour l'enregistrement de l'EA

Cette caractérisation permet d'identifier la limite élastique et donne la cinétique de fissuration matricielle du composite car le nombre de coups est proportionnel à ce paramètre.

Les données issues des tractions permettent de suivre l'évolution de la force  $F$  en fonction du déplacement. Pour déterminer l'évolution de la contrainte  $\sigma = \frac{F}{S}$  (MPa) en fonction de l'élongation  $\varepsilon$ , il est nécessaire d'estimer la section  $S$  du minicomposite. Celle-ci est donnée par la formule suivante :

$$S = N_f \pi r^2 \cdot \left( 1 + \frac{V_m}{V_f} \right) \quad (8)$$

Avec :  $N_f$  : nombre de fibres théoriques dans un fil Hi-Nicalon  $S = 500$

$r$  : rayon d'une fibre

$V_m, V_f$  : fraction volumique de la matrice et de la fibre ( $V_m + V_f = 1$ )

Les fractions volumiques de la matrice et de la fibre sont déterminées par pesée comme expliqué précédemment. Cette formule de section ne tient pas compte de la porosité.

L'élongation est obtenue à partir des déformations mesurées :

$$\varepsilon = \frac{L}{L_0} \cdot 100 \quad (9)$$

$$L = M_0 C_a - C_s \cdot F$$

Avec :  $M_0 C_a$  : moyenne des déplacements mesurés par les deux capteurs (mm).

$C_s$  : complaisance de la machine (mm/N)

$F$  : force mesurée (N)

$L_0$  : longueur de jauge (mm) = 25 mm

$L$  : déplacement réel mesuré (mm)

### 3-3-2-2) Interprétation des données

Les essais de tractions mettent en évidence les différentes étapes d'endommagement du composite (figure 16).

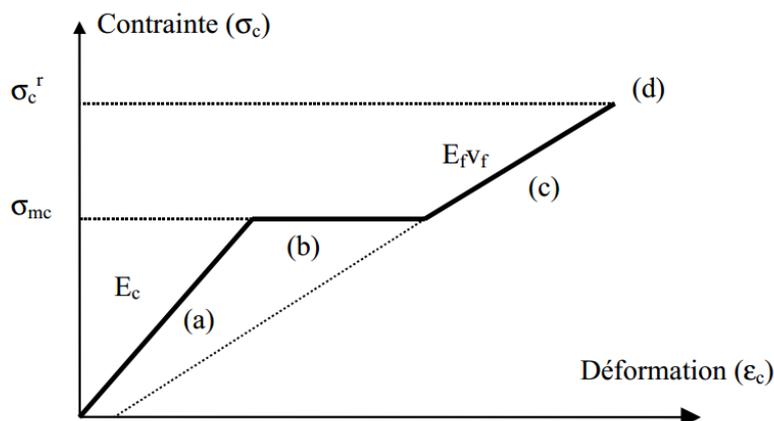


Figure 16: Courbe théorique d'un composite 1D en traction [AVES 1971]

La courbe fait apparaître quatre domaines :

- (a) : domaine élastique
- (b) : fissuration matricielle et décohésion interfaciale
- (c) : chargement élastique des fibres
- (d) : rupture ultime

*N.B.* : Les composites à matrice céramique sont dits inverses : l'allongement à rupture de la matrice est inférieure à celle des fibres ( $\varepsilon_m^r < \varepsilon_f^r$ ). La dégradation du composite s'amorce donc avec la fissuration matricielle.

(a) *Domaine élastique* :

Aucun endommagement n'est présent dans cette zone linéaire. Le chargement n'entraîne pas la croissance de défauts dans la fibre ou la matrice. Les allongements des fibres et de la matrice sont les mêmes et la contrainte subie par le composite suit la loi de mélanges :

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \quad (10)$$

$$\text{et } E_c = E_f V_f + E_m V_m$$

Avec :  $V_f$  et  $V_m$  les fractions volumiques de la fibre et de la matrice.

$E_f$ ,  $E_m$  et  $E_c$  les modules longitudinaux de la fibre, de la matrice et du composite.

$\sigma_f$ ,  $\sigma_m$  et  $\sigma_c$  les contraintes de la fibre, de la matrice et du composite.

(b) *Fissuration matricielle* :

Dans cette partie non linéaire, la matrice commence à se multifissurer avec l'apparition de fissures perpendiculaires à la direction de chargement. Cet état engendre la diminution du module du composite et l'interphase autorise la décohésion interfaciale. Le premier endommagement correspond à un niveau de contrainte définie par :

$$\sigma_c = \sigma_f^* V_f + \sigma_m^r V_m \quad (11)$$

avec  $\sigma_f^*$  : contrainte supportée par les fibres au moment de la rupture de la matrice

$\sigma_m^r$  : contrainte à la rupture de la matrice

(c) *Chargement des fibres* :

Lorsque la multi-fissuration de la matrice est complète, la charge est supportée essentiellement par les fibres. La contrainte appliquée au composite est donnée par :

$$\sigma_c = \sigma_f V_f = \varepsilon_c E_f V_f \quad (12)$$

Avec  $\varepsilon_c$  l'allongement du composite

*(d) Rupture des fibres :*

La rupture du matériau intervient quand les fibres atteignent leur contrainte à rupture  $\sigma_f^r$ . La rupture ne se produit pas simultanément sur toutes les fibres ce qui se traduit par une légère inflexion de la courbe avant rupture. Chaque rupture dépend de la présence de défauts microstructuraux qui ont une distribution spatiale aléatoire. Ainsi, la contrainte de rupture des fibres est décrite par une loi statistique de Weibull :

$$\alpha = p(\sigma_f \leq \sigma_f^*) = 1 - e^{-\left[\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_{0f}}\right)^{m_f}\right]} \quad (13)$$

avec  $m_f$  et  $\sigma_{0f}$  des paramètres de statistiques de Weibull,  $\sigma_f$  la contrainte à la rupture au rang  $\alpha$ ,  $V$  le volume représentatif de l'échantillon et  $V_0$  le volume élémentaire de référence [AVES 1971], [LISS 1996].

La rupture du composite se produit lorsque qu'une fraction critique  $\alpha_c$  de fibres a rompu. Les autres fibres survivantes ne peuvent alors plus supporter la charge.

La rupture des fibres peut se produire au droit de la fissure matricielle ou entre deux fissures matricielles dans le bloc de matrice. Ce dernier cas implique l'extraction de la matrice des fibres rompues et l'allongement avec friction des fibres intactes. Ce mécanisme consomme beaucoup d'énergie ce qui permet d'accroître la ténacité du matériau.

Ainsi, avec les courbes de traction monotones, il est possible de déterminer le module longitudinal du matériau (dans la partie linéaire), la limite élastique et la déformation longitudinale et contrainte à rupture.

Au cours de cette thèse, des cycles charge-décharge ont été réalisés sur minicomposites. Le matériau subit plusieurs charges et décharges en contrainte avant sa contrainte à rupture. Ces cycles mettent en évidence une diminution progressive du module de Young ainsi que l'apparition de boucles d'hystérésis et de déformations résiduelles (*figure 17*). Ces phénomènes sont attribués à la présence de frottements entre la fibre et la matrice et à la refermeture progressive des fissures au cours de la décharge. Plus les boucles d'hystérésis sont larges et les déformations résiduelles importantes, plus le matériau est endommagé. En complément des tractions monotones, les tractions cyclées rendent compte de l'état d'endommagement du matériau.

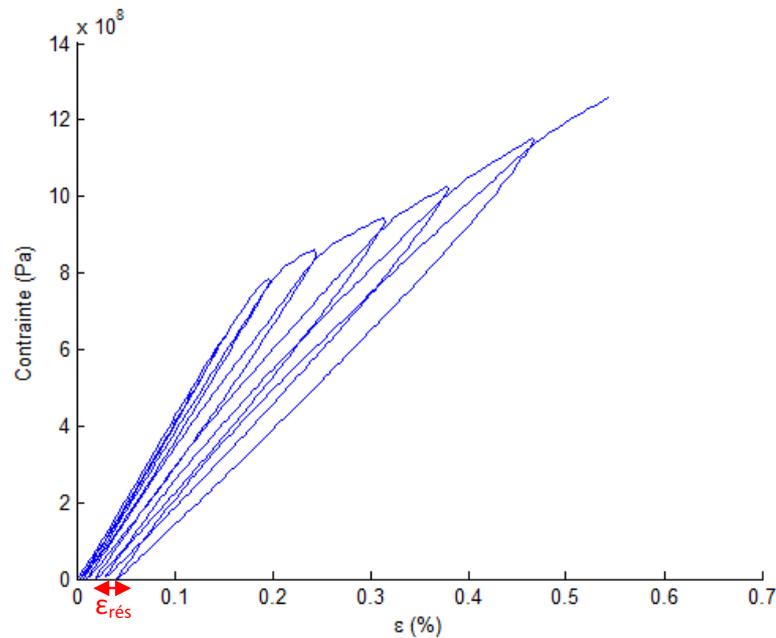


Figure 17 : Exemple de courbe de traction cyclée

Les échantillons issus des tractions (monotones et cyclées) sont observés au MEB afin de déterminer le pas de fissuration matricielle  $d_s$  qui renseigne sur l'endommagement du matériau. Un pas de fissuration élevé (c'est-à-dire un faible nombre de fissures) témoigne d'une faible énergie de liaison interfaciale fibre-matrice. A l'inverse, si la liaison interfaciale est forte, de faibles longueurs de décohésions sont observées. De ce fait, pour supporter la charge et libérer l'énergie emmagasinée, plusieurs fissurations matricielles vont se produire. Le pas de fissuration sera plus petit.

La détermination expérimentale du pas de fissuration s'effectue à l'aide d'observations morphologiques sur des éprouvettes soumises à des essais de traction. Cependant, il se peut qu'au cours de la décharge (fin de traction), les fissures se referment (en particulier si la déformation résiduelle est faible). Afin de ne pas compromettre la détermination du pas de fissuration, l'échantillon subit une attaque chimique avec la réaction de Murakami (mélange de soude et de ferricyanide de potassium) qui permet de révéler toutes les fissures.

Cette méthode de détermination nécessite de nombreuses observations afin de déterminer avec le moins d'incertitude possible le pas de fissuration. Ce dernier n'est pas estimé à partir d'une moyenne arithmétique mais par l'établissement d'un histogramme (fréquence en fonction des valeurs de pas de fissuration). La valeur la plus fréquente détermine le pas de fissuration.

Les différents mécanismes intervenant dans l'endommagement puis la rupture des composites sont donc la fissuration matricielle, la décohésion interfaciale et le frottement de l'interface. La liaison interfaciale fibre-matrice joue un rôle primordial dans le contrôle de la

tenue mécanique du composite. Des modèles analytiques ou numériques permettent de décrire ces différents mécanismes.

Le matériau d'étude est un matériau composite unidirectionnel dont les constituants sont des phases homogènes (fibre et matrice) de type élastiques linéaires fragiles. La modélisation du comportement mécanique des composites à matrice céramique a débuté avec le modèle d'Aveston, Cooper et Kelly [AVES 1971]. Les auteurs ont supposés que la liaison mécanique entre ces deux phases est assurée par une contrainte de cisaillement interfacial  $\tau$ .

Dans le cas d'une liaison interfaciale contrôlée, les fissures matricielles sont déviées aux interfaces fibre/matrice. Le transfert de charge entre fibre et matrice peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\frac{d\sigma_f}{dz} = - \frac{2\tau}{R_f} \quad (14)$$

Avec  $\sigma_f$  : contrainte axiale dans la fibre

$z$  : l'axe de décohésion

$R_f$  : rayon de la fibre

$\tau$  : contrainte de cisaillement à l'interface fibre/matrice

Cette équation traduit implicitement la redistribution de contrainte de la matrice vers les fibres via le cisaillement interfacial. Les fibres sous cette contrainte sont déformées et génèrent un mouvement relatif fibre-matrice activant le processus de frottement. Au droit de la fissure matricielle ( $z = 0$ ), la contrainte dans la matrice est nulle et la charge est entièrement supportée par les fibres pontantes. Mais à mesure que l'on s'éloigne de la discontinuité matricielle, la charge est graduellement transmise des fibres à la matrice par l'intermédiaire des forces de frottement présentes à l'interface.

Le transfert de charge s'opère dans une zone comprise entre  $[-l_{dec}, +l_{dec}]$  de part et d'autre de la fissure matricielle. Au-delà de cette limite, la contrainte est inférieure à la contrainte de rupture de la matrice. La matrice peut se fissurer à nouveau en d'autres points entraînant la fissuration multiple du composite. Chacune des fissures entraîne l'apparition de zones de glissement, lorsque la distance entre deux fissures est comprise entre  $l_{dec}$  et  $2 l_{dec}$ , la fissuration matricielle a atteint son état de saturation (*figure 18*).

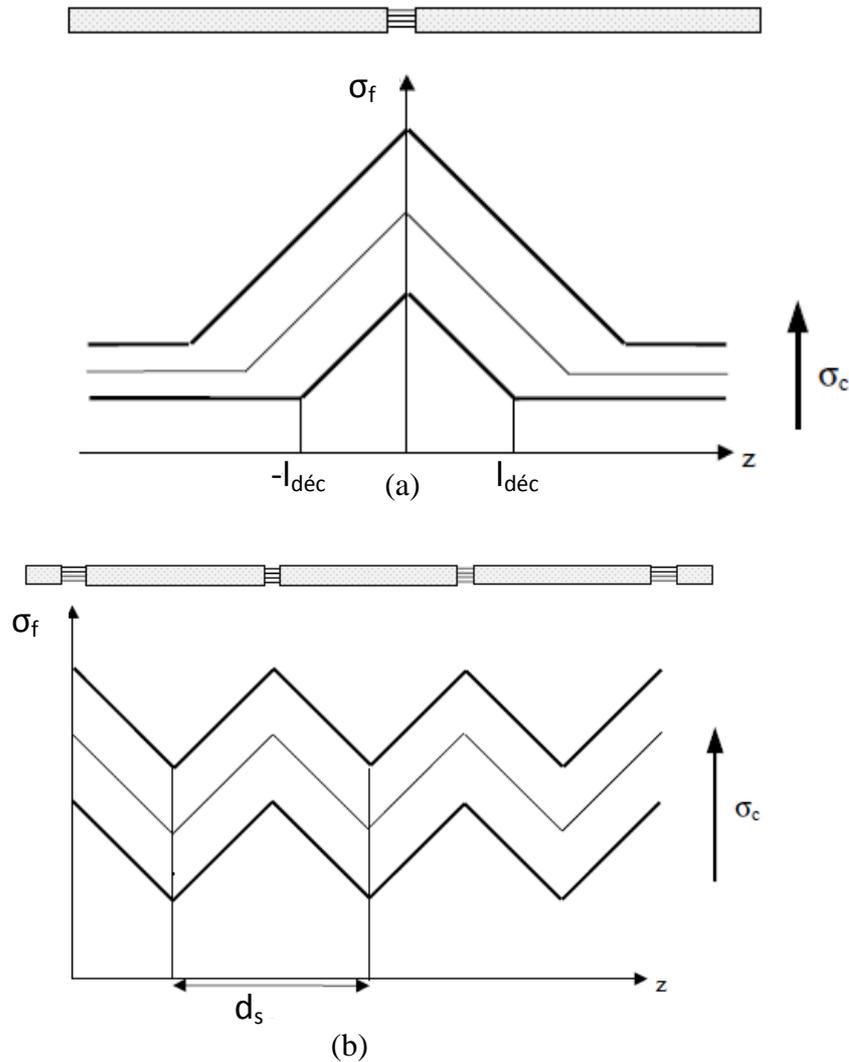


Figure 18 : Profil de contraintes supportées par les fibres dans le cas de fissurations matricielles non saturées (a) et saturées (b) avec  $d_s$  la distance inter-fissure à saturation

Le transfert de charge entre la matrice et les fibres est linéaire. Dans ce cas, il est classique d'exprimer la contrainte de cisaillement par la loi de Coulomb :

$$\tau = - \mu \sigma^R \quad (15)$$

avec :  $\sigma^R$  : contrainte de compression radiale à l'interface  
 $\mu$  : coefficient de frottement de Coulomb

Certains modèles prennent en compte l'effet de dilatation de la fibre (effet Poisson) qui apparaît sous l'action de la contrainte appliquée, la contribution apportée par la contrainte résiduelle radiale dans le cas où la fibre est frettée thermiquement par la matrice ainsi que l'effet de frottement dû à la rugosité de la fibre [MARS 1995], [HUTC 1990]. Dans ce cas, la contrainte de cisaillement interfacial n'est plus constante.

En prenant compte tous ces effets, la contrainte de cisaillement interfacial s'exprime par la relation suivante :

$$\tau = \tau_0 + \mu(\sigma^{\text{TH}} + \sigma^{\text{P}}) \quad (16)$$

avec :  $\tau_0$  : constante associée à la rugosité de la fibre

$\sigma^{\text{TH}}$  : contrainte résiduelle radiale

$\sigma^{\text{P}}$  : contrainte dépendant des coefficients de Poisson

La contrainte de cisaillement est un paramètre qui renseigne sur la liaison interfaciale. De ce fait, des modèles basés sur des essais micromécaniques (courbes de réponse en traction, essais d'indentation) ont été développés pour identifier ce paramètre (modèle ACK [AVES 1971], modèle Reynaud [REYN 1992], modèle LRE [LAMO 1995]). Le modèle Olivier [OLIV 1998] repose sur des essais de tractions cyclées pour déterminer  $\tau$ . Il est développé à partir du modèle Reynaud [REYN 1992] mais prend en considération les contraintes résiduelles thermiques et décohésion interfaciale. Ainsi, l'auteure a développé des expressions de déformations résiduelles de chargement et déchargement en fonction de la contrainte de décohésion, thermique, cisaillement interfacial, longueur de décohésion et caractéristiques du matériau (modules de Young, rayon de la fibre, fractions volumiques et épaisseurs de la matrice et de l'interphase). Dans le cas de la fissuration matricielle non saturée, les expressions varient si le glissement relatif fibre-matrice reste confiné dans la zone de décohésion  $|l_{\text{dec}}|$  ou non. Dans le cas de la fissuration matricielle saturée (la contrainte de décohésion interfaciale est nulle), les glissements localisés ou généralisés sont à distinguer pour exprimer les déformations résiduelles. Ces différentes expressions permettent de retracer les boucles d'hystérésis à partir d'une valeur de  $\tau$ . Ces courbes théoriques sont comparées aux courbes expérimentales. Ainsi, si la correspondance est bonne, la valeur proposée de  $\tau$  est correcte.

Cependant, en fonction de la procédure utilisée, les valeurs de la contrainte de cisaillement sont différentes [KIM 1998]. De ce fait,  **$\tau$  ne peut apparaître comme une grandeur intrinsèque caractéristique de la liaison interfaciale.**

Un autre paramètre permet de quantifier la force de la liaison interfaciale : l'énergie de liaison interfaciale  $G_1^c$ .

### 3-3-2-3) Utilisation du modèle Coradi

Une partie de la thèse de Coradi [CORA 2014] s'intéresse à l'analyse de la décohésion interfaciale à partir de ce paramètre  $G_1^c$  en développant un modèle semi-analytique. La décohésion est exprimée en se basant sur une approche énergétique (taux de restitution d'énergie) d'après la théorie de Griffith [GRIF 1920].

Pour modéliser les phénomènes de fissuration matricielle et de décohésion interfaciale, Coradi utilise une modélisation par éléments finis EF dont le volume représentatif élémentaire est présenté figure 19.

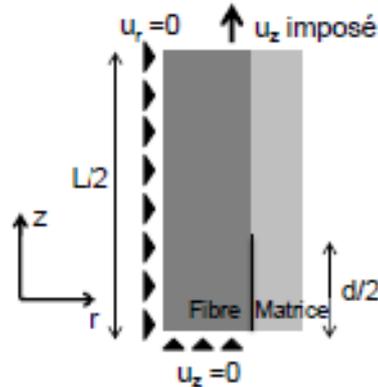


Figure 19 : Cellule élémentaire 2D axisymétrique du minicomposite endommagé utilisée dans le modèle [CORADI 2014]

Il s'agit d'une cellule élémentaire 2D axisymétrique. Ce modèle suppose que les fissures matricielles sont périodiquement espacées d'une longueur  $L$  (pas de fissuration) et d'une longueur de décohésion  $d$ . Le volume élémentaire représentatif (VER) ne tient pas compte de la porosité et ne prend pas en compte la présence d'interphase, considérée trop fine.

Ce modèle utilise les expressions analytiques établies par le modèle de Hutchinson *et al.* [HUTCHINSON 1990] qui prend en compte les déformations d'origine thermique à l'origine de contraintes thermiques résiduelles radiales et axiales.

En conséquence, le **modèle Coradi** prend en compte les contraintes résiduelles et le frottement qui influencent les mécanismes de fissuration. Il **permet de prédire l'évolution du module de Young et d'estimer la grandeur interfaciale  $G_i^c$** .

Ainsi, l'expression du module de Young en fonction de  $L$  et  $d$  peut être obtenue :

$$E(L,d) = \frac{E_0}{1 + D1(L,d) \frac{R_f}{L}} \quad \text{avec} \quad D1(L,d) = D_1^0 \left(1 - \frac{d}{L}\right) + 4V_f \frac{E_0}{E_m} \frac{d}{R_f} c_1 \quad (17)$$

$D_1^0$  est un paramètre défini par EF (qui traduit la redistribution des contraintes due à la présence de la fissuration matricielle et dépend de la fraction volumique de fibre et du rapport  $\frac{E_f}{E_m}$ ) et  $c_1$  dépend des caractéristiques du minicomposite (modules longitudinaux de la fibre, de la matrice et du minicomposite,  $E_f$ ,  $E_m$ ,  $E_0$ , coefficients de Poisson  $\nu$  de la fibre et de la matrice) :

$$c_1 = \frac{(1+\nu)(1-V_f)E_m^2(E_f + (1-2\nu)E_0)}{4V_f^2 E_0 E_f ((1+\nu)E_f + (1-\nu)E_0)} \quad (18)$$

L'estimation de  $G_i^c$  se fait en décrivant l'évolution de la longueur de décohésion  $d$  :

$$\frac{d(\sigma, \mu)}{R_f} = \frac{1}{\sigma_\mu} (\sigma - \sigma^{ci}) \quad (19)$$

Avec :  $R_f$  : rayon de la fibre

$\sigma^{ci}$  : contrainte appliquée pour propager la décohésion

$\sigma$  : contrainte appliquée

$\sigma_\mu$  : contrainte traduisant le phénomène de frottement à l'interface

Dans cette expression, la longueur de décohésion croît en fonction de la contrainte appliquée et dépend du frottement.

L'expression de  $\sigma^{ci}$  est obtenue d'après une analyse énergétique et l'expression des contraintes résiduelles axiales selon Lu *et al.* [LU 1995] :

$$\sigma^{ci} = \left( \frac{E_m G_i^c}{R_f} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{c_1} - \sigma^T \quad (20)$$

$$\text{avec } \sigma^T = E_0 \Delta \alpha_z^T \Delta^T \text{ et } \Delta \alpha_z^T = \Delta \alpha_z \frac{a_2 V_f}{1 - a_1 V_f} \frac{E_m}{E_0} \text{ et } \Delta \alpha_z = \alpha_{fz} - \alpha_{mz}$$

$$a_2 = \frac{(1 - V_f) E_f}{(1 + \nu)(E_f + (1 - 2\nu)E_0)} (2\nu\lambda + 1 - \nu + (1 + \nu) \frac{E_f}{E_0}) \text{ avec } \lambda = \frac{\alpha_{fr} - \alpha_{mr}}{\alpha_{fz} - \alpha_{mz}} \text{ et } a_1 = \frac{E_f}{E_0}$$

$\sigma^T$  représente la contrainte résiduelle axiale,  $a_2$  est un coefficient dépendant de  $E_f$ ,  $E_0$  et  $\nu$ ,  $\alpha_{fz}$  et  $\alpha_{mz}$ ,  $\alpha_f$  sont les coefficients de dilatation de la fibre et de la matrice dans le sens axial ( $z$ ) et radial ( $r$ ).

L'introduction des contraintes résiduelles est nécessaire pour bien décrire la propagation de la décohésion et l'amplitude des déformations résiduelles. En effet, négliger les contraintes résiduelles entraîne la sous-évaluation de l'énergie de rupture.

L'expression de  $\sigma_\mu$  prend en compte le frottement dans la zone de décohésion interfaciale. Ce phénomène intervient lors du transfert de charge comme décrit précédemment. Coradi a développé un modèle de zone cohésive pour décrire l'évolution de la fissure interfaciale.

Pour conclure, l'expression de la contrainte résiduelle thermique  $\sigma^{ci}$  est obtenue par expression analytique, et l'expression de  $\sigma_\mu$  est obtenue par calculs EF.

L'intérêt de ce modèle est de décrire de manière très réelle le comportement interfacial au cours d'une sollicitation mécanique et de dégager une grandeur interfaciale  $G_i^c$  plus pertinente que la contrainte de cisaillement.

**L'objectif est d'utiliser le modèle présenté afin d'estimer la valeur  $G_i^c$  caractéristique de l'interface à partir d'essais de traction avec enregistrement simultané d'émission acoustique à température ambiante.**

Pour ce faire, il est nécessaire de connaître quelques caractéristiques du minicomposite (module de Young, coefficient de poisson, rayon de la fibre...), et le pas de fissuration moyen à rupture déterminé par observation au microscope après attaque Murakami (permet de révéler les fissures une fois le minicomposite testé en traction).

L'exploitation du modèle Coradi se fait de la manière suivante :

(1) Deux valeurs numériques de  $G_i^c$  et  $\mu$  sont initialisées. A partir de la formule (20), il en est déduit  $d(\sigma, \mu)$ .

(2) L'idée est de savoir si les valeurs attribuées à  $G_i^c$  et  $\mu$  sont les bonnes. L'émission acoustique permet d'enregistrer le nombre de coup cumulés en fonction de la contrainte. Ainsi, la densité de fissuration  $\rho$  expérimentale en fonction de la contrainte appliquée est estimée par la formule suivante :

$$\rho(\sigma) = \frac{1}{L_{rup}} \cdot \frac{\text{Coup rup}}{\text{Coup}(\sigma)} \quad (21)$$

avec  $L_{rup}$  : distance moyenne entre deux fissures matricielles (obtenue par attaque Murakami) à la rupture du matériau

Coup rup : Valeur du dernier coup cumulé (correspond à la rupture du matériau)

Coup : coup cumulé à une contrainte donnée

(3) L'expression  $d(\sigma, \mu)$  théorique est transformée en  $\rho(\sigma)$  afin de corrélérer les deux courbes  $\rho(\sigma)$  théorique et expérimentale. Pour ce faire, la formule (17) intervient. Dans cette formule, toutes les valeurs sont connues hormis le module de Young  $E$  qui est déterminé à partir des courbes de traction. Connaissant  $d$ ,  $E$  et les autres paramètres,  $L$  peut être déduit. La densité de fissuration  $\rho(\sigma)$  théorique est déterminée par l'inverse de  $L$ .

(4)  $\rho(\sigma)$  théorique et  $\rho(\sigma)$  expérimental sont comparés. Si les deux courbes sont parfaitement corrélées, alors les valeurs initiales sont les bonnes. Le cas échéant, des nouvelles valeurs sont proposées. Par exemple, si la courbe théorique est inférieure à l'expérimentale, cela signifie que les valeurs de  $\mu$  et/ou  $G_i^c$  ne sont pas assez élevées.

Ces étapes sont programmées sous MatLab.

La synthèse du modèle Coradi et de son exploitation est résumée par la figure 20.

Caractéristiques du minicomposite

$E_f, E_m, E_0$  : modules de Young de la fibre, de la matrice et du minicomposite

$\nu_f, \nu_m$  : coefficients de Poisson

$R_f, V_f$  : rayon de la fibre et fraction volumique de la fibre

$\alpha_z^f, \alpha_z^m$  : coefficients de dilatation axiale de la fibre et de la matrice

$\alpha_r^f, \alpha_r^m$  : coefficients de dilatation radiale de la fibre et de la matrice

$\Delta T$  : variation de température après élaboration

Coefficients

$D_1^0$  : déterminé par EF

$c_1, a_1, a_2$

Propriétés mécaniques du minicomposite

$$E(L, d) = \frac{E_0}{1 + D_1(L, d) \frac{R_f}{L}} \quad \text{avec} \quad D_1(L, d) = D_1^0 \left(1 - \frac{d}{L}\right) + 4V_f \frac{E_0}{E_m} \frac{d}{R_f} c_1$$

$$\sigma^T = E_0 \Delta \alpha_z^T \Delta T \quad \text{et} \quad \Delta \alpha_z^T = \Delta \alpha_z \frac{a_2 V_f}{1 - a_1 V_f} \frac{E_m}{E_0} \quad \text{et} \quad \Delta \alpha_z = \alpha_{fz} - \alpha_{mz}$$

$$a_2 = \frac{(1 - V_f) E_f}{(1 + \nu)(E_f + (1 - 2\nu)E_0)} (2\nu\lambda + 1 - \nu + (1 + \nu) \frac{E_f}{E_0}) \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{\alpha_{fr} - \alpha_{mr}}{\alpha_{fz} - \alpha_{mz}} \quad \text{et} \quad a_1$$

Propagation de la fissure interfaciale :  $G_i^c$  et  $\mu$

$$\frac{d(\sigma, \mu)}{R_f} = \frac{1}{\sigma_\mu} (\sigma - \sigma^{ci}) \quad \text{avec} \quad \sigma^{ci} = \left( \frac{E_m G_i^c}{R_f} \right)^{1/2} \frac{1}{c_1}$$

Contrainte dépendant de  $\mu$  et calculé par modélisation

Détermination de  $G_i^c$  et  $\mu$

- **Modèle :**

- (a) Proposition de deux valeurs  $G_i^c$  et  $\mu$  et calcul de  $d(\sigma, \mu)$ .
- (b) Transformation de  $d(\sigma, \mu)$  en  $\rho(\sigma)_{thé}$  par  $E(L, \sigma)$  (E déterminé par tractions)

- **Expérimentale :**

- (a) Enregistrement d'EA : densité de fissuration matricielle, obtention de  $\rho(\sigma)_{ex}$

**Comparaison**

Si corrélation : bonnes valeurs de  $G_i^c$  et  $\mu$   
 Sinon : nouvelles valeurs de  $G_i^c$  et  $\mu$

Figure 20 : Synthèse du modèle de décohésion interfaciale développé par Coradi

Pour conclure, le modèle Coradi utilise l'énergie de liaison interfaciale  $G_i^c$  pour décrire la décohésion interfaciale. Ce modèle semi-analytique prend en compte les contraintes thermiques, de frottement, et les caractéristiques du minicomposite comme les coefficients de Poisson. Cependant, la porosité n'est pas prise en compte.

L'exploitation de ce modèle nécessite des essais de traction ainsi que l'enregistrement d'émission acoustique afin de connaître l'évolution de la densité de fissuration matricielle.

### 3-3-3) Indentation

Les essais d'indentation permettent de comprendre le comportement micromécanique des interfaces. Il s'agit d'une caractérisation complémentaire de la traction qui dégage comme valeur interfaciale la contrainte de cisaillement interfacial  $\tau$ . L'énergie de liaison  $G_i^c$  ne peut être déterminée de manière évidente avec cet essai.

L'appareil utilisé au laboratoire est un nanoindenter NantoTest de Micro Materials (Wrexham, Royaume-Uni). Les essais sont effectués en force contrôlée avec une vitesse de chargement constante de 0,5 mN/s. La pointe utilisée est en diamant et présente un cône tronqué de 5,5  $\mu\text{m}$  de diamètre.

La technique consiste à appliquer une force avec un indentateur pointu (pyramide de Vickers) sur le centre d'une fibre affleurant en section polie. En fonction de la force appliquée, la fibre glisse le long de l'interface fibre/matrice.

Une technique simple d'indentation est celle du push-in. La fibre glisse le long de l'interface fibre/matrice sur une distance dépendant de la force d'indentation. Il est supposé que la force appliquée est équilibrée par la contrainte de frottement à l'interface fibre/matrice.

Une variante existe : il s'agit du push-out. Dans ce cas, la fibre est extraite de l'autre côté de l'échantillon. Cette technique correspond à un mode de glissement de la fibre ce qui permet de simplifier l'analyse des résultats et limite les erreurs expérimentales. Cependant, l'échantillon doit être très fin (de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$ ).

Une courbe d'indentation type push-out à force contrôlée a le comportement illustré par la figure 21.

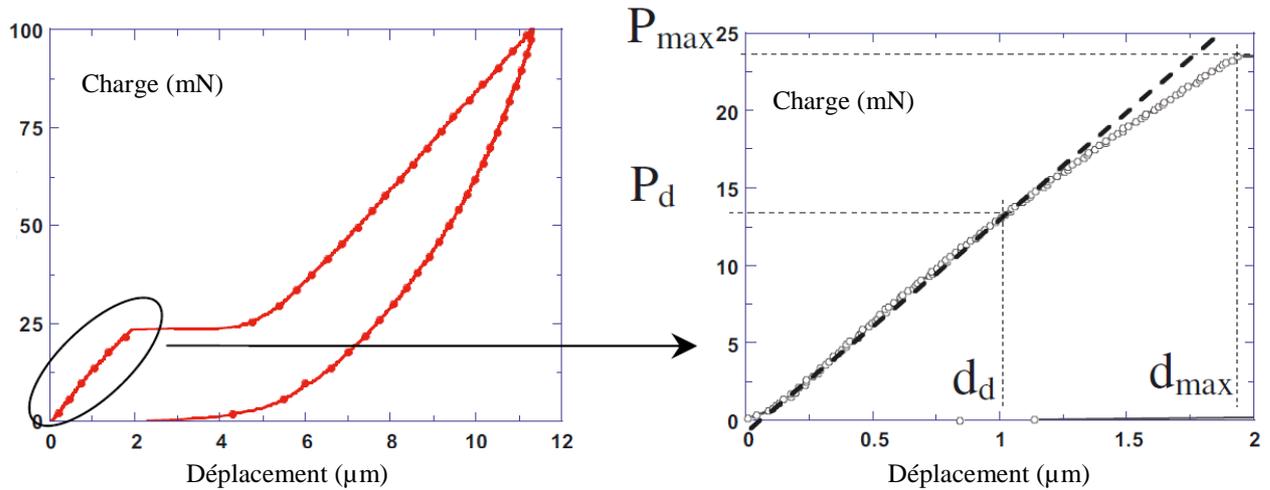


Figure 21 : Courbe type d'un essai d'indentation push-out en force contrôlée [JOUAN 2009]

La partie linéaire de la courbe correspond au comportement linéaire des fibres.  $P_d$  est la force nécessaire pour rompre la liaison F/M et pour amorcer la décohésion. La valeur de  $P_d$  permet d'estimer la contrainte normale de décohésion :

$$\sigma_d = \frac{P_d}{\pi \frac{d_f^2}{4}} \quad (21)$$

avec  $d_f$  : diamètre de la fibre

La valeur de cette contrainte ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon.

Lorsque la charge  $P_{max}$  est atteinte, la rupture de liaison F/M est totale. La fibre glisse dans la matrice correspondant au plateau avec une contrainte de cisaillement interfacial  $\tau$

$$\tau = \frac{P_{max}}{\pi d_f l_f} \quad (22)$$

avec  $l_f$  : longueur de la fibre.

Une zone presque linéaire apparaît par la suite et traduit l'acostage, c'est à dire le contact de l'indenteur sur la matrice.

Des modèles plus complexes permettent de déterminer la valeur de la contrainte de cisaillement interfacial [HSUE 1992], [KAFL 2006]. Dans ce mémoire, la valeur de  $\tau$  correspond à une valeur de contrainte de cisaillement moyenne qui permettra de comparer les différents échantillons.

La préparation des échantillons de push-out est minutieuse. Les tests d'indentation nécessite des faces polies et bien nettes. Pour cela, les échantillons, en l'occurrence les minicomposites, sont pris en sandwich entre deux plaques de wafer de silicium et baignés dans une résine

époxy. L'ensemble est infiltré par la même résine époxy afin de faciliter le polissage (*figure 22*).

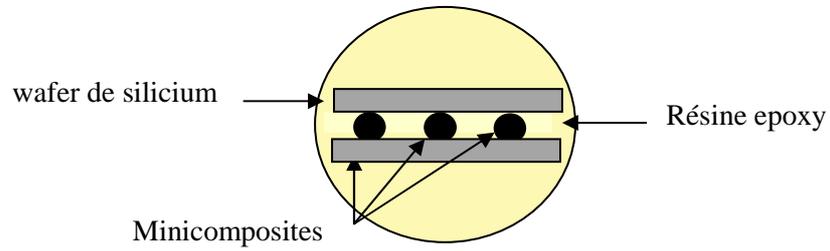


Figure 22: Schéma en vue transverse de l'échantillon pour les essais d'indentation

L'ensemble est poli mécaniquement (*Minimet 1000 Buehler*) avec un jeu de disques diamantés.

Les essais de push-out vont être des essais complémentaires à ceux de la traction sur minicomposites pour apprécier la force de la liaison interfaciale.

### **Conclusion :**

Au cours de cette thèse, des composites modèles de type minicomposites vont être élaborés par voie gazeuse. La CVI (Chemical Vapor Infiltration) permet d'élaborer des matériaux en contrôlant leurs microstructures, architectures, compositions et d'obtenir des matériaux purs. Le minicomposite est un matériau plus simple à élaborer et caractériser que le composite réel. Deux interphases vont être étudiées : le PyC et BN. Les gaz précurseurs de ces interphases sont le propane pour le pyrocarbone et l'ammoniac et le trichlorure de bore pour BN.

Les différents traitements apportés à la surface des fibres seront aussi caractérisés par des analyses physico-chimiques (spectroscopie Auger et XPS), morphologiques (MEB) et mécaniques (traction monofilamentaire).

Afin de valider la pertinence des différents traitements apportés à la surface des fibres, les minicomposites vont subir des tractions monotones et cyclées avec enregistrement d'émission acoustique. La liaison interfaciale sera évaluée par détermination de l'énergie interfaciale  $G_i^c$  en utilisant le modèle développé par Coradi. Les résultats mécaniques pourront être appréciés par des analyses morphologiques de minicomposites post-mortem (MEB et MET) et complétés par des essais de push-out.

## **Chapitre 3 :**

**Influence de la composition surfacique des  
fibres Hi-Nicalon S sur la liaison  
interfaciale avec l'interphase PyC**



## **Chapitre 3 : Influence de la composition surfacique des fibres Hi-Nicalon S sur la liaison interfaciale avec l'interphase PyC**

Sommaire

<b>1) Caractérisation de fibres Hi-Nicalon S brutes .....</b>	<b>85</b>
1-1) <i>Caractérisation mécanique</i> .....	85
1-2) <i>Etat surfacique</i> .....	87
<b>2) Traitement de fibres Hi-Nicalon S .....</b>	<b>89</b>
2-1) <i>Traitement C</i> .....	89
2-2) <i>Traitement B</i> .....	91
2-3) <i>Traitement A</i> .....	94
2-4) <i>Conclusion</i> .....	98
<b>3) Influence des traitements de fibres sur minicomposites à interphase PyC.....</b>	<b>98</b>
3-1) <i>Elaboration de minicomposites à interphase PyC</i> .....	98
3-2) <i>Caractérisations mécaniques</i> .....	102
3-3) <i>Caractérisations morphologiques</i> .....	107
3-4) <i>Conclusion</i> .....	110



Avant de s'intéresser à l'étude incluant l'interphase BN, il semble intéressant de connaître le comportement mécanique de la fibre Hi-Nicalon S avec l'interphase classique PyC. En effet, cette interphase est aujourd'hui utilisée dans de nombreux CMC destinés à l'aéronautique, avec les fibres de première et deuxième génération. L'étude de la fibre Hi-Nicalon S avec l'interphase PyC s'effectue par le biais de minicomposites. Contrairement à l'étude avec l'interphase BN, l'objectif n'est pas de moduler la liaison interfaciale (via le traitement de fibres) mais d'observer simplement le comportement de différents états de surface de fibres HNS avec l'interphase PyC.

## 1) Caractérisation de fibres Hi-Nicalon S brutes

Les fibres Hi-Nicalon S sont fournies par la société japonaise NGS advanced fibers. Les fibres Hi-Nicalon S brutes ont été caractérisés mécaniquement et leurs surfaces chimiquement.

### 1-1) *Caractérisation mécanique*

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques des fibres Hi-Nicalon S et de comparer les résultats à ceux de la bibliographie, des fibres Hi-Nicalon S ont été caractérisées par traction monofilamentaire.

**Le module de Young** a pu être obtenu sur ces fibres désensimées et s'élève à **413 +/- 17 GPa**, ce qui correspond à celui de la bibliographie (420 GPa). **La contrainte à la rupture** est estimée à **2800 +/- 600 MPa**, ce qui est cohérent avec la valeur présentée par la littérature (2600 MPa).

Des essais de traction ont aussi été effectués sur des **fibres HNS brutes** traitées à une température de **1400°C sous vide pendant 15 min**. En effet, certains traitements de fibres vont s'effectuer à cette température. Les résultats montrent que la contrainte à la rupture est conservée après traitement à cette température, elle est estimée à environ **2600 +/- 500 MPa**. Ce résultat est cohérent avec la littérature qui mentionne que les fibres HNS conservent leur résistance mécanique jusqu'à 1600°C.

Un diagramme de durée de vie de la fibre Hi-Nicalon S a été établi par Brisebourg (post-doctorant au LCTS) [BRIS 2014]. Le principe de l'essai de durée de vie est d'appliquer une charge fixe dans le sens longitudinal à l'échantillon chauffé sous air et de mesurer le temps à rupture de l'échantillon.

Pour cela, un fil Hi-Nicalon S est inséré dans un talon en alumine puis fixé avec de la colle céramique (Ceramabond 503). Un gabarit de collage est utilisé pour aligner les fibres. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un banc d'essais comportant plusieurs fours résistifs. Le talon supérieur de chaque éprouvette ainsi obtenue est fixé à une potence, tandis que des poids sont suspendus au talon inférieur pour une masse totale déterminée de façon à obtenir une contrainte en tension proche de la valeur souhaitée. Les échantillons sont introduits dans des

tubes en silice puis chauffés (température maximale d'utilisation : 900°C, zone de chauffe : 25 mm correspondant à la longueur de jauge des échantillons). Les essais sont réalisés avec les tubes en silice ouverts, soit sous air ambiant.

Trente essais de fatigue statique ont été réalisés pour chacune des quatre combinaisons température/contraintes à  $T = 700$  et  $800^\circ\text{C}$ ,  $\sigma = 700$  et  $900$  MPa.

Les résultats expérimentaux suivent les lois théoriques de fissuration lente de type puissance d'un matériau donné par l'équation suivante :

$$A = t\sigma^n \quad (1)$$

où  $t$  est la durée de vie médiane en s,  $n$  est un paramètre dépendant du matériau, et  $A$  est un paramètre dépendant de la température selon une loi d'Arrhenius, telle que :

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $T$  est la température en K et  $E_a$  est une énergie d'activation en J.

Durant sa thèse, Gauthier [GAUT 2006] a réussi à établir la loi empirique pour les fibres Hi-Nicalon S en déterminant les paramètres  $n$ ,  $A_0$  et  $E_a$  (travaux réalisés sous  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  sous air) :

$$n = 7,25, E_a = 177,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } A_0 = 7,88\cdot 10^{15} \quad (3)$$

L'auteur a également déterminé les paramètres de la loi de fissuration lente pour les fibres Hi-Nicalon :

$$n = 8,4 \text{ et } E_a = 181,6 \text{ J et } A_0 = 5,62\cdot 10^{17} \quad (4)$$

La durée de vie des fibres Hi-Nicalon S est bien supérieure à celle des Hi-Nicalon comme mentionné dans la bibliographie.

L'objectif des travaux de Brisebourg est de pouvoir vérifier la validité de la loi empirique des Hi-Nicalon S déterminée par Gauthier sur le lot d'échantillon étudié. Le diagramme de durée de vie est présenté figure 1 et également comparé avec les résultats expérimentaux de Mazerat [MAZE 2011] et Litas [LITA 2003].

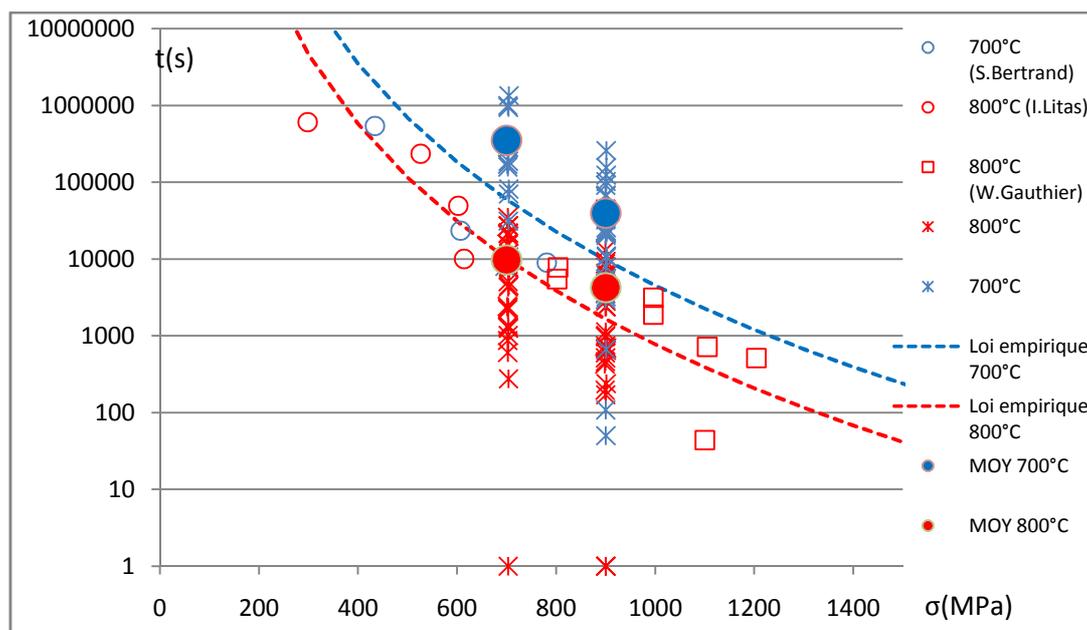


Figure 1 : Diagramme de durée de vie des fibres Hi-Nicalon S et comparaison avec les données de la bibliographie [BRIS 2014]

Ces résultats permettent de constater que les résultats obtenus à 800°C sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus aux mêmes contraintes par Gauthier. De plus, les valeurs moyennes des trente essais obtenus à 700 et 900 MPa à cette température présentent un accord satisfaisant avec la loi semi-empirique déterminée par ce même auteur.

En revanche, la plupart des durées de vie déterminées à 700°C présentent des valeurs expérimentales supérieures à celles mesurées à la même température par Bertrand [BERT 1999]. La loi semi-empirique conduit à une sous-estimation significative de la durée de vie moyenne de la fibre Hi-Nicalon S à 700°C pour les deux contraintes étudiées. Ces observations peuvent être expliquées par l'augmentation de la précision de mesure liée au changement de démarche expérimentale (multiplication des essais, désensimage des fibres avant collage). Il peut être suggéré que l'utilisation des données de Bertrand a conduit Gauthier à sous-estimer la valeur de l'énergie d'activation.

**D'un point de vue mécanique, les fibres Hi-Nicalon S possèdent des caractéristiques qui sont cohérentes avec les valeurs présentes dans la bibliographie.**

### 1-2) Etat surfacique

La surface des fibres HNS brutes a été caractérisée par différentes techniques. L'intérêt est de pouvoir comparer sa surface à celle de la bibliographie. Ce travail a été réalisé en partie avec l'aide de Brisebourg [BRIS 2014].

Des analyses XPS ont été effectuées. Un profil de composition élémentaire obtenu en AES pendant le décapage de l'échantillon de Hi-Nicalon S a été effectué (figure 2). L'extrême surface a aussi été analysée par XPS (tableau I).

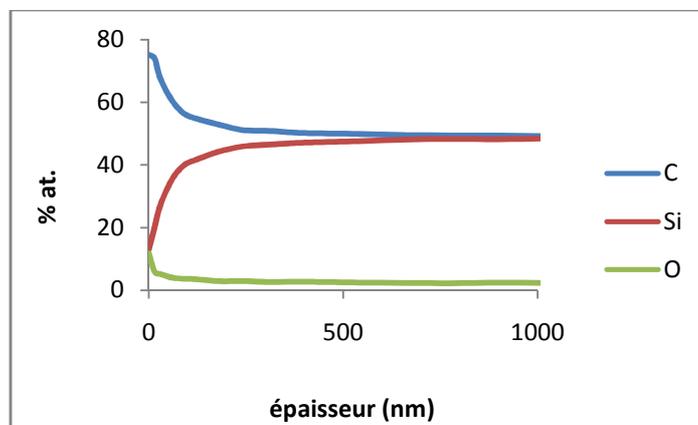


Figure 2 : Profil de décapage obtenu par AES de la fibre brute Hi-Nicalon S

Tableau I: Liaisons chimiques de l'extrême surface des fibres brutes HNS analysées par XPS

Liaison	Energie de liaison (eV)	at. %
SiOC <sub>3</sub>	101,41	5,31
<b>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>2</sub></b>	<b>102,28</b>	<b>9,80</b>
SiO <sub>4</sub>	103,40	1,32
C-Si	282,7	0,50
C-Si-O	283,47	3,67
<b>Csp<sup>2</sup></b>	<b>284,48</b>	<b>38,01</b>
<b>Csp<sup>3</sup></b>	<b>285,08</b>	<b>15,74</b>
C-CO	285,4	7,29
C-O	286,3	3,41
C=O	287,3	0,82
<b>O1s</b>	<b>532,42</b>	<b>13,48</b>
Ca2p	347,56	0,18
N1s	400,08	0,43
Na1s	1071,82	0,04

Les analyses correspondent à celles de la bibliographie (figure 2) : présence d'une couche contenant principalement du carbone avec aussi du silicium et de l'oxygène en moindres proportions. D'après les analyses XPS, les constituants SiC, SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> et SiO<sub>2</sub> sont aussi présents comme attendu par la bibliographie [BUET 2012]. Cependant, cette couche peut présenter un gradient de composition sur une profondeur qui peut être assez importante (jusqu'à ≈ 150 nm), supérieure à celle présentée dans la bibliographie (entre 10 et 80 nm [BUET

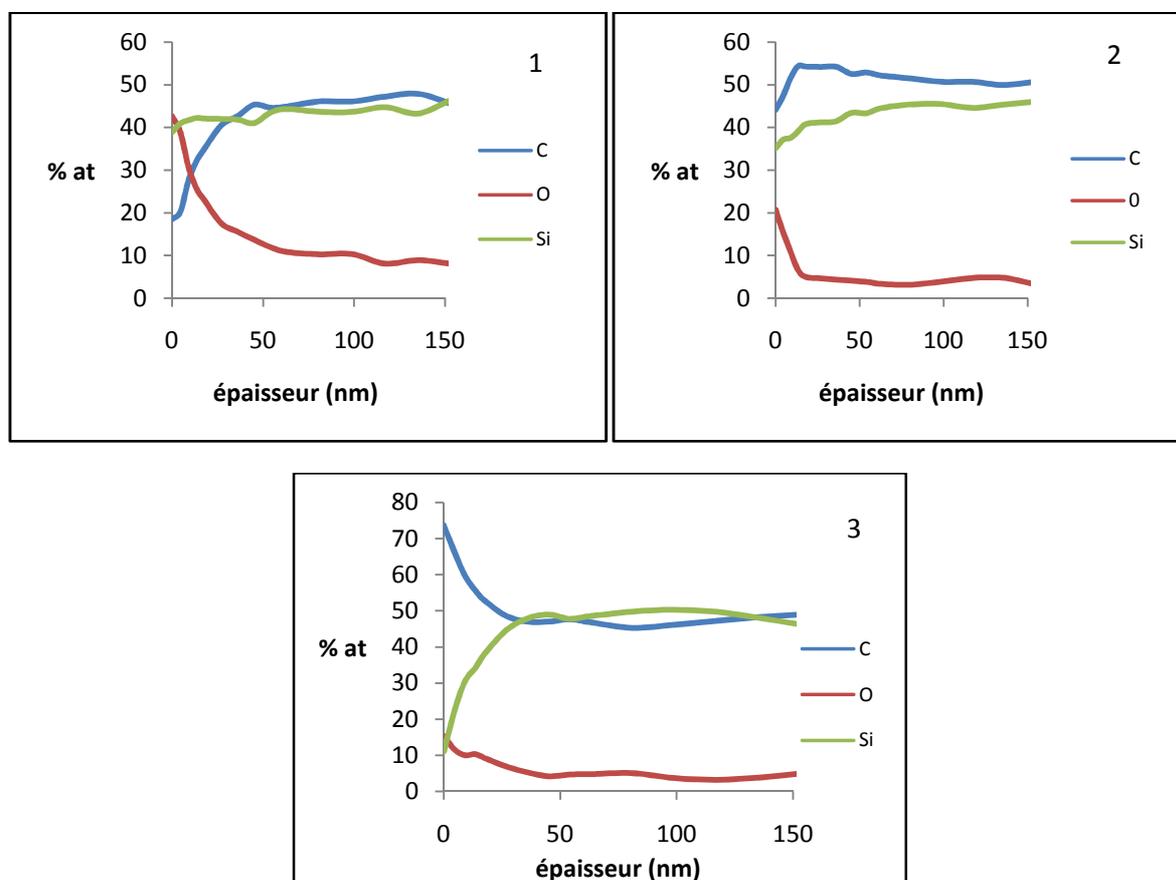
2012]). De plus, cette épaisseur est bien plus importante que celle de l'interphase PyC (habituellement de l'ordre de 50 nm) généralement utilisées dans les composites renforcés avec des fibres HNS.

Différents traitements ont été réalisés pour étudier l'effet de la nature (avec ou sans silice) et de la présence d'une couche de carbone (d'épaisseur limitée) en surface des fibres HNS sur l'adhésion de l'interphase PyC. L'effet de l'absence de cette couche de surface sera également examiné.

## 2) Traitement de fibres Hi-Nicalon S

### 2-1) Traitement C

A l'issue d'un traitement appelé C, les fibres HNS étudiées présentent en surface un mélange de carbone et de silice comme le montrent les caractérisations AES (*figure 3*) et XPS (*tableau II*) avec des proportions variées selon les fibres analysées (3 types). Les clichés MET révèlent la présence d'une couche de silice non négligeable correspondant au profil AES type 1 (*figure 4*).



	occurrence (%)	épaisseur moyenne avant stœchiométrie (nm)
Type 1	40%	56
Type 2	30%	42
Type 3	27%	30

Figure 3 : Différents profils AES des fibres Hi-Nicalon S traitées C

Tableau II: Liaisons chimiques de l'extrême surface des fibres HNS traités C analysées par XPS

Liaison	Energie de liaison (eV)	at. %
SiOC <sub>3</sub>	101,29	7,36
Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	102,28	1,47
<b>SiO<sub>4</sub></b>	<b>103,64</b>	<b>22,6</b>
C-Si	282,7	0,23
C-Si-O	283,41	4,4
<b>Csp<sup>2</sup></b>	<b>284,55</b>	<b>12,21</b>
<b>Csp<sup>3</sup></b>	<b>285,15</b>	<b>10,43</b>
C-CO	285,5	4,32
C-O	286,3	2,61
C=O	287,3	0,79
<b>O1s</b>	<b>532,94</b>	<b>32,69</b>
Ca2p	347,91	0,52
N1s	400,02	0,34
Na1s	1072,19	0,02

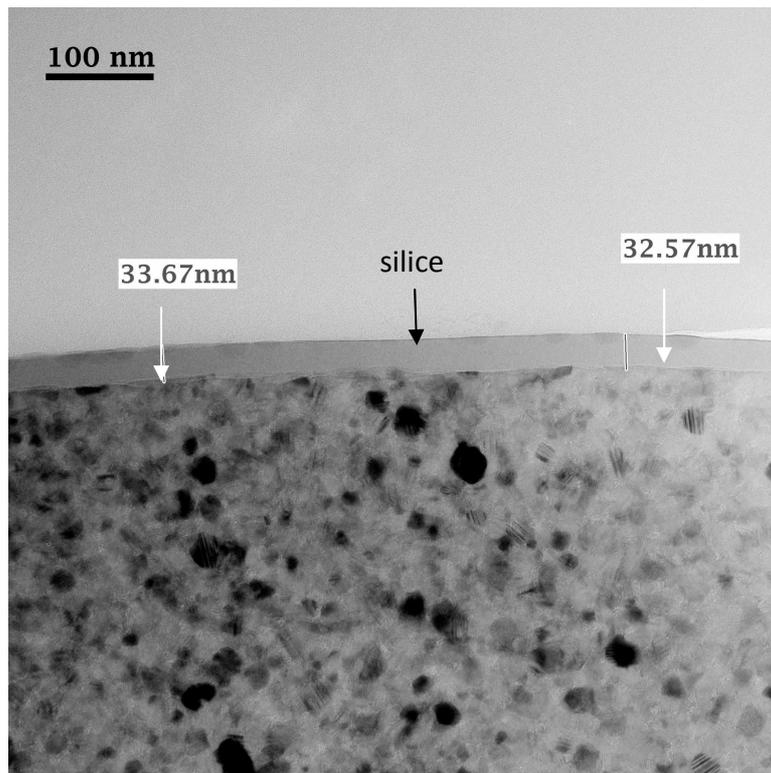


Figure 4 : Clichés MET des fibres Hi-Nicalon S traitées C type 1

**Le traitement C génère une couche de carbone et de silice à la surface des fibres HNS.**

### ***2-2) Traitement B***

Les fibres Hi-Nicalon S ont subi un traitement dit B qui s'effectue habituellement sur les fibres SiC de première et deuxième génération [NASL 1995], [BERT 2001]. Ce traitement génère sur ces fibres une couche de carbone à la surface de ces fibres et permet d'augmenter la liaison interfaciale avec l'interphase pyrocarbone (*cf chapitre 1 partie 2-2-2*). Le traitement B a aussi été effectué sur les fibres Hi-Nicalon S afin d'étudier l'effet de ce traitement sur ces fibres de dernière génération.

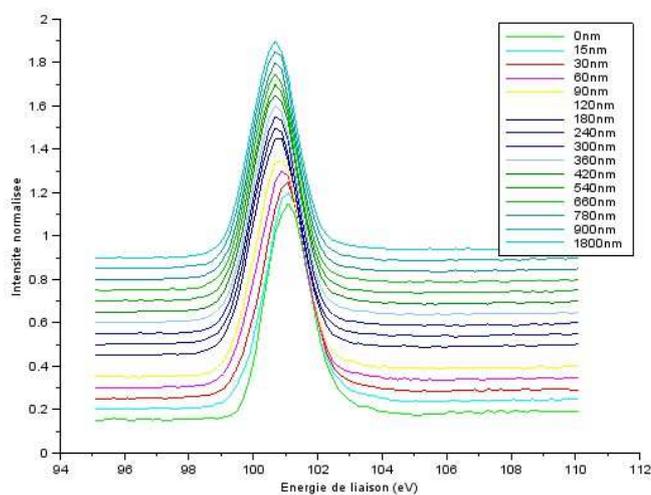
Leur extrême surface a été sondée par XPS (*tableau III*).

Tableau III : Liaisons chimiques de l'extrême surface des fibres HNS traités B analysées par XPS

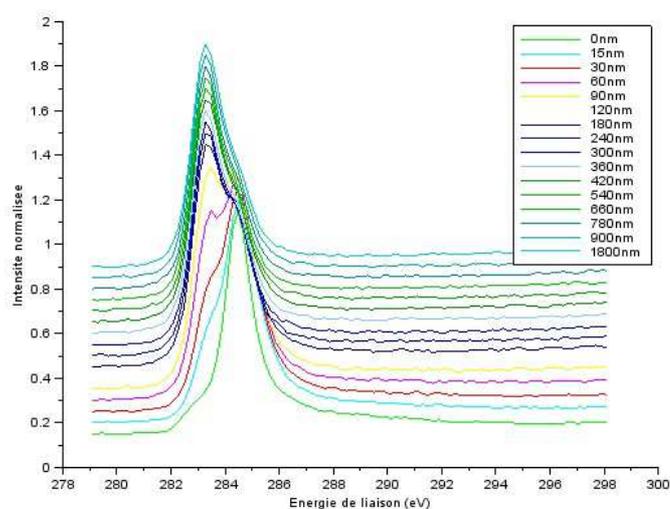
Liaison	Energie de liaison (eV)	at. %
<b>SiC</b>	<b>100,92</b>	<b>10,96</b>
SiOC <sub>3</sub>	101,84	2,32
SiO <sub>3</sub> C	103,4	0,20
C-Si	282,7	3,31
C-Si-O	283,47	7,70
<b>Csp<sup>2</sup></b>	<b>284,35</b>	<b>43,89</b>
Csp <sup>3</sup>	284,95	6,28
C-CO	285,40	8,03
C-O	286,46	4,48
C=O	287,46	2,15
N1s	400,12	1,53
<b>O1s</b>	<b>532,63</b>	<b>9,10</b>

L'extrême surface des fibres traitées B révèlent la présence de carbone libre (principalement hybridé sp<sup>2</sup>) puis de liaisons Si-C.

Les profils de chaque pic du carbone et du silicium ont été réalisés (*figure 5*).



(a)



(b)

Figure 5 : Evolution du pic du silicium (a) et du carbone (b) des fibres Hi-Nicalon S traitées B obtenu en XPS après décapage

Les pics du silicium en fonction de la profondeur de décapage ne varient pas de manière significative : il semble que les liaisons Si-C s'établissent dès les premiers nanomètres.

L'évolution du pic de carbone montre qu'il existe sur environ 60 nm une zone de mélange où carbone ( $E_1 \approx 284,6$  eV) et liaisons Si-C ( $E_1 \approx 283$  eV) cohabitent (apparition du pic du silicium dès les 15 premiers nanomètres) ;

Ces fibres ont été caractérisées par la technique SIMS (trois fibres HNS traitées B ont été analysées puis sur chacune de ces fibres, 8 mesures ont été réalisées). Les résultats montrent l'existence d'une couche de carbone de faible épaisseur ( $\approx 10$  nm).

Enfin, la surface des fibres a été observée au MET (*figure 6*).

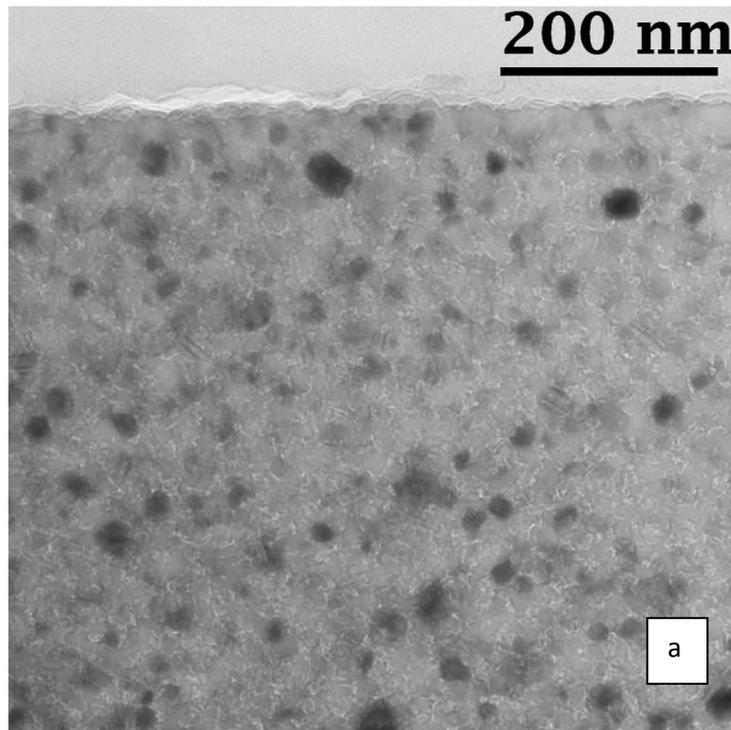


Figure 6 : Clichés MET de la surface des fibres traitées B en fond clair contrasté

Les clichés MET révèlent la présence d'une fine couche de carbone de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

Pour conclure, **le traitement B semble générer une couche de carbone très fine** à la surface des fibres comme en témoigne les différentes caractérisations.

Ce résultat est différent de celui obtenu avec les fibres Nicalon et Hi-Nicalon traitées B qui semblent présenter en surface une couche de carbone plus épaisse.

### **2-3) Traitement A**

Le traitement A a pour but d'éliminer la couche présente initialement en surface des fibres HNS afin de ne laisser que des liaisons SiC.

Des analyses AES (*figure 7*) et XPS (*tableau IV*) ont été effectuées sur ces fibres.

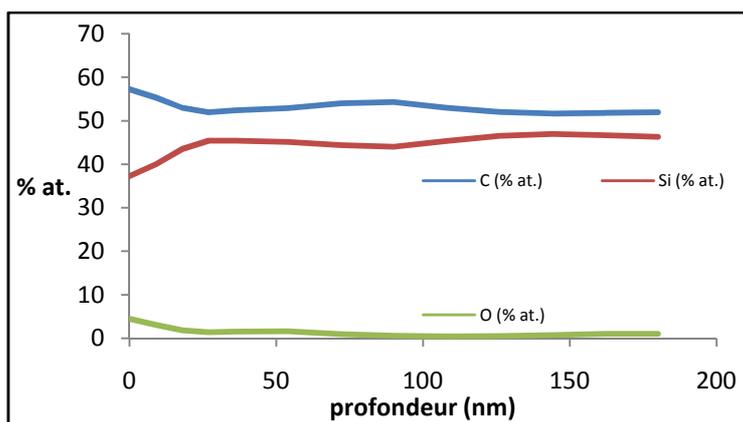


Figure 7 : Profil de composition AES de la surface des fibres traitées A

Tableau IV : Liaisons chimique de l'extrême surface des fibres HNS traitées A analysée par XPS

Liaison	Energie de liaison (eV)	at. %
<b>SiC</b>	<b>100,7</b>	<b>21,87</b>
SiOC <sub>4</sub>	101,32	2,04
<b>C-Si</b>	<b>282,8</b>	<b>20,2</b>
C-Si-O	283,47	2,01
Csp <sup>2</sup>	284,34	8,77
<b>Csp<sup>3</sup></b>	<b>284,8</b>	<b>17,97</b>
C-CO	285,4	7,69
C=O	287,5	0,67
C-OH	286,3	2,68
COOR	288,4	1,86
N1s	400,08	0,96
<b>O1s</b>	<b>532,42</b>	<b>13,28</b>

Le profil AES montre que le rapport C/Si quasi-stœchiométrique s'établit de manière presque instantanée (carbone légèrement majoritaire sur les 30 premiers nanomètres).

Les analyses XPS montrent que l'extrême surface des fibres est composée principalement de liaisons Si-C et de carbone libre hybridé sp<sup>3</sup>. L'oxygène semble être principalement engagé dans des liaisons avec le carbone (adsorption).

Le traitement A semble « mettre à nu » la fibre dans la mesure où la chimie de surface est proche de celle à cœur de la fibre.

Comme précédemment, la surface des fibres a été observée au MET (*figure 8*).

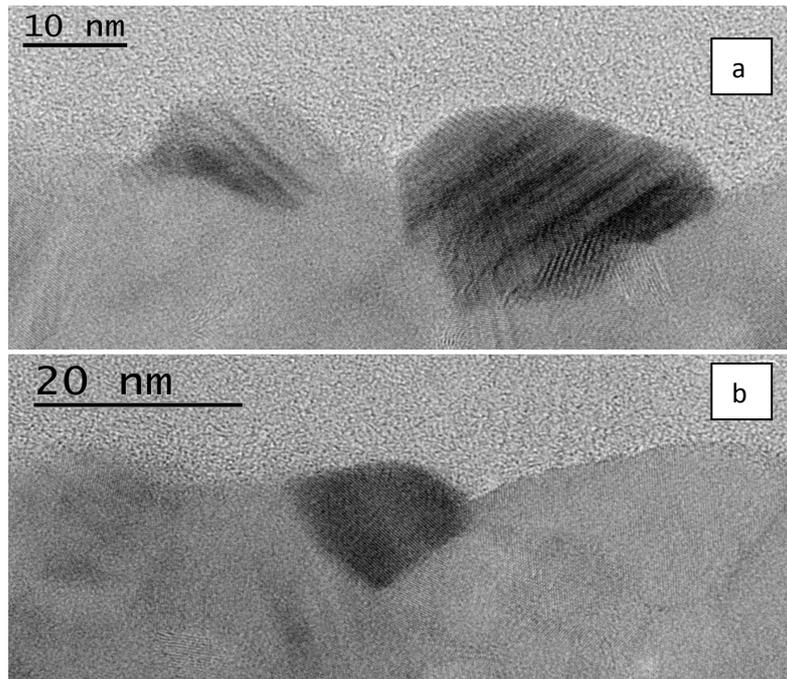


Figure 8 : Clichés HR-MET de la surface des fibres HNS traitées A en deux endroits (a) et (b)

L'extrême surface des fibres observée en MET montre la présence de grains de SiC. Le léger excédent de carbone n'est pas clairement visible mais semble présents sur ces clichés MET.

Ces fibres traitées ont été testées mécaniquement afin de savoir si le traitement génère une modification du comportement mécanique de la fibre. La contrainte à la rupture obtenue est de 3000 +/- 400 MPa. Le traitement A ne dégrade pas le comportement mécanique des fibres.

Pour conclure, **la surface des fibres HNS traitées A présente essentiellement des liaisons Si-C avec un léger excès de carbone libre**. Ce traitement ne dégrade pas mécaniquement les fibres.

Ce traitement ne génère pas que des liaisons Si-C (présence d'un peu de carbone libre et d'oxygène qui se lie facilement aux atomes de carbone par adsorption). Ce traitement a été optimisé afin de diminuer encore la présence de carbone libre et d'oxygène au profit des liaisons Si-C (l'objectif est d'observer une surface de fibre bien homogène chimiquement). Ce traitement est nommé A' dans la suite du mémoire.

La surface des fibres traitée A' a été caractérisée avec la technique XPS et de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) (donne des profils de profondeur avec une très grande sensibilité de détection) (tableau V et figure 9).

Tableau V : Composition chimique (pourcentages atomiques) de l'extrême surface des fibres obtenue en SIMS pour les fibres traitées A et A'

Type de fibre	%	at		
		C	Si	O
Fibre A'		50	40	10
Fibre A		62	24	14

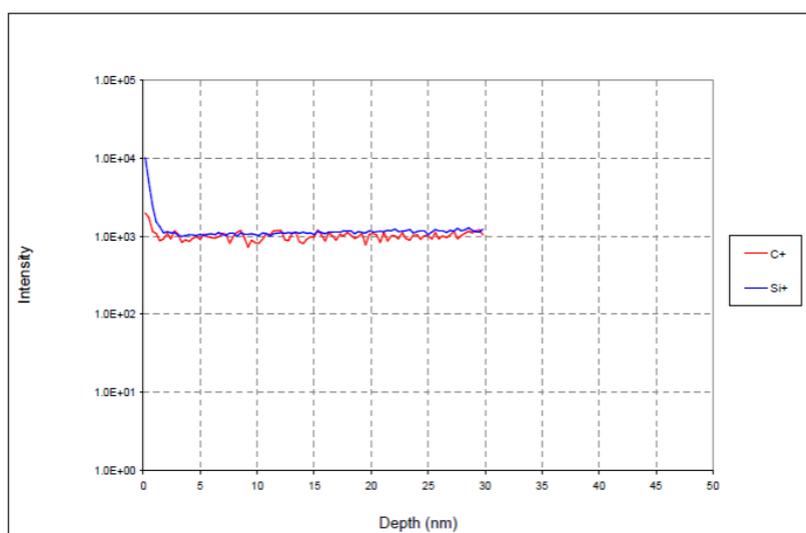


Figure 9 : Résultats SIMS obtenus pour la surface des fibres traitées A'

Les différentes analyses montrent une diminution de la présence de carbone au profit du silicium et l'établissement plus rapide en profondeur du rapport quasi-stoechiométrique Si/C que les fibres traitées A.

Comme précédemment, les fibres traitées A' ont été caractérisées mécaniquement. Les résultats montrent une augmentation globale de 20 % de la contrainte à la rupture (tableau VI) :

Tableau VI : Résultats des tractions monofilamentaires des fibres brutes et traitées A'

	$\phi(\mu\text{m})$	$\sigma$ (MPa)
Fibre A'	12,7 (0,7)*	3400 (800)
Fibres HNS	12,4 (1,4)	2800 (600)

\*() : incertitudes

Ce traitement permet sans doute d'éliminer les défauts de surface expliquant ainsi une augmentation des propriétés mécaniques.

Pour conclure, **l'optimisation du traitement A a permis de diminuer la présence de carbone libre à la surface de la fibre au profit des liaisons Si-C**. Ce traitement ne dégrade pas mécaniquement les fibres mais semble légèrement améliorer leur contrainte à la rupture. La surface des fibres paraît lisse et propre.

#### ***2-4) Conclusion***

Les résultats de caractérisation des fibres Hi-Nicalon S brutes sont cohérents avec la bibliographie d'un point de vue mécanique et de composition chimique surfacique. Cependant, l'épaisseur de la couche de carbone observée à la surface de la fibre semble plus importante qu'attendue et bien plus épaisse que celle de l'interphase PyC généralement utilisées dans les composites renforcés avec des fibres de première et deuxième génération.

Trois traitements ont été réalisés pour étudier l'influence de la nature et de la présence d'une couche de carbone en surface des fibres HNS sur l'adhésion de l'interphase PyC. Ainsi, le traitement C génère à la surface des fibres un mélange de carbone et de silice alors que le traitement B permet d'observer une fine couche de carbone (de l'ordre d'une dizaine de nanomètres). L'effet de l'absence d'une couche de carbone à la surface des fibres sur l'adhésion avec le PyC souhaite aussi être étudiée. Dans ce but, le traitement A a été effectué. Cependant, celui-ci génère encore la présence de carbone libre qui reste minoritaire par rapport aux liaisons Si-C. Ce même traitement a été optimisé (traitement A') pour diminuer la présence de carbone libre au profit de SiC.

### **3) Influence des traitements de fibres sur minicomposites à interphase PyC**

L'influence de ces trois différentes surfaces de fibre (fibres traitées C, B et A (l'optimisation du traitement A n'ayant lieu que tardivement)) sur l'interphase PyC va être examinées. L'étude de la fibre Hi-Nicalon S avec l'interphase PyC s'effectue par le biais de minicomposites.

#### ***3-1) Elaboration de minicomposites à interphase PyC***

L'étude de la liaison interfaciale dépend aussi de l'interphase. Ses conditions d'élaboration dans le cas du PyC sont présentées dans cette partie.

Le précurseur gazeux du pyrocarbone est le propane  $C_3H_8$ . Les dépôts de l'interphase et de la matrice sont successifs et s'effectuent dans le même réacteur.

L'épaisseur de l'interphase est un paramètre important qui joue sur les propriétés mécaniques finales du composite. Comme mentionné dans le chapitre 1 (*cf 1-2-2, Chapitre 1*), l'interphase permet notamment d'adoucir les phénomènes de friction aux interfaces. La fibre Hi-Nicalon S

est très peu rugueuse, une épaisseur d'interphase plus faible que dans le cas des fibres Tyranno SA 3 est nécessaire pour assurer une liaison fibre/matrice suffisamment forte. Sauder *et al.* [SAUD 2010] se sont intéressés à l'influence de l'épaisseur de l'interphase PyC sur des minicomposites renforcés par des fibres Hi-Nicalon S. Deux épaisseurs ont été étudiées : 30 nm et 150 nm. Les contraintes de cisaillement interfacial  $\tau$  déterminées par traction ont été calculées pour chacun des minicomposites : le minicomposite avec l'épaisseur d'interphase la plus faible présente une valeur de  $\tau$  de  $33 \pm 12$  MPa contre  $9 \pm 1$  MPa pour le minicomposite avec l'épaisseur d'interphase de 150 nm.

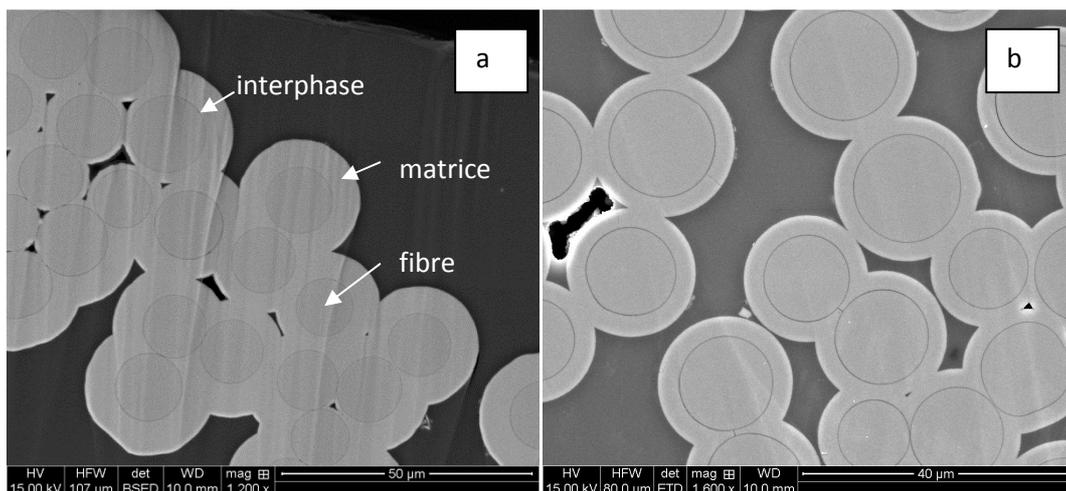
Ainsi, les minicomposites à interphase PyC seront élaborés avec une épaisseur qui se rapproche de 30 nm.

De plus, il est souhaitable d'observer un dépôt homogène à cœur et en surface du fil. Une bonne infiltrabilité peut être obtenue en travaillant à basse pression et température. Etchart-Salas [ETCH 2010] a travaillé sur l'élaboration de minicomposites à fibres Hi-Nicalon avec une interphase PyC dans le même four CVD que celui utilisé pendant cette thèse (temps de séjour inchangé). Ces conditions ont été reprises en ajustant le temps de dépôt afin d'obtenir une faible épaisseur d'interphase.

Le pyrocarbone est obtenu à partir de la décomposition du propane :



Dans les conditions retenues, l'épaisseur obtenue est de 40 nm environ et la présence de liseré noir correspondant à l'interphase entre la fibre et la matrice à cœur et en surface du minicomposite montre que l'infiltration est bien homogène (*figure 10*).



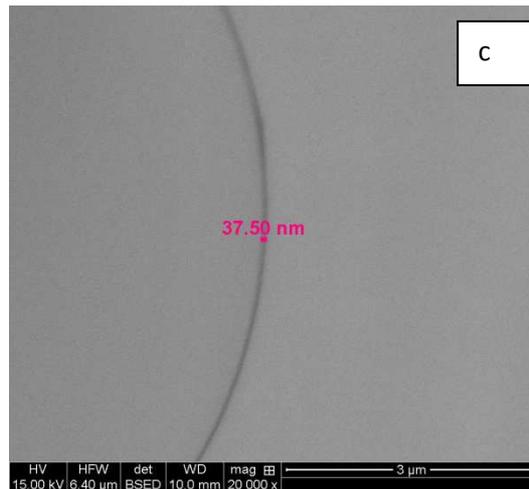


Figure 10 : Clichés MEB en section transverse de minicomposites à interphase PyC : en surface du minicomposite (a), à cœur du minicomposite (b), mesure de l'épaisseur du PyC (c)

Afin de connaître la microtexture du pyrocarbone obtenu, des clichés de diffraction à air sélectionnée (DAS) ont été effectués au MET. En effet, le pyrocarbone qui est un carbone turbostratique présente une organisation locale sous forme de domaines cohérents (comme des grains cristallins) et sont définis par les paramètres de la figure 11.

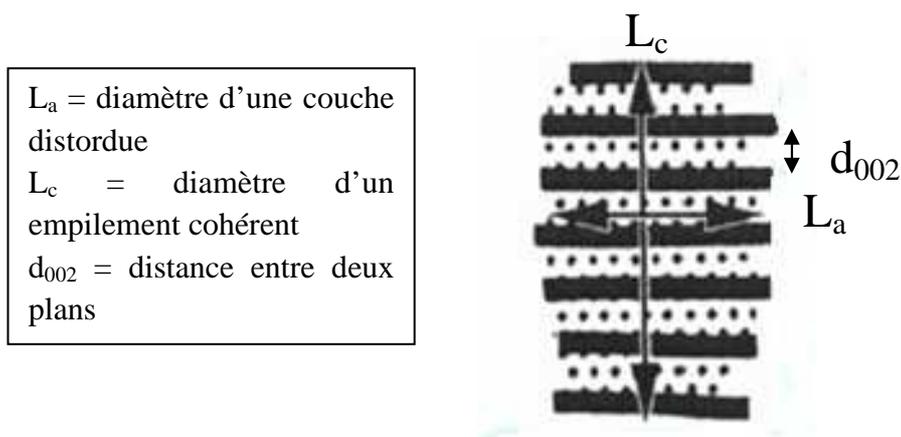


Figure 11 : Schéma d'un carbone turbostratique [VALE 2004]

Ces domaines cohérents peuvent prendre une orientation particulière dépendant du dépôt chimique en voie gazeuse. Ces orientations peuvent être observées par des clichés de diffraction qui permettent de mesurer les différents paramètres des domaines cohérents. En effet, le pyrocarbone qui est turbostratique, diffracte sous forme d'anneaux diffus et l'ouverture angulaire de l'arc de diffusion traduit une orientation angulaire moyenne (OA) des domaines cohérents du pyrocarbone. Plus précisément, l'arc de diffraction observé est l'intensité de diffraction que l'on peut assimiler à une gaussienne (figure 12). La gaussienne est obtenue en intégrant l'anneau correspondant aux domaines  $d_{002}$  par le biais de logiciels (Fit2D, EVA).

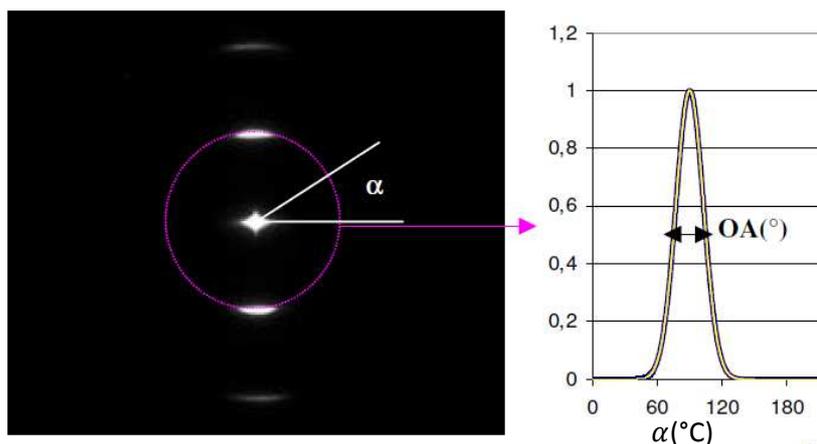


Figure 12 : Détermination de l'angle d'orientation  $OA$  par diffractogramme DAS électronique [VALE 2004]

La largeur à mi-hauteur du pic permet de donner l'ouverture angulaire en degré.

La classification de la microtexture du pyrocarbone en fonction des orientations angulaires a été effectuée par Hüttinger et Reznik [REZN 2002] (tableau VII).

Tableau VII : Correspondance des microtextures du pyrocarbone en fonction de l'OA [REZN 2002]

$OA(^{\circ})$	Classe
$OA=180$	Isotropic
$80 < OA < 180$	Low textured
$50 < OA < 80$	Medium textured
$OA < 50$	High textured

Le diffractogramme DAS du pyrocarbone élaboré dans les conditions décrites ci-dessus (tableau VIII) est représenté par la figure 13.

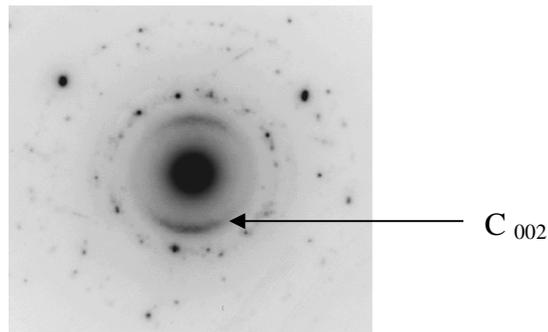


Figure 13 : DAS (négatif) du pyrocarbone élaboré dans les conditions définies par tableau VII

Après intégration de l'anneau 002, l'OA obtenue est de  $52^\circ$  ce qui classerait le pyrocarbone comme **moyennement anisotrope** (presque très texturé) d'après le classement de Reznik et Hüttinger. Du fait de son anisotropie, l'interphase élaborée semble être un bon déviateur de fissures.

*N.B.* : La classification proposée par Le Poche présentée dans le chapitre 1 n'a pas été utilisée pour déterminer l'anisotropie du pyrocarbone. En effet, sa classification nécessite d'effectuer des caractérisations Raman, or l'épaisseur de l'interphase élaborée n'est pas assez importante pour réaliser ces analyses.

Cette interphase PyC va être utilisée pour l'étude des fibres Hi-Nicalon S avec l'interphase PyC.

### 3-2) Caractérisations mécaniques

L'étude de l'influence des différentes compositions surfaciques présentées ci-dessus au niveau de liaisons interfaciales va se faire par le biais de caractérisations mécaniques de minicomposites. Plus précisément, il s'agit de tractions monotones et cyclées. Pour s'assurer de la reproductibilité des résultats, environ sept minicomposites de chaque type de fibres traitées sont caractérisés. Par souci de lisibilité, la courbe de traction moyenne et représentative d'un lot de minicomposites est donnée dans les figures suivantes. Les minicomposites présentés présentent environ le même taux volumique de fibre et de matrice, à savoir un  $V_f$  aux alentours de 40%.

Les courbes issues de traction monotones sont présentées en figure 14.

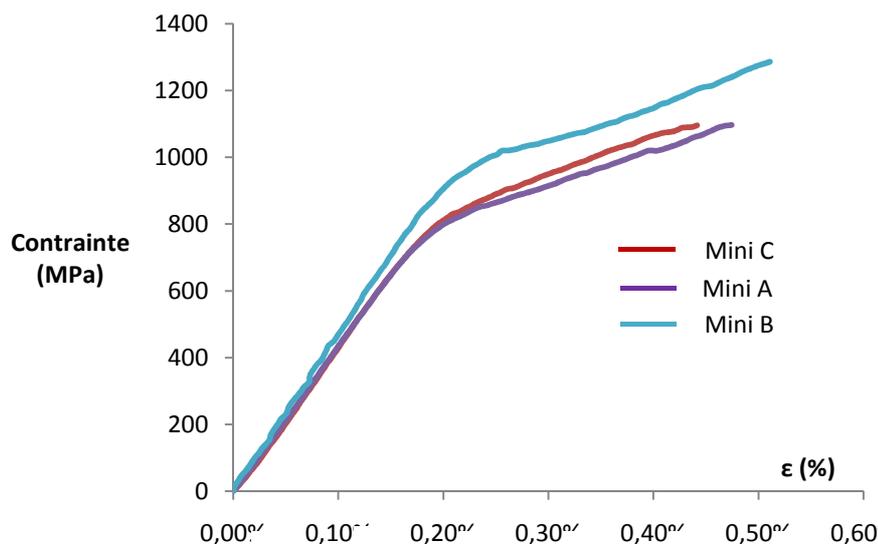
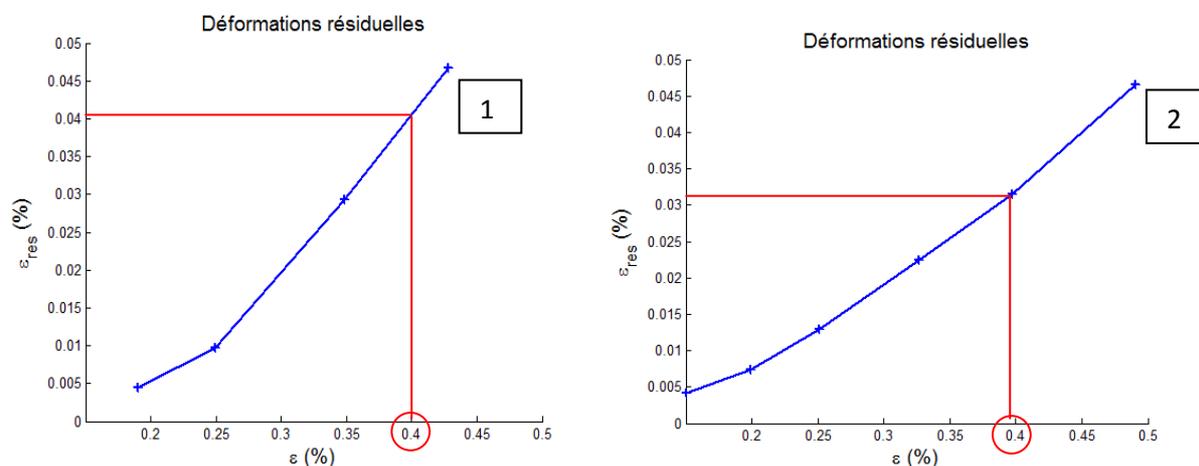


Figure 14 : Courbes de tractions monotones des différents lots de minicomposites à interphase PyC

Les courbes de traction monotone révèlent une différence concernant le minicomposite à fibres traitées B. En effet, la limite de la contrainte élastique semble plus élevée, environ 200 MPa de plus pour ce minicomposite que pour les autres. **Le début de la fissuration matricielle est retardé pour le minicomposite avec des fibres traitées B.**

Les déformations résiduelles qui apparaissent au cours des boucles d'hystérésis ont été analysées en fonction des déformations (*figure 15*).



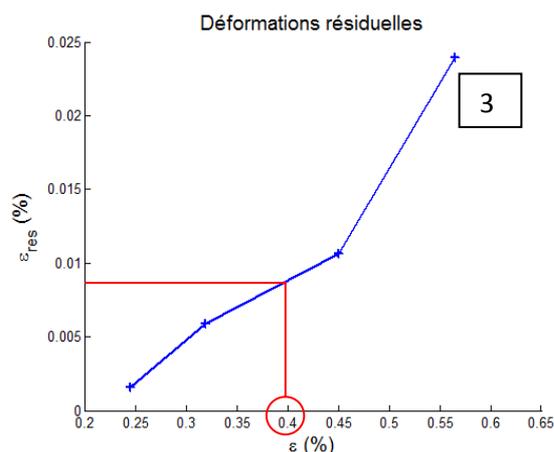


Figure 15 : Déformations résiduelles en fonction de la déformation pour les minicomposites traités C (1), A (2) et B (3)

Les déformations résiduelles sont moins importantes pour les minicomposites traités B que pour les minicomposites A et C. En effet, pour une déformation de 0,4 %, la déformation résiduelle associée pour le minicomposite traité B est légèrement inférieure à 0,01 % alors que pour les minicomposites A et C, les déformations résiduelles sont respectivement de 0,04 % et 0,032 %.

Le pas de fissuration  $d_s$  a été déterminé pour chaque lot de minicomposites. Le modèle Coradi [CORA 2014] a été utilisé pour déterminer l'énergie de liaison interfaciale  $G_i^c$  comme expliqué dans le chapitre 2 (section 3-3-2-2).

Le tableau VIII présente les valeurs issues des tests de traction et du modèle numérique obtenues pour les différents minicomposites.

Tableau VIII : Valeurs issues des essais de traction et du modèle numérique

	section (mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_{ei}$ (%)	$\sigma_{ei}$ (MPa)	E(GPa)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (MPa)	$d_s$ ( $\mu$ m)	G(J/m <sup>2</sup> )	$\tau$ MPa(modèle Olivier)
<b>Mini C</b> [6 essais]	0,120	0,16 (0,007)	680 (30)	413 (2)	0,54 (0,08)	1150 (70)	160	3,6 (0,20)	24,3 (4,7)
<b>Mini B</b> [6 essais]	0,101	0,22 (0,010)	890 (50)	415 (2)	0,48 (0,07)	1200 (80)	90	4,2 (0,40)	34,4 (4,0)
<b>Mini A</b> [6 essais]	0,118	0,17 (0,004)	700 (17)	414 (2)	0,60 (0,12)	1200 (200)	110	3,4 (0,10)	28,7 (5,6)

( ) : incertitudes,  $\varepsilon_{el}$  : élongation à la limite élastique,  $\sigma_{el}$  : contrainte à la limite élastique,  $E$  : module de Young,  $\varepsilon_r$  : élongation à la rupture,  $\sigma_r$  : contrainte à la rupture,  $d_s$  : distance entre deux fissures,  $G_i^c$  : énergie de rupture,  $\tau$  : contrainte de cisaillement interfacial (obtenue par modèle Olivier [OLIV 1998] (cf chapitre 2))

Les minicomposites à fibres traitées B se démarquent en présentant une valeur de contrainte à la limite élastique plus forte de 20 % environ et un pas de fissuration plus faible. Les valeurs de contrainte et d'élongation à la rupture diffèrent peu entre les différents minicomposites.

Le module de Young est d'environ 415 GPa pour les trois minicomposites, ce qui correspond approximativement à la valeur attendue par la théorie (loi des mélanges) :

$$E_{théorique} = E_f * V_f + E_m * V_m = 422 \text{ GPa}$$

$$\text{avec } E_f = 420 \text{ GPa, } E_m = 424 \text{ GPa, } V_f = 0,4 \text{ et } V_m = 0,6$$

L'énergie de rupture  $G_i^c$  déterminée à partir du modèle Coradi [CORA 2014], est légèrement plus élevée pour le minicomposite à fibres traitées B.

La valeur de l'énergie de liaison interfaciale est très peu mentionnée dans la bibliographie. Afin de comparer les résultats expérimentaux avec la bibliographie, la valeur de la contrainte de cisaillement interfacial  $\tau$  a été étudiée. Cette valeur a été déterminée avec la méthode Olivier [OLIV 1998] qui utilise la largeur des boucles d'hystérésis obtenues en traction cyclée.

Le calcul de  $\tau$  confirme la légère supériorité de la liaison interfaciale du minicomposite à fibres traitées B. Ces valeurs ont été comparées à celle de la bibliographie [BUET 2013] [REBI 2000] [SAUD 2010] et montrent que les liaisons interfaciales obtenus sont des liaisons faibles car les valeurs sont inférieures à 100 MPa.

Si l'effet est visible sur l'allure des courbes de traction, l'amélioration du minicomposite traité B semble limitée au regard des valeurs interfaciales obtenues.

Les faciès de rupture des différents minicomposites ont été observés au MEB (figure 16). L'intérêt est de pouvoir mesurer la longueur des fibres extraites. En effet, plus les longueurs d'extraction sont importantes, plus la liaison interfaciale est faible.

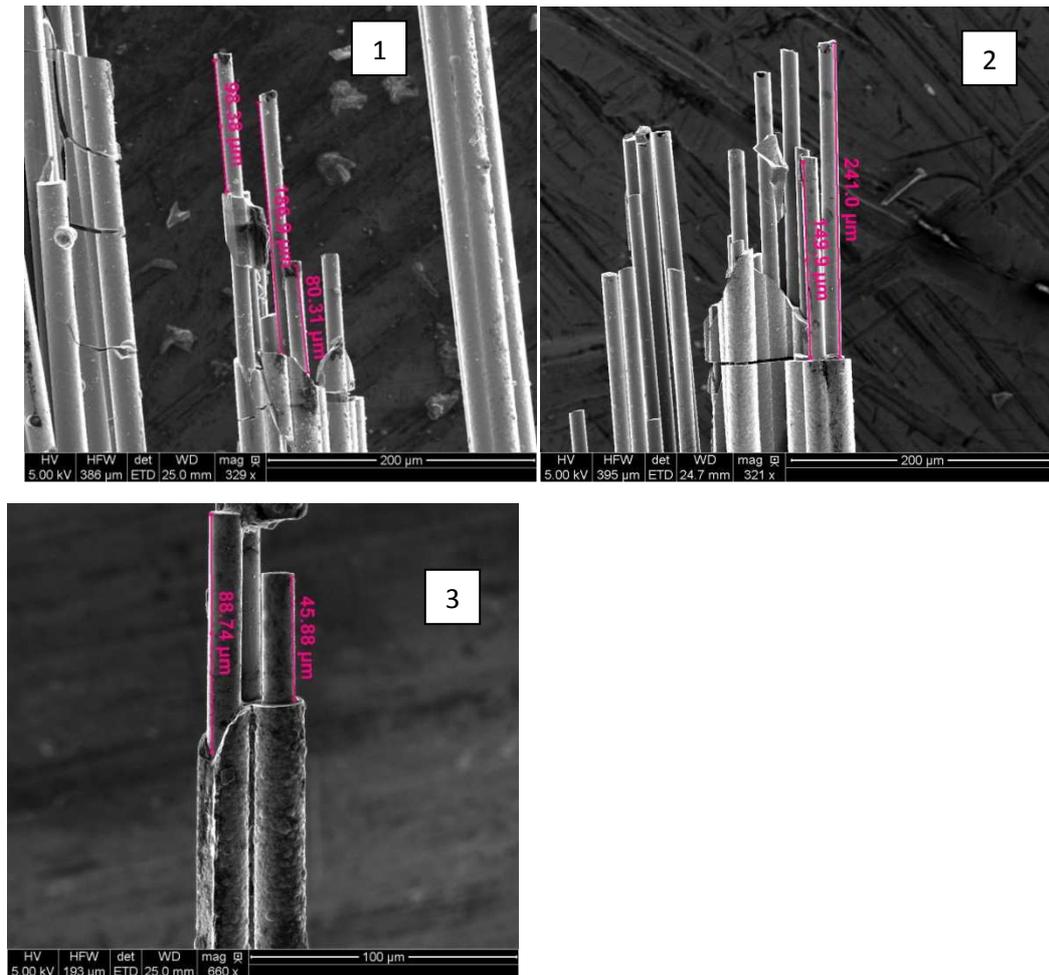


Figure 16 : Clichés MEB des faciès de ruptures des minicomposites à fibres traitées désensimé C (1), A (2) et B (3)

Les faciès de rupture donnent des longueurs de déchaussement plus courtes ( $\approx 90 \mu\text{m}$ ) pour le minicomposite traité B. Les longueurs de décohésions semblent être plus importantes (entre 80 et 250  $\mu\text{m}$ ) pour les minicomposites C et A.

**Les tractions monotones et cyclés semblent indiquer une légère amélioration de la liaison globale fibre/matrice pour le minicomposite traité B.** Les valeurs interfaciales  $G_i^c$  et  $\tau$  indiquent également cette différence. Les longueurs d'extraction observées et les pas de fissuration mesurés sont cohérents avec les constatations faites en traction.

### 3-3) Caractérisations morphologiques

Il semble intéressant d'interpréter et corrélérer ces résultats mécaniques avec les propriétés physico-chimiques. Pour cela, des observations MET ont été réalisées pour les minicomposites à fibres traitées C et traitées B. La technique de préparation des échantillons et d'observation MET étant assez lourde, le minicomposite à fibres traitées A n'a pas été observé puisqu'il ne présente pas de différences mécaniques significatives avec le minicomposite C.

Les échantillons ont été préparés à partir de morceaux de minicomposites issus de traction afin de pouvoir identifier les lieux de décohésion (figure 17).

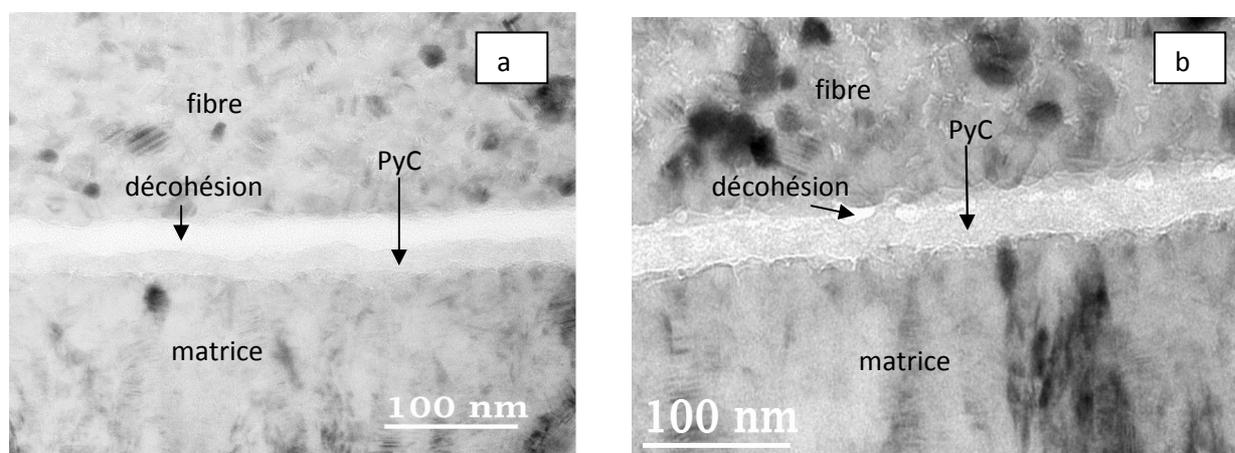


Figure 17 : Clichés MET fond clair en section transverse : minicomposite C (a), minicomposite B (b)

Pour les deux minicomposites, des zones amorphes correspondant à de la décohésion (qui peuvent être éventuellement remplies de résine de préparation) sont observées à l'interface fibre-PyC. Cependant pour le minicomposite B, les décohésions semblent moins prononcées, plus localisées et moins étendues que dans le cas du minicomposite désensimé.

Les observations en haute résolution (figures 18 et 19) montrent **une présence plus importante de plans graphitiques organisés à la surface de la fibre pour le minicomposite B que pour le minicomposite C**. Pour le minicomposite B, ces plans de carbone peuvent correspondre à l'interphase déposée ou bien à du carbone déjà présent avant le dépôt (issus du traitement B). Les zones de décohésion ont pu être observées sur tous les clichés haute résolution du côté de la fibre pour les deux minicomposites : elle est de  $27 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$  de large pour le minicomposite de référence et inférieure à 10 nm de large pour le minicomposite B. La zone de décohésion semble moins étendue pour ce dernier, ce qui est en accord avec les meilleures propriétés mécaniques obtenues pour ce minicomposite.

**Les décohésions des deux minicomposites se produisent du côté de la fibre ce qui est habituellement observé dans les composites SiC/PyC/SiC avec une liaison interfaciale fibre-matrice globalement faible.**

*N.B.* : L'éventuelle présence de silice en surface de la fibre C peut être confondue avec la résine amorphe de préparation de l'échantillon MET qui s'est infiltrée dans la décohésion.

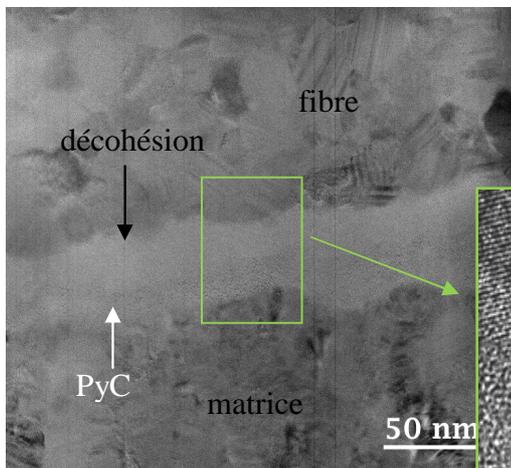
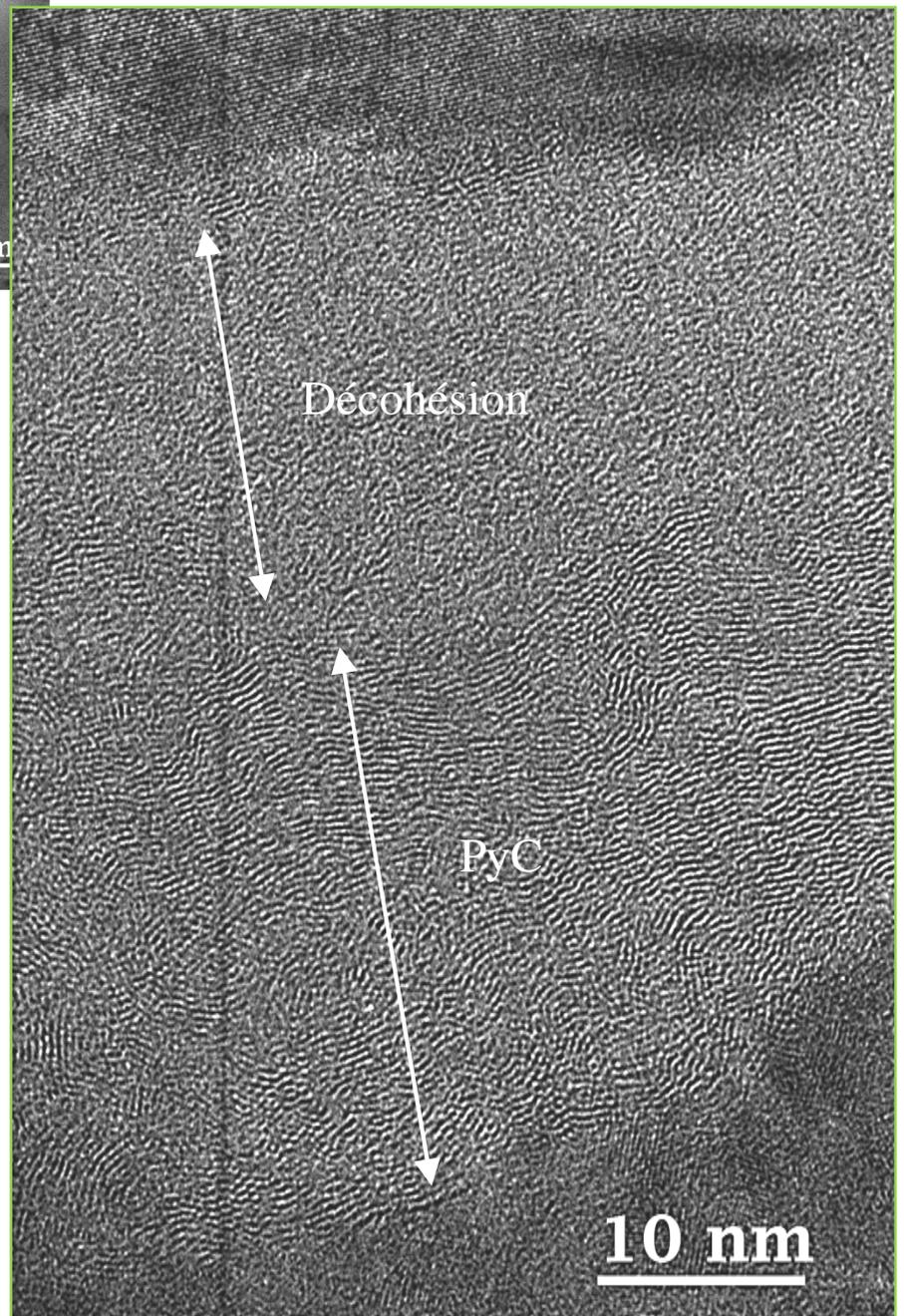


Figure 18 : *Observation MET haute résolution du minicomposite C en section transverse*



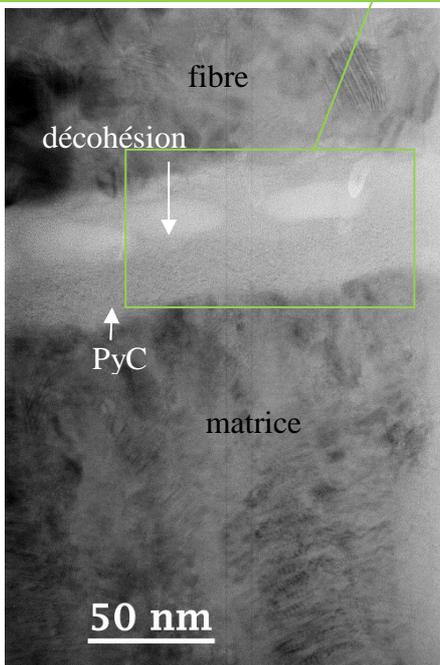
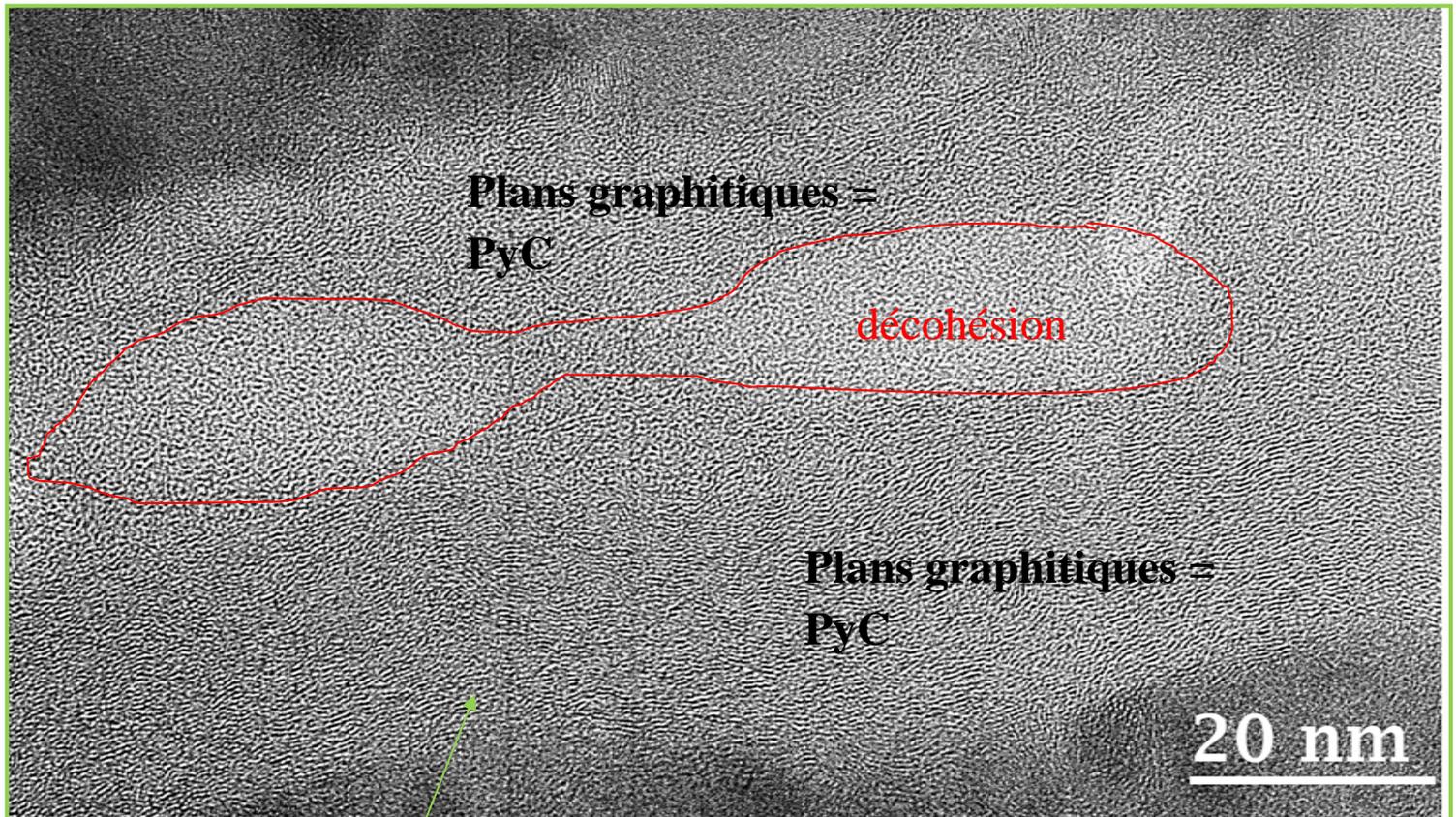


Figure 19 : Observation MET haute résolution du minicomposite B en section transverse

### 3-4) Conclusion

L'influence de la composition surfacique de la fibre Hi-Nicalon S avec l'interphase PyC a été étudiée en considérant trois états de surfaces différents : une surface avec un mélange de carbone et de silice (fibres traitées C), une surface composée majoritairement de liaisons Si-C (fibres traitées A) et une surface présentant une fine couche de carbone (fibres traitées B).

Cette influence a été analysée à partir de caractérisations de minicomposites. Les résultats mécaniques de traction **montrent une légère amélioration pour les minicomposites avec les fibres traitées B** : augmentation de la contrainte à la limite élastique, peu de déformations résiduelles, pas de fissuration le plus faible. Les clichés MET montrent que la décohésion est la moins prononcée pour ce minicomposite. Cette amélioration peut s'expliquer par une meilleure adhésion chimique de l'interphase PyC à la surface de la fibre : l'interphase semble mieux s'accrocher à la couche de carbone présente et adhérente à la surface de la fibre.

Même si les résultats mécaniques donnent les meilleurs résultats pour le minicomposite B, il s'agit encore de liaisons faibles d'après les valeurs de liaisons interfaciales (énergies et contraintes de cisaillement interfacial). De plus, la rupture apparaît dans tous les cas adhésive (à la surface de la fibre) au lieu d'être cohésive (dans l'interphase elle-même).

Le même traitement B a été effectué sur les fibres de première génération Nicalon [NASL 1995]. Pour rappel, les fibres Nicalon présentent à leur surface une couche de silice qui ne permet pas au PyC d'adhérer à la surface de la fibre. La liaison interfaciale dans cette configuration est faible.

Le traitement B induit une amélioration de la liaison interfaciale avec l'obtention d'une rupture cohésive (figure 20).

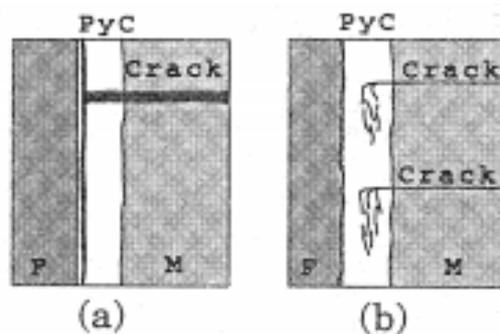


Figure 20 : Schéma de l'effet du traitement B sur les fibres Nicalon avec une interphase PyC : sans traitement (a), avec traitement B (b) [NASL 1995]

Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le traitement B n'a pas le même comportement sur les fibres Hi-Nicalon S. En effet, le traitement B ne génère pas une couche de carbone parfaitement uniforme à la surface des fibres Hi-Nicalon S contrairement aux fibres de première génération. L'absence d'une couche de carbone bien homogène pourrait expliquer que la rupture reste adhésive même s'il permet d'améliorer légèrement la liaison interfaciale. Dans tous les cas, le PyC semble mieux s'accrocher sur une couche de carbone elle-même adhérente à la surface de la fibre.

Il est nécessaire de préciser que les fibres de première génération présentent un module de Young plus faible que les Hi-Nicalon S : 220 contre 420 GPa, comme les coefficients de dilatation thermique :  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  pour la fibre Nicalon contre  $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  pour la Hi-Nicalon S. De ce fait, la contrainte thermique des fibres Nicalon est plus faible que celle des Hi-Nicalon S et de la matrice SiC. Des phénomènes de mise en compression de la fibre Nicalon peuvent apparaître, évitant ainsi l'apparition de décohésion entre la fibre et l'interphase.

Pour conclure, la présence d'une fine couche de carbone à la surface de la fibre Hi-Nicalon S induit une faible augmentation des propriétés mécaniques dues certainement à une légère amélioration d'affinité chimique entre la surface de cette fibre et l'interphase PyC.

La présence de liaisons Si-C à la surface des fibres Hi-Nicalon S ne semble pas induire une bonne affinité chimique avec l'interphase PyC. En effet, les résultats mécaniques obtenus indiquent une liaison plus faible qu'avec le traitement B. La présence de silice mélangée avec du carbone à la surface des fibres traitées C induit une liaison aussi faible qu'avec le traitement A.

Pour la suite de l'étude avec l'interphase BN, le traitement sélectionnée est celui de A'. En effet, les fibres de départ ou traitées B et C présentent en surface du carbone libre ou des mélanges carbone-silice. Comme déjà montré dans la littérature avec les fibres de générations précédentes, la silice est néfaste à l'adhésion du BN [NASL 1995] et le carbone est à éviter pour la tenue à l'oxydation (intérêt de remplacer l'interphase PyC par du BN).

Avant de s'intéresser à l'influence de différents états de surface des fibres HNS sur l'adhésion avec l'interphase BN, l'influence des conditions d'élaboration de l'interphase BN est étudiée.



## **Chapitre 4 :**

**Comportement mécanique de l'interphase  
BN : influence de la température et du  
temps de dépôt ; comparaison avec  
l'interphase PyC**



## **Chapitre 4 : Comportement mécanique de l'interphase BN : influence de la microstructure ; comparaison avec l'interphase PyC**

Sommaire

<b>1) Influence de la température d'élaboration du BN sur les propriétés mécaniques des minicomposites .....</b>	<b>117</b>
1-1) Influence de la température d'élaboration BN sur la microstructure.....	118
1-2) Influence de la microstructure du BN sur le comportement mécanique.....	120
1-2-1) Caractérisation par traction .....	120
1-2-2) Caractérisation par indentation .....	129
1-3) Choix des paramètres initiaux de l'interphase BN.....	132
1-4) Conclusion .....	133
<b>2) Comparaison mécanique avec l'interphase PyC.....</b>	<b>134</b>
2-1) Eléments de comparaison.....	134
2-2) Comparaison.....	135
<b>3) Bilan .....</b>	<b>138</b>

Avant de se concentrer sur l'influence des traitements de fibre sur l'adhésion interfaciale fibre/interphase BN, il est nécessaire de fixer certains paramètres d'élaboration de l'interphase BN.

Ce chapitre s'intéresse au comportement mécanique de l'interphase BN sur minicomposites, à savoir l'influence de la température d'élaboration et du temps de dépôt (influence de l'épaisseur de l'interphase). L'étude de ces paramètres s'est avérée nécessaire puisqu'ils conditionnent la démarche à adopter pour l'influence des traitements de fibres.

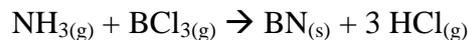
Les autres paramètres d'élaboration de l'interphase BN, à savoir les débits des gaz précurseurs, la présence de gaz diluants ainsi que la pression de travail n'ont pas fait l'objet d'investigation. Cette étude est réservée à la thèse menée par Carminati qui concernent les interphases de type BN de compositions variables et réactivité optimisée.

Après avoir déterminé les conditions d'élaboration de l'interphase BN, la deuxième partie de ce chapitre présente la comparaison du comportement mécanique des minicomposites à interphase PyC.

## 1) Influence de la température d'élaboration du BN sur les propriétés mécaniques des minicomposites

Les minicomposites à interphase BN sont élaborés dans un réacteur CVD différent de celui utilisé pour les minicomposites à interphase PyC. En effet, ce dernier n'est pas équipé de lignes de précurseurs gazeux de l'interphase BN. Le four utilisé pour l'interphase BN présente des dimensions différentes (diamètre et longueur du tube plus petites) (*cf chapitre 2*). Afin de conserver le même temps de séjour des gaz pour l'élaboration de la matrice SiC, les débits d'hydrogène et de méthyltrichlorosilane ont été adaptés.

Les précurseurs gazeux utilisés pour élaborer l'interphase BN sont l'ammoniac NH<sub>3</sub> et le trichlorure de bore BCl<sub>3</sub> :



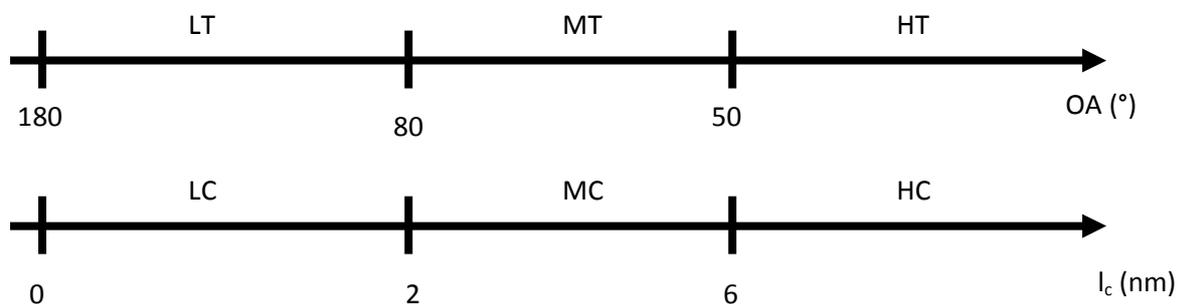
Le trichlorure de bore a été préféré au trifluorure de bore du fait de son caractère moins agressif.

Les conditions d'élaboration de l'interphase BN, à savoir débits et pression, ont été imposées par l'industriel Herakles et pris en commun avec la thèse de Carminati. Les dépôts s'effectuent à basse pression afin d'obtenir une bonne infiltrabilité dans une mèche. En plus des gaz précurseurs, l'hydrogène et l'argon sont également présents dans le système. Leurs intérêts ne sont pas discutés dans ce mémoire.

### ***1-1) Influence de la température d'élaboration BN sur la microstructure***

La température d'élaboration de l'interphase BN va jouer sur la cristallinité et la texture du dépôt. Des interphases BN à différentes températures ont été élaborées et caractérisées au MET. Les clichés de diffraction électronique à aire sélectionnées (DAS) permettent de mesurer l'orientation angulaire (OA) qui témoigne de l'anisotropie du dépôt. La longueur de cohérence ( $l_c$  002) qui renseigne sur la cristallinité du dépôt, est obtenue à partir de la largeur à mi hauteur des pics de DRX (diffraction à rayonnement X) (*cf thèse Carminati*).

A l'instar du PyC, une double échelle a été mise en place afin de classer les différents BN élaborés (*cf figure 1*). Ce classement se base sur les valeurs de OA et  $l_c$ , autrement dit il dépend de la texture et de la cristallinité.



LT : faiblement texturé, MT : moyennement texturé, HT : hautement texturé

LC : faiblement cristallisé, MC : moyennement cristallisé, HC : hautement cristallisé

Figure 1 : Double échelle de classement de la cristallinité et texture du BN

*N.B.* : La texture désigne l'orientation préférentielle des cristallites du matériau ; la cristallinité est l'arrangement des atomes dans un cristal.

Des interphases BN ont été élaborées à deux températures différentes, 900°C et 1200°C et caractérisées au MET.

Les clichés MET de la figure 2 montrent que le BN élaboré à 900°C ne présente pas d'organisation significative : les cristallites sont présentes sous forme de plans de quelques nanomètres ( $\approx 5$  nm) de long orientés de manière aléatoire. A 1200°C, l'organisation structurale du BN est largement plus marquée avec la présence de cônes monocristallins et de plans BN de quelques 10 nm de long parallèles à la surface de la fibre.

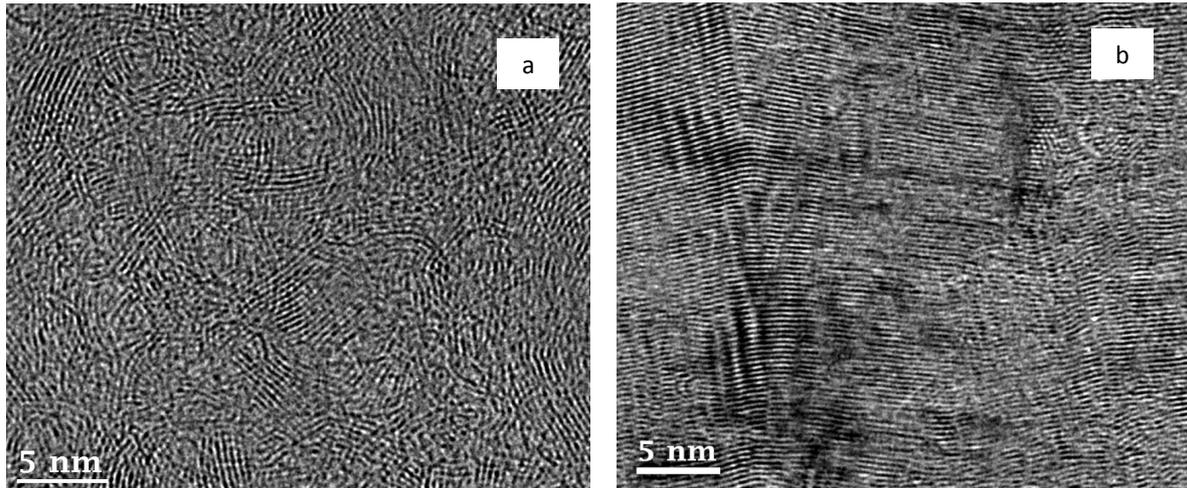
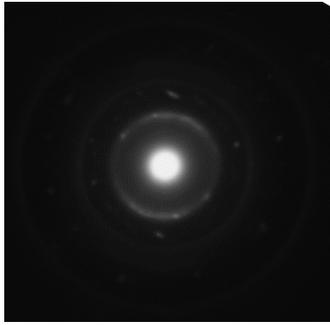
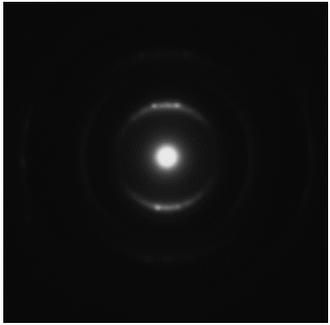


Figure 2 : Observation des clichés MET-HR de l'interphase BN élaborée à 900°C (a) et 1200°C (b)

Les clichés DAS et les OA de ces deux BN sont présentés sur le *tableau I*.

Tableau I : Valeurs des orientations angulaires OA et les clichés DAS associés pour les interphases BN 900°C et 1200°C

	BN 900°C	BN 1200°C
OA (°)	100	34
Clichés DAS		

Les arcs 002 pour le BN 900°C sont plus diffus que ceux du BN 1200°C. Ces clichés sont cohérents avec les valeurs OA obtenues.

Les résultats sont regroupés dans le *tableau II*.

Tableau II : Texture et cristallinité du BN en fonction de la température

Type de BN	Texture BN	Cristallinité BN
BN 900°C	LT	LC
BN 1200°C	HT	(M-H)C

Pour conclure, l'organisation la plus forte entre les deux BN étudiés est celle du BN 1200°C. L'augmentation de la température de 900°C à 1200°C, a pour effet d'augmenter le degré de cristallisation et la texture.

## 1-2) Influence de la microstructure du BN sur le comportement mécanique

### 1-2-1) Caractérisation par traction

Afin de connaître l'influence des différentes microstructures du BN en tant qu'interphase, deux lots de minicomposites ont été élaborés et caractérisés mécaniquement (figure 3). Il s'agit de minicomposites avec des fibres traitées A' (lot de référence pour l'étude avec l'interphase BN). Un lot est élaboré avec une interphase BN 900°C et l'autre avec une interphase BN 1200°C. Les épaisseurs d'interphase sont similaires : environ 250 nm (épaisseur prise en s'inspirant des travaux de Le Gallet [LE GA 2001]). Pour obtenir cette épaisseur, le temps de dépôt de l'interphase BN à 900°C est de 30 min, celui du BN à 1200°C est de 5 min. Ainsi, seule la microstructure des interphases diffère dans ces minicomposites.

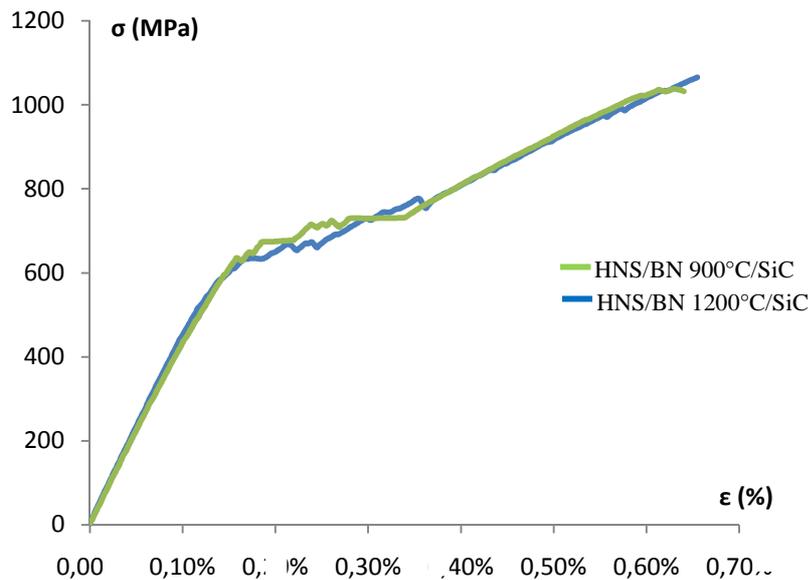


Figure 3 : Courbes de tractions moyennes des minicomposites avec BN 900°C et BN 1200°C (traitement fibres A').

Les minicomposites présentent un comportement pseudo-ductile. Les courbes présentent la même allure avec des contraintes et déformation en limite de linéarité et à rupture similaires (tableau III).

Des essais cyclés ont été réalisés et ne montrent pas de différences au niveau de la largeur des boucles d'hystérésis ainsi que les déformations résiduelles.

La mesure du pas de fissuration et l'utilisation du modèle Coradi ont permis de déterminer l'énergie de liaison interfaciale  $G_i^c$  pour les deux minicomposites (*tableau III*).

Tableau III : Valeurs mécaniques issues des essais de traction

	$\epsilon_{\text{él}}$ (%)	$\sigma_{\text{él}}$ (MPa)	d ( $\mu\text{m}$ )	$G_i^c$ (J/m <sup>2</sup> )
<b>Minicomposite BN 900°C</b> [7 essais]	0,13 (0,02)	570 (90)	120	<b>2,1</b> (0,4)
<b>Minicomposite BN 1200°C</b> [7 essais]	0,13 (0,01)	580 (50)	160	<b>2,0</b> (0,5)

Les valeurs de  $G_i^c$  sont similaires et faibles, ce qui témoigne d'une liaison fibre-matrice faible.

Les faciès de rupture ont été observés au MEB (*figure 4*).

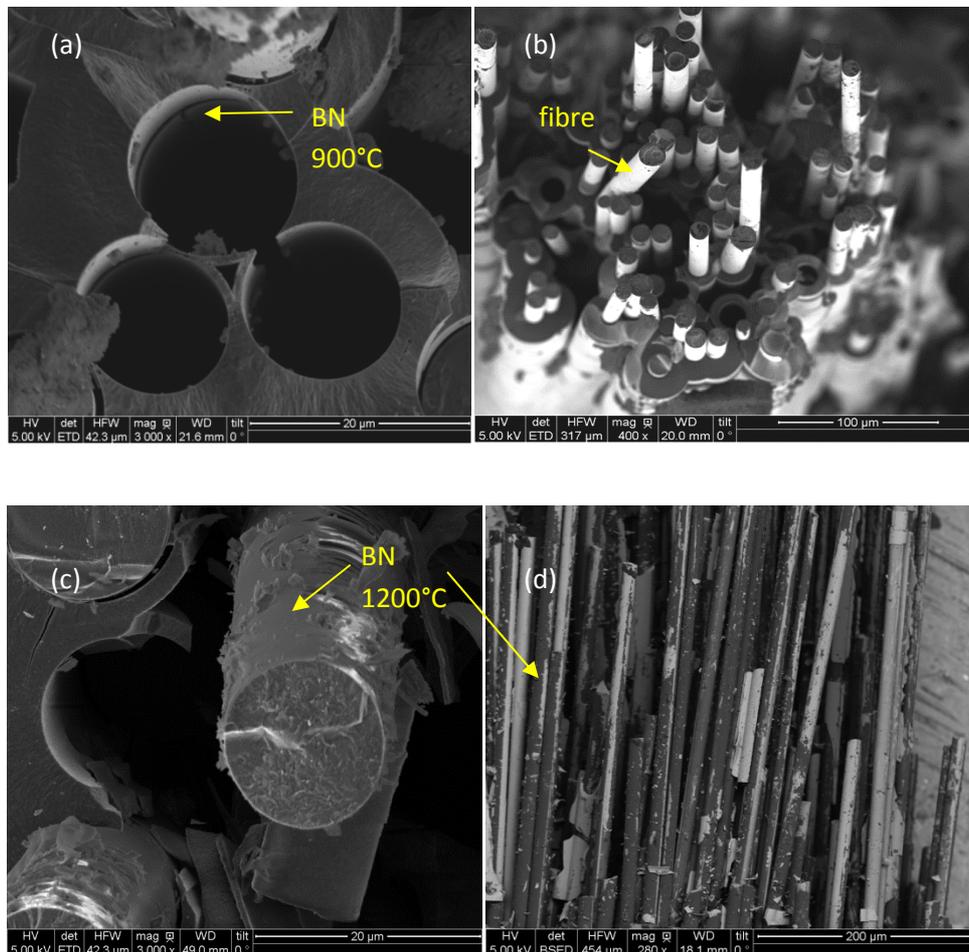
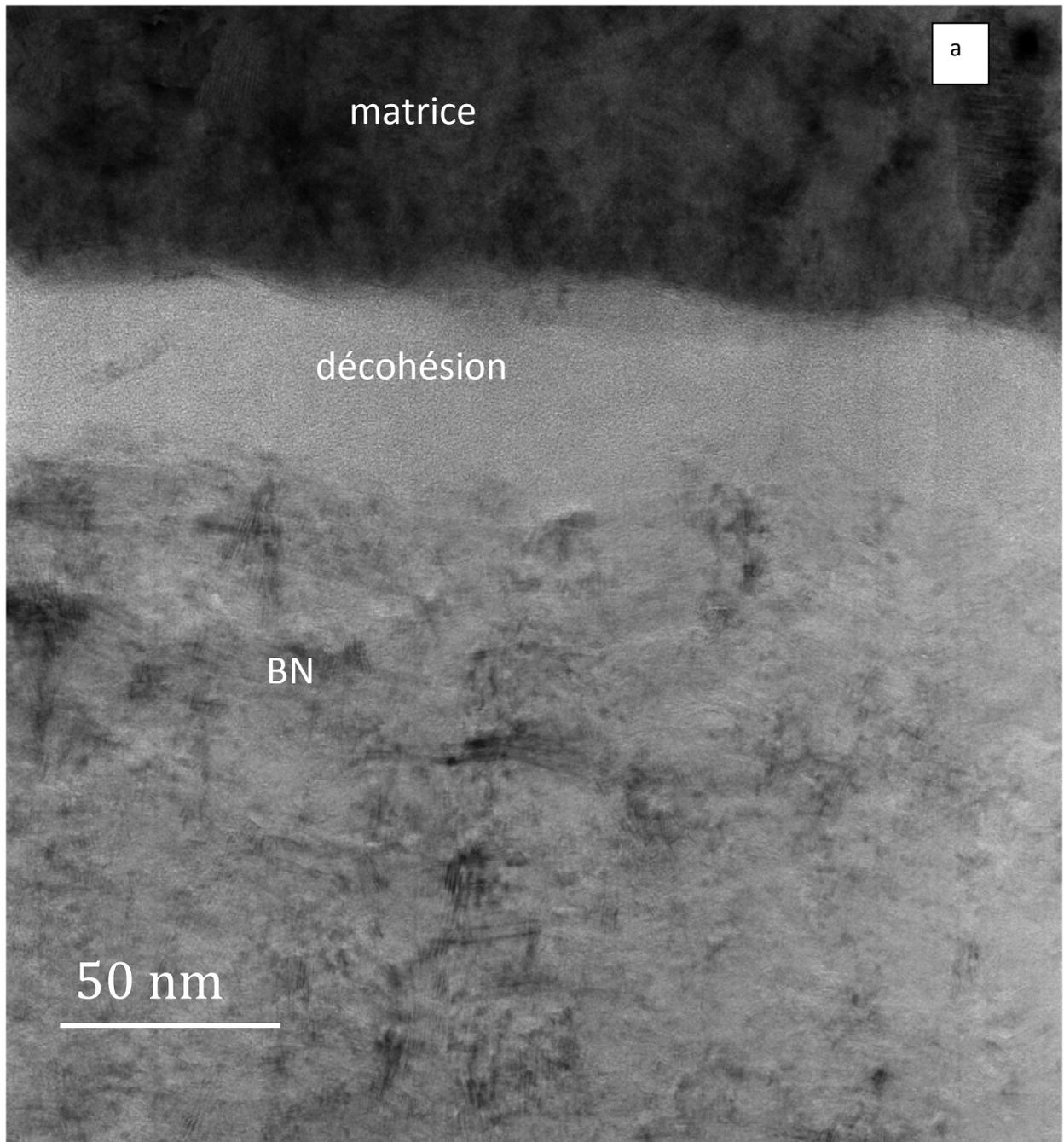


Figure 4 : Clichés MEB des faciès de rupture des minicomposites à interphase BN 900°C (a-b) et 1200°C (c-d)

Pour les minicomposites élaborés avec une interphase BN à 900°C, la décohésion a lieu entre la fibre et l'interphase. En effet, le nitrure de bore (apparaît sombre sur les clichés MEB en électrons rétrodiffusés) reste accroché sur la matrice (*figure 4-a et b*). Les fibres extraites sont nues (*figure 4-c et d*). A l'inverse, la décohésion semble s'observer du côté de la matrice pour les minicomposites avec une interphase BN 1200°C : les fibres sont recouvertes de BN (*figure 4-c et d*).

Des observations MET (*figure 5*) ont été effectuées sur des minicomposites à interphase BN 1200°C à surface de fibres A (pas optimisé mais peu de différences sur le plan chimique et sur le comportement de minicomposites (*cf chapitre 3 et partie 2 chapitre 5*)). Les clichés montrent que la décohésion se produit préférentiellement du côté de la matrice et peut même être observée dans l'interphase (clichés restent minoritaires).



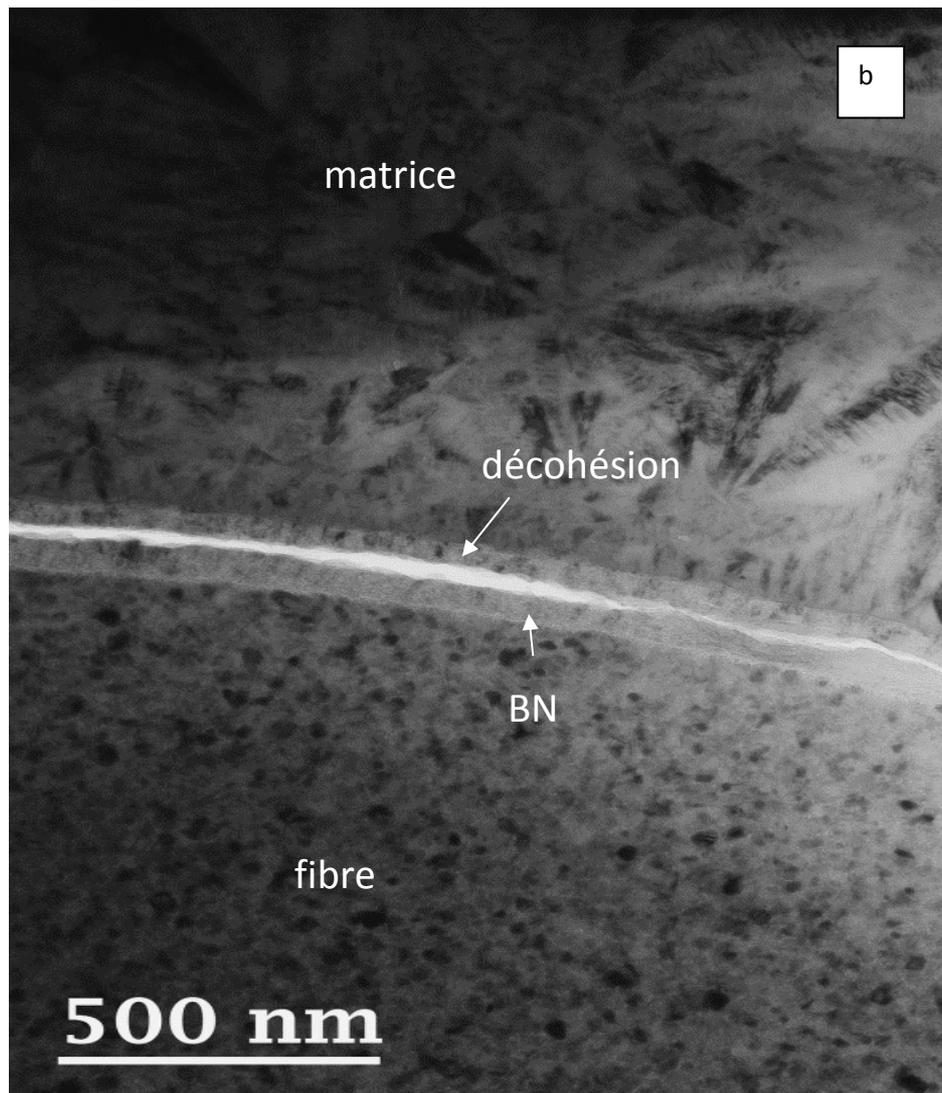


Figure 5 : Clichés MET de minicomposites avec une interphase BN 1200°C et une surface de fibre traitée A après traction

La différence de lieu de décohésion entre les deux interphases peut s'expliquer par la différence de microstructure de l'interphase. Il a été mentionné précédemment qu'un BN 1200°C était plus texturé et cristallisé qu'un BN 900°C. De ce fait, lors d'une sollicitation mécanique, les fissures matricielles sont déviées plus facilement par le BN 1200°C très organisé et se propagent en mode II. Au contraire, les fissures traversent le BN 900°C du fait de sa faible cristallinité et texture. L'influence de la texture de l'interphase sur le lieu de décohésion a déjà été observée par plusieurs auteurs [COJE 1990], [NASL 1998], [JACQ 2000].

*N.B.* : Il est probable qu'il existe des différences de contraintes résiduelles thermiques entre BN 900°C et BN 1200°C (différence de coefficients de dilatation thermique) qui doivent jouer sur les lieux de décohésion. Cependant, il est difficile de connaître les coefficients de dilatation thermique pour les BN de différentes textures et ainsi déterminer les contraintes thermiques associées.

**En fonction de la température d'élaboration de l'interphase BN, il est possible d'imposer le lieu de décohésion.**

Suite à ces résultats, une interphase nommée « 3 BN » a été élaborée afin d'imposer la décohésion dans l'interphase. Plus précisément, une interphase BN à gradient de structure a été élaborée. En effet, les résultats précédents ont montré qu'un BN élaboré à haute température (dans notre cas 1200°C) permettait de dévier les fissures du côté de la matrice. L'interphase de la figure 6 suivante a été conçue. Elle est constituée d'un « sandwich » BN 900°C avec une couche centrale BN 1200°C.

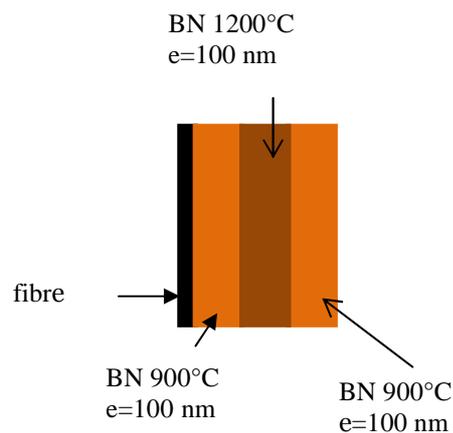


Figure 6 : Schéma de l'interphase « 3 BN »

Pour réaliser cette interphase, les gaz précurseurs BN ont été injectés sans interruption lors de la montée et descente de la température entre 900°C et 1200°C, ce qui permet d'obtenir un gradient de texture continu (figure 7).

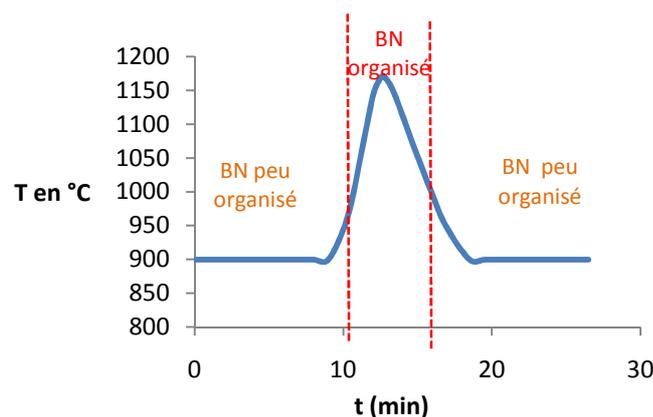


Figure 7 : Courbe de variation de la température du réacteur CVD en fonction du temps de dépôt BN

L'épaisseur totale de cette interphase est estimée à environ 300 nm ce qui est légèrement supérieure aux épaisseurs précédentes (figure 8). En effet, il faut que les sous-couches BN 900°C et 1200°C soient suffisamment épaisses pour que chacune joue son rôle. Le cliché

MET de la figure 8 montre la présence de feuillets au centre de l'interphase correspondant à un BN organisé. L'épaisseur estimée est d'environ 100 nm. Du côté de la fibre et de la matrice, des sous-couches de BN peu organisé de même épaisseur (légèrement inférieure à 100 nm) peuvent être observées.

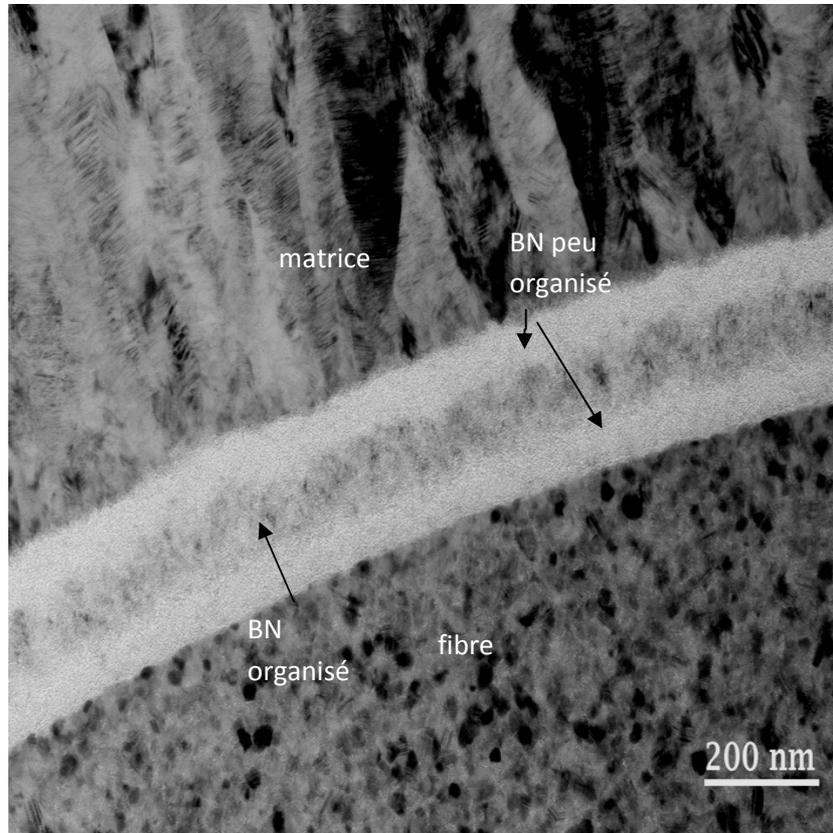


Figure 8 : Cliché MET en section transverse de l'interphase « 3 BN »

Des minicomposites avec des fibres traitées A' ont été élaborés avec ce type d'interphase. La courbe moyenne obtenue en traction monotone a été comparée avec les précédentes (figure 9).

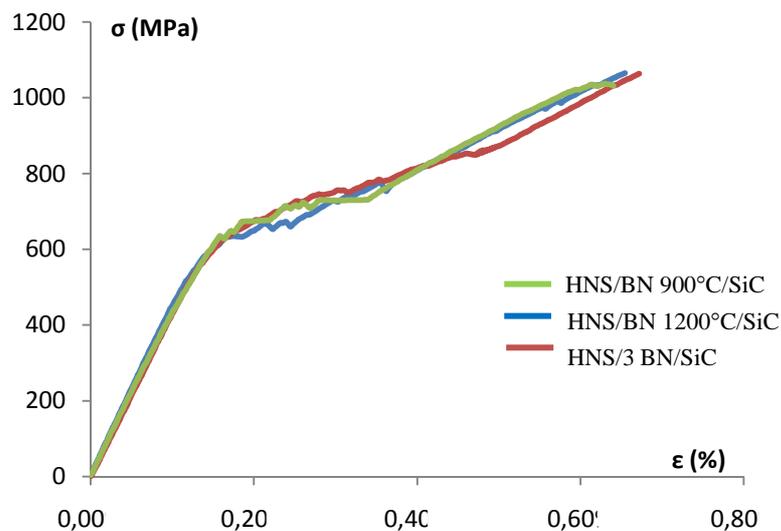


Figure 9 : Courbes de tractions des minicomposites A' avec les trois interphases : BN 900°C, BN 1200°C, « 3 BN »

Les courbes de traction monotones ne montrent pas de différences significatives. Des essais cyclés ont aussi été réalisés mais ne révèlent pas de différences au niveau des boucles d'hystérésis. Le pas de fissuration et la valeur de l'énergie de liaison interfaciale  $G_i^c$  sont presque similaires à celles des précédents minicomposites (*tableau IV*).

Tableau IV : Valeurs issues des essais de tractions pour les minicomposites « 3 BN »

	$\epsilon_{él}$ (%)	$\sigma_{él}$ (MPa)	d ( $\mu\text{m}$ )	$G_i^c$ (J/m <sup>2</sup> )
<b>Minicomposite « 3 BN »</b> <i>[5 essais]</i>	0,14 (0,02)	580 (80)	160	<b>1,5</b> (0,5)

Les faciès de rupture montrent que la décohésion a bien lieu au milieu de l'interphase (*figure 10 et 11*). En effet, du nitrure de bore reste accroché sur la matrice et sur les fibres.

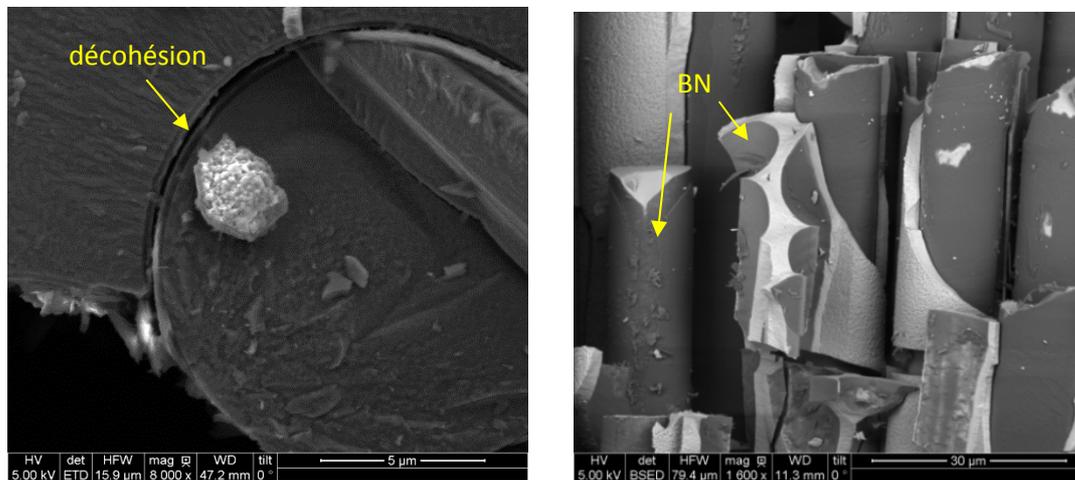


Figure 10 : Clichés MEB du faciès de rupture du minicomposite A' « 3 BN »

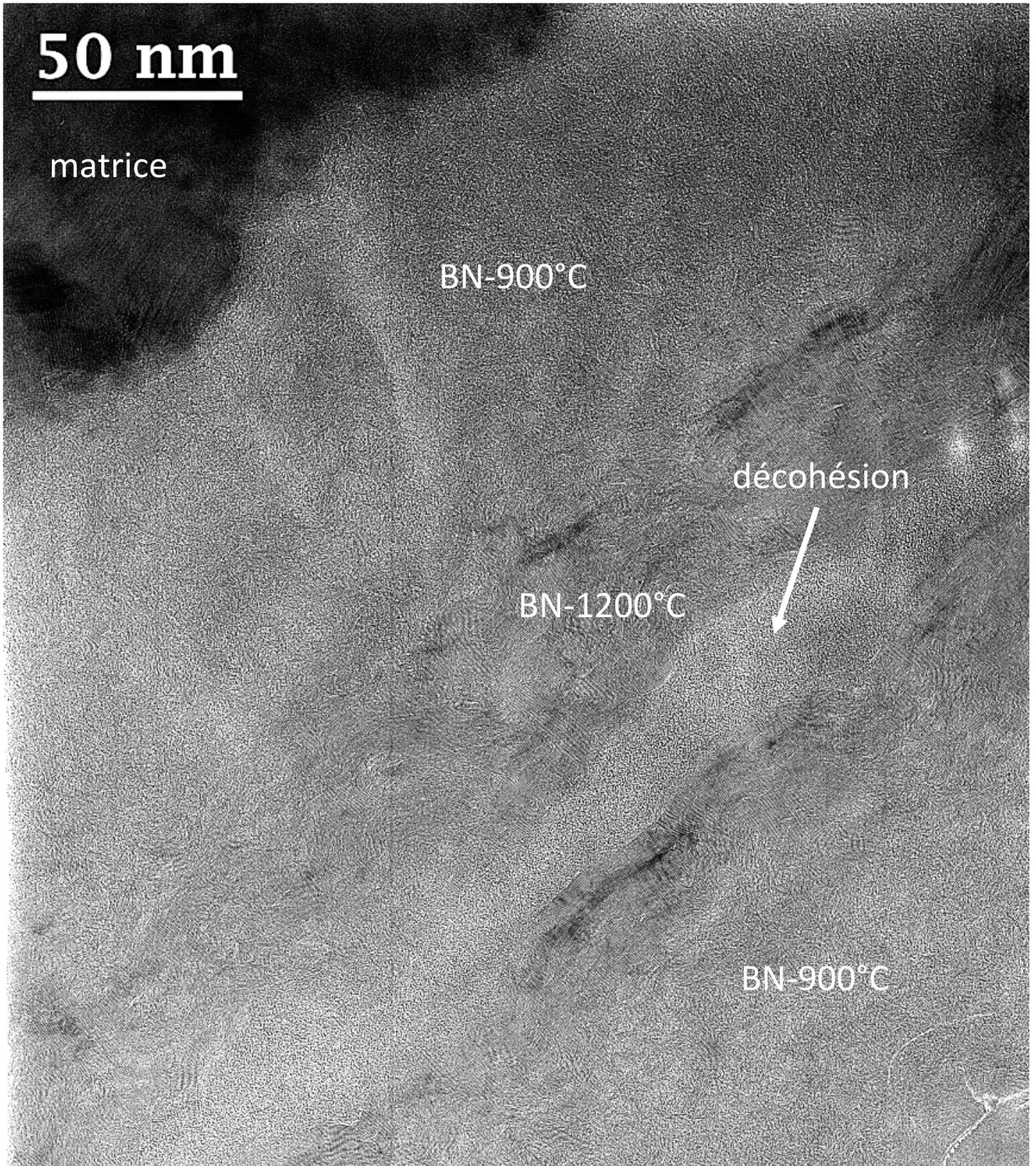


Figure 11 : Cliché MET en section transverse d'un minicomposite avec l'interphase « 3 BN » après essais de traction

En conclusion, il est possible d'imposer le lieu de décohésion en jouant sur la structure de l'interphase BN par le biais de la température. **Les différents minicomposites élaborés avec ces interphases BN ne montrent pas de différences de comportement mécanique en tractions monotones et cyclées. Les liaisons fibre-matrice obtenues apparaissent globalement faibles.**

### 1-2-2) Caractérisation par indentation

Une autre technique de caractérisation mécanique a été utilisée pour estimer différemment l'intensité de la liaison interfaciale fibre-matrice et relier ces mesures aux différents lieux de décohésion. Il s'agit du test de push-out où l'interphase est sollicitée de façon différente de celle du test de traction.

Les essais de push-out ont été effectués sur les minicomposites avec les trois interphases différentes : BN 900°C, BN 1200°C et « 3 BN ».

Ces échantillons ont été préparés comme mentionné dans le chapitre 2. Les épaisseurs d'échantillons sont respectivement de 190, 250 et 185  $\mu\text{m}$  pour les minicomposites BN 900°, BN 1200°C et « 3 BN ».

Les valeurs de contraintes  $\sigma_d$  (correspondant à la contrainte d'amorçage de décohésion) et les contraintes de cisaillement interfacial  $\tau$  sont regroupées dans le tableau V. Les valeurs de  $\tau$  permettent une bonne comparaison des différents échantillons puisque  $\tau$  est obtenu en prenant compte de l'épaisseur de l'échantillon qui varie d'environ 60  $\mu\text{m}$  entre les différentes préparations.

Tableau V: Valeurs des contraintes de décohésion et de cisaillement interfacial obtenues par indentation pour les minicomposites BN 900°C et 1200°C

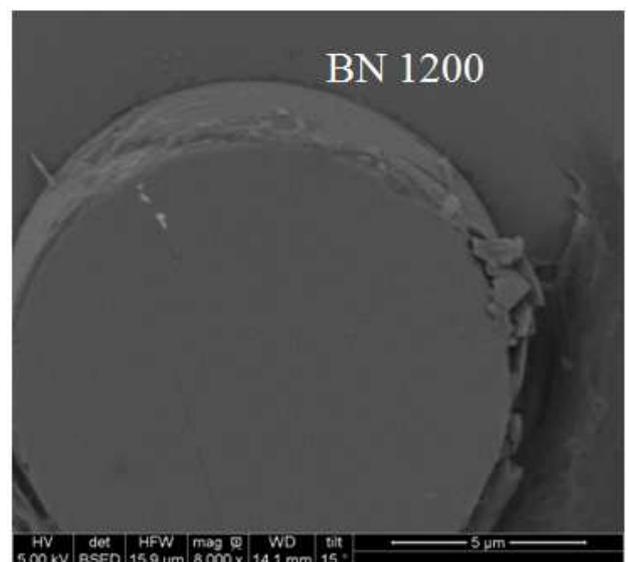
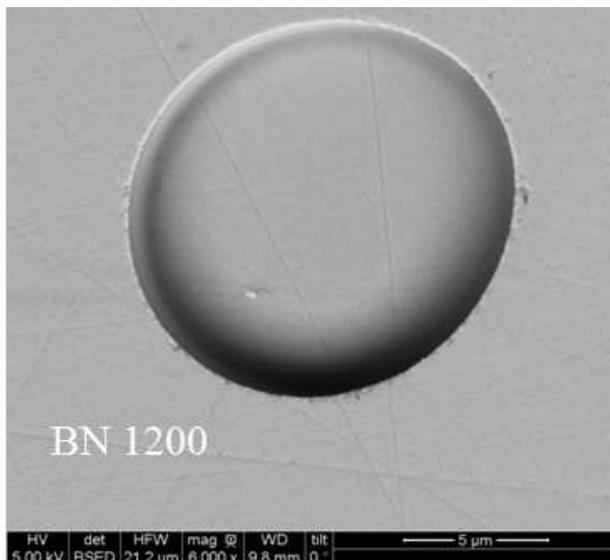
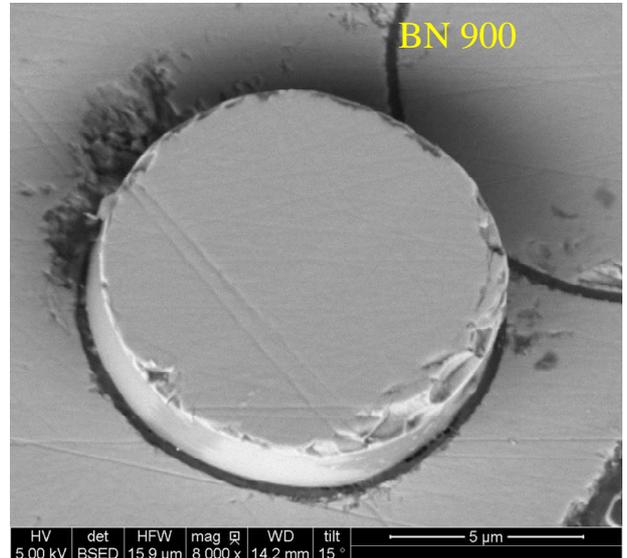
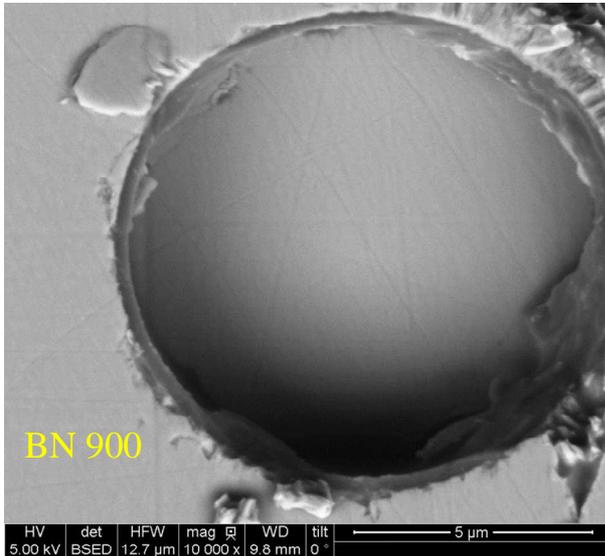
Echantillons	$\sigma_d$ (MPa)	$\tau$ (MPa)
Echantillon mini. BN 900°C	3300 +/- 400	76 +/- 9
Echantillon mini. BN 1200°C	750+/- 170	23+/- 8
Echantillon mini. « 3 BN »	1790+/- 700	51+/- 9

La valeur de cisaillement interfacial du minicomposite avec BN 900°C est presque triplée comparée à celle du minicomposite avec BN 1200°C, celle de la contrainte de décohésion est multipliée par quatre. A la différence des essais de traction, les essais de push-out montrent une différence significative entre les deux échantillons à interphase BN 900°C et 1200°C. Les valeurs de la contrainte de décohésion et de cisaillement interfacial du minicomposite « 3 BN » sont intermédiaires.

Ces différences de résultats s'expliquent par la microstructure du BN. En effet, BN 1200°C hautement texturé et organisé diminue la résistance de glissement interfacial (plan parallèlement orientée à la fibre et perpendiculairement aux fissures) ainsi que l'énergie de rupture par rapport à BN 900°C qui présente des plans enchevêtrés. De ce fait, les valeurs de la contrainte de décohésion et la contrainte de cisaillement interfacial sont plus faibles [MEI 2013].

Cependant, la valeur de la contrainte de cisaillement interfaciale obtenue pour les échantillons avec l'interphase BN 900°C reste encore relativement faible. En effet, pour qualifier une liaison forte, il faut que la contrainte de cisaillement associée (mesurée par push-out) soit supérieure à 100 MPa [BUET 2013] [REBI 2000] [SAUD 2010].

Les fibres poussées ont été observées au MEB afin d'identifier les lieux de décohésion (*figure 12*).



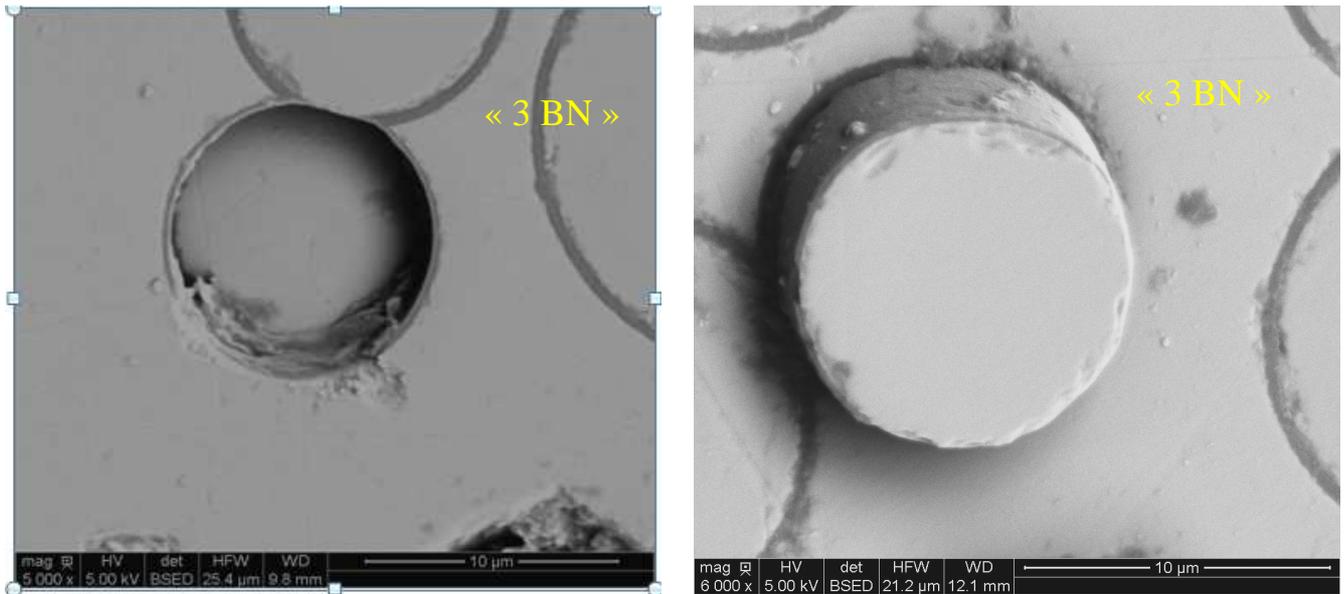


Figure 12 : Clichés MEB des fibres caractérisées en push-out

Le BN 900°C reste adhérent à la matrice. La fibre qui ressort de l'échantillon est nue. A l'inverse le BN 1200°C reste majoritairement adhérent à la fibre. La décohésion semble avoir lieu du côté de la matrice. Pour l'échantillon « 3 BN », du BN reste visiblement attaché du côté de la matrice et de la fibre. La décohésion a lieu au sein de l'interphase « 3 BN ». Ces observations rejoignent celles observées sur les faciès de rupture issus des tractions sur minicomposites.

L'influence de la température de dépôt de l'interphase BN sur le lieu de décohésion est confirmée. **Mais les essais de push-out montrent une différence** de force de liaison interfaciale entre les interphases BN 900 et 1200°C, ce qui n'est pas le cas lors des essais de tractions sur minicomposites (solllicitations mécaniques différentes).

**La liaison globale fibre/matrice est trois fois plus forte avec un BN 900°C qu'avec un BN 1200°C mais la contrainte de cisaillement interfacial reste toutefois inférieure à 100 MPa. Cette dernière ne peut donc pas être qualifiée de « forte ». La liaison fibre/matrice avec une interphase « 3 BN » est logiquement intermédiaire à celles obtenues avec les interphases élaborées à température constante.**

La différence entre les essais de traction et d'indentation reste difficile à expliquer. Ce constat a déjà été souligné par différents auteurs [BUET 2013], [REBI 2000]. Il est important de rappeler que les deux méthodes employées ne sollicitent pas la fibre de la même façon. Les essais de traction stimulent la fibre en traction alors que la fibre est en compression lors des essais d'indentation. De plus, les essais mécaniques ne se font pas à la même échelle. Avec les essais de traction, le minicomposite est considéré dans son ensemble, soit l'échelle du fil, avec ses 500 fibres et sa matrice globale. Ainsi, différents phénomènes entrent en jeu : effet de la porosité et des fibres voisines (effet de pontages). Les essais de push-out s'effectuent à l'échelle de la fibre et mesure l'effet local du couplage fibre/matrice. De plus, l'essai de push-out s'effectue sur une faible longueur de fibre (épaisseur d'échantillon entre 100 et 200 μm)

alors que les échantillons pour les essais de tractions présentent une longueur de jauge de 25 mm. De ce fait, la probabilité de présence de défauts sur les fibres et la variation des dépôts de l'interphase et matrice sont plus importantes pour ces dernières.

Ainsi, il semble que **les essais de push-out décrivent précisément les phénomènes interfaciaux, plus que les essais de traction sur minicomposites qui permettent simplement de les estimer.**

Les minicomposites ne sont peut-être pas les matériaux d'étude les plus adaptés pour étudier le renforcement de la liaison interfaciale à partir d'essais de traction. Cependant, ils apportent des informations concernant le comportement mécanique (fragile, pseudo-ductile) du matériau et leurs élaborations et caractérisations restent plus faciles que des composites réels.

Dans la suite du travail, les minicomposites vont d'abord être caractérisés avec des essais de traction dont la technique est moins lourde (préparation, réalisation de l'essai) que les essais de push-out. Les essais de traction vont permettre de connaître le comportement du minicomposite (fragile, pseudo-ductile). Des essais de push-out seront réalisés par la suite sur des échantillons sélectionnés pour caractériser précisément les propriétés interfaciales.

Dans cette étude, l'épaisseur de l'interphase a été fixée à environ 250 nm (sauf pour l'interphase « 3 BN »). Une étude sommaire a été effectuée pour étudier l'influence de l'épaisseur de l'interphase BN sur les minicomposites.

### ***1-3) Choix des paramètres initiaux de l'interphase BN***

Une brève étude a été menée sur minicomposites avec des épaisseurs différentes. Ainsi, trois minicomposites avec des surface de fibres traitées A et à interphase BN 1200°C ont été élaborés avec trois épaisseurs différentes : 70, 250 et 600 nm. Les minicomposites élaborés ont été caractérisés mécaniquement par des tractions monotones (*figure 13*).

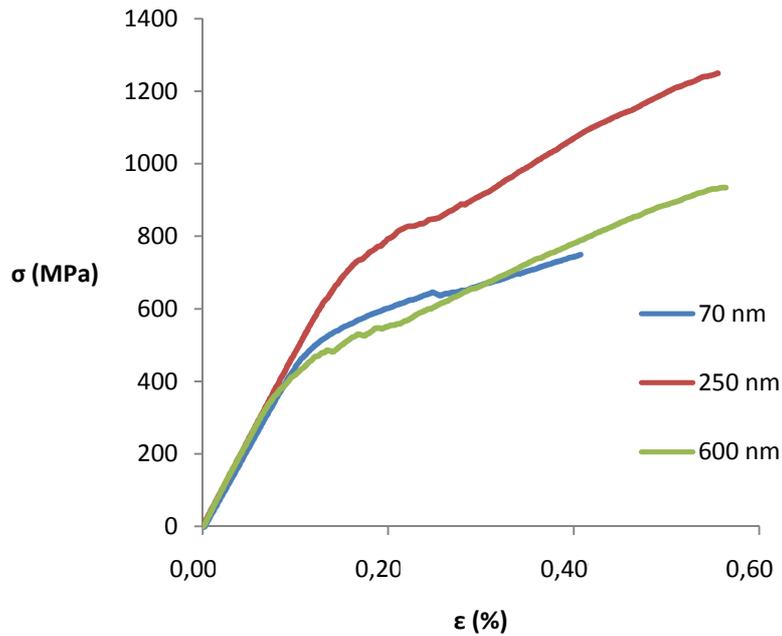


Figure 13 : Courbes de tractions pour différentes épaisseurs de BN 1200°C

Les résultats montrent des comportements mécaniques différents. Le minicomposite avec l'interphase BN d'épaisseur 250 nm présente le meilleur comportement mécanique. Diminuer ou augmenter l'épaisseur de l'interphase abaisse la contrainte de la limite de linéarité d'environ 200 MPa et la contrainte à rupture de 200 MPa à 400 MPa. L'épaisseur de 250 nm semble permettre le meilleur transfert de charge et permet de mieux équilibrer les contraintes résiduelles thermiques.

De ce fait, **l'épaisseur d'interphase sélectionnée** pour la suite des travaux est celle de **250 nm**.

#### 1-4) Conclusion

L'étude des paramètres d'élaboration, à savoir la température et l'épaisseur de l'interphase BN ont permis de dégager différentes conclusions. Tout d'abord, la température d'élaboration de l'interphase a un impact sur les propriétés microstructurales. BN 1200°C est plus organisé que BN 900°C. Ces différences d'organisation influent sur les lieux de décohésion et sur les propriétés mécaniques comme en témoignent les valeurs interfaciales issues des essais de push-out. Les minicomposites à interphase BN 900°C semblent présenter une liaison interfaciale plus forte même si elle reste faible. Cette étude a également mis en évidence la différence des résultats obtenus entre les essais de traction à l'échelle du minicomposite et les essais de push-out. Une brève étude sur l'influence de l'épaisseur de l'interphase BN a permis de sélectionner une épaisseur qui sera conservée tout au long de l'étude.

Les paramètres de l'interphase BN ayant été étudiés, il est maintenant possible de comparer mécaniquement des minicomposites à interphases BN et PyC.

## 2) Comparaison mécanique avec l'interphase PyC

### 2-1) *Eléments de comparaison*

Pour effectuer la comparaison, des minicomposites à interphase PyC et BN 900°C ont été élaborés et caractérisés mécaniquement par traction. Ces minicomposites ont été réalisés avec des surfaces de fibres équivalentes, fibres traitées B et A (non optimisé) présentées précédemment.

*N.B.* : - Les épaisseurs d'interphase BN et PyC ne sont pas identiques (250 nm et 40 nm respectivement). L'épaisseur du BN a été fixée d'après l'étude précédente qui semble être optimum, et l'épaisseur PyC a été choisie en se basant sur les résultats de la bibliographie.

- Dans cette étude comparative, les minicomposites BN 900°C n'ont pas été réalisés avec les fibres traitées A optimisé (A') qui sont considérées comme les fibres de référence pour les minicomposites à interphase BN, mais avec les fibres traitées A. D'un point de vue chimique, les différences entre ces deux traitements portent sur la présence de carbone libre, qui est un peu plus importante pour les fibres traitées A. D'un point de vue mécanique, les tractions effectuées sur les minicomposites avec les fibres traitées A et A' ne présentent pas de différences significatives (*figure 14 et tableau VI*). Les essais de push-out montrent une légère différence au niveau de la liaison interfaciale :  $\tau = 64 \pm 14$  MPa pour les minicomposites à interphase BN 900°C avec les fibres traitées A et  $\tau = 76 \pm 10$  MPa pour les minicomposites avec les fibres traitées A'.

Dans les deux cas, les liaisons sont faibles (valeurs de  $G_i^c$  et  $\tau$ ). Le traitement A se rapproche du traitement A' sur le plan chimique et mécanique avec les minicomposites.

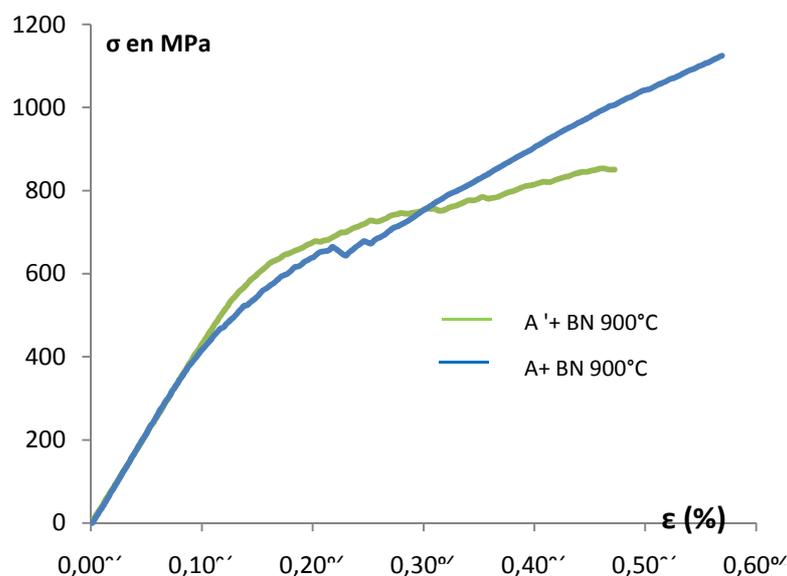


Figure 14 : Courbes de tractions monotones de minicomposites à interphase BN 900°C avec des fibres traitées A et A'

Tableau VI : Valeurs issues des tractions des minicomposites à interphase BN 900° et à traitement de fibres A et A'

	$\epsilon_{el}$ (%)	$\sigma_{el}$ (MPa)	d ( $\mu\text{m}$ )	$G_i^c$ (J/m <sup>2</sup> )
<b>Mini A' [7essais]</b>	0,13 (0,02)	570 (90)	120	<b>2,1</b> (0,4)
<b>Mini A [7essais]</b>	0,12 (0,02)	470 (70)	120	<b>1,8</b> (0,3)

## 2-2) Comparaison

Les courbes de tractions des minicomposites à interphase PyC et BN sont présentées sur figure 15.

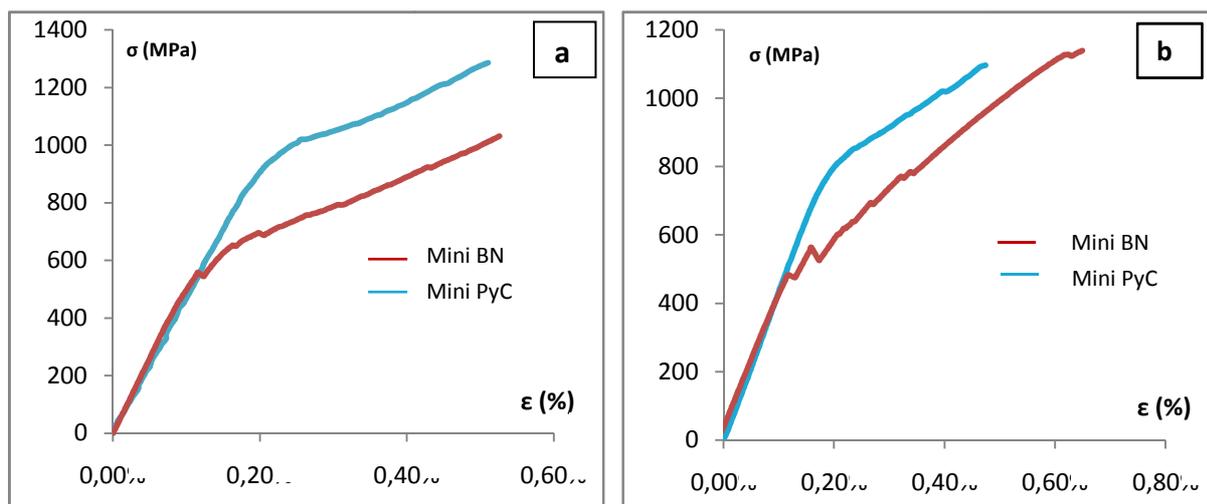


Figure 15 : *Courbes de tractions monotones moyennes de minicomposites à interphase PyC et BN avec une surface de fibres traitées B (a) et A (b)*

Les courbes de traction monotone moyennes du minicomposite avec l'interphase BN présentent une contrainte à la limite élastique plus faible que celle du minicomposite à interphase PyC dans les deux cas de surface de fibres.

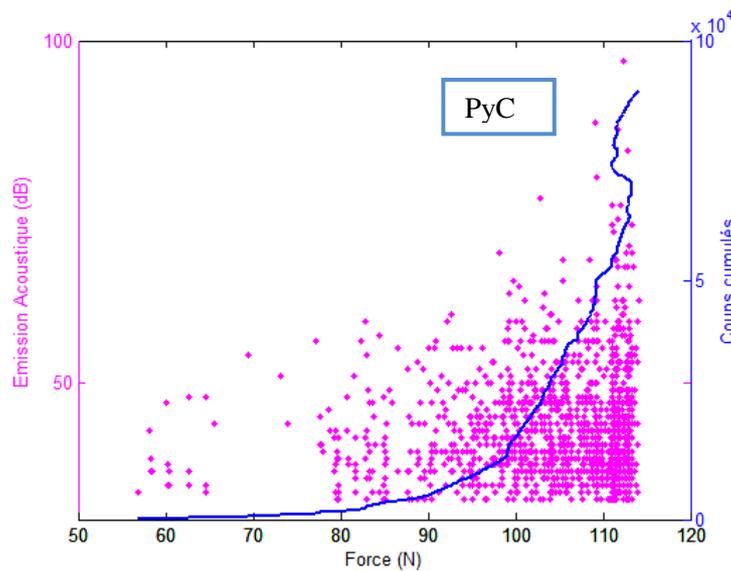
Les valeurs issues des courbes de tractions, l'estimation du pas de fissuration ainsi que les énergies de liaison interfaciale  $G_i^c$  sont regroupées dans le tableau VII.

Tableau VII : Données issues des tractions sur minicomposites

	$\sigma_{\text{el}}$ (MPa)	$\varepsilon_{\text{el}}$ (%)	ds ( $\mu\text{m}$ )	$G_i^c$ (J/m <sup>2</sup> )
Mini B avec interphase PyC	900 (50)	0,21 (0,01)	90	<b>4,2</b> (0,40)
Mini B avec interphase BN 900°C	500 (100)	0,12 (0,02)	120	<b>1,6</b> (0,20)
Mini A avec interphase PyC	700 (20)	0,17 (0,004)	110	<b>3,4</b> (0,10)
Mini A avec interphase BN 900°C	470 (70)	0,12 (0,02)	120	<b>1,8</b> (0,10)

Pour les deux types de fibres, le minicomposite à interphase BN 900°C présente une énergie de liaison interfaciale  $G_i^c$  un peu plus faible que le minicomposite à interphase PyC. L'évolution de ces données est compatible avec l'allure des courbes.

Les données d'émission acoustique corrélées à l'évolution des coups cumulés permettent d'estimer le début de la fissuration matricielle et de connaître l'allure de la cinétique de fissuration. Les représentations graphiques de ces données pour le minicomposite avec les fibres A pour les interphases PyC et BN sont présentées sur la figure 16 (les représentations graphiques sont similaires pour les minicomposites avec les fibres traitées B).



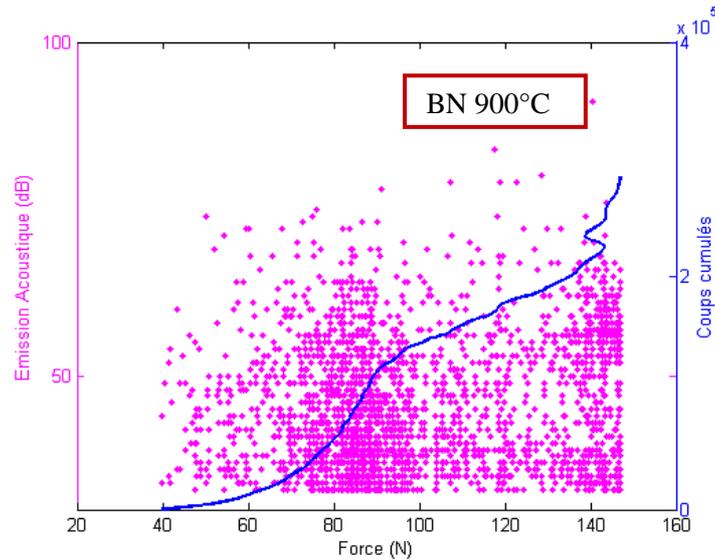


Figure 16 : Graphique de l'émission acoustique corrélé à l'évolution des coups cumulés pour les minicomposites à interphase PyC et BN 900°C avec une surface de fibres traitées A

Le premier seuil important de l'émission acoustique témoignant du début de la fissuration matricielle est environ 75 N (500 MPa) pour le BN 900°C et de 100 N (900 MPa) pour le PyC.

De plus, l'allure des courbes de coups cumulés n'est pas identique entre les deux matériaux. En effet, pour le minicomposite à interphase BN 900°C, le nombre de coups cumulés augmente rapidement dès le début de la fissuration matricielle avant de se stabiliser. Pour le minicomposite à interphase PyC, la courbe des coups cumulés évolue de façon continue et exponentielle.

La dégradation des deux matériaux ne se fait pas de manière identique. Le minicomposite avec une interphase PyC se fissure plus lentement que le minicomposite avec une interphase BN 900°C. Ce constat justifie probablement la contrainte de la limite élastique plus basse pour le minicomposite à interphase BN.

Enfin, des essais de push-out ont été effectués sur les échantillons avec des fibres traitées A et les deux interphases BN 900°C et PyC (tableau VIII).

Tableau VIII : Résultats des essais de push-out avec deux interphases différentes

Echantillons	$\tau$ (MPa)	$\sigma_d$ (MPa)
Echantillon mini. BN 900°C	64 +/- 14	2600 +/- 600
Echantillon mini. PyC	74 +/- 6	1300 +/- 300

Les contraintes des valeurs de cisaillement interfacial sont presque similaires pour les deux matériaux. Autrement dit, ils présentent à peu près la même force de liaison interfaciale, à savoir une faible force de liaison. Cependant, la valeur de la contrainte de décohésion est plus faible pour le minicomposite à interphase PyC. Autrement dit, l'énergie pour rompre les

premières liaisons chimiques est moins importante pour l'interphase PyC. Les contraintes pour extraire la fibre sont presque similaires pour les deux types d'interphases (quasiment même valeur de  $\tau$ ). Dans ce cas là, les forces pour vaincre les phénomènes de frettage (dû au frottement, contraintes résiduelles, effet Poisson) sont quasiment identiques [JOUA 2008].

Ainsi, **la différence observée avec les essais de traction sur minicomposites ne signifie pas que la liaison interfaciale est plus forte avec l'interphase PyC que BN.** Cette différence au niveau des courbes de traction peut s'expliquer par les différences de cinétique de fissuration. En effet, **les minicomposites avec l'interphase BN 900°C semblent s'endommager plus rapidement que ceux avec l'interphase PyC.** De ce fait, la limite de la contrainte élastique apparaît plus tôt pour les minicomposites à interphase BN 900°C mais la force de la liaison interfaciale semble être presque identique à celle des minicomposites à interphase PyC d'après les essais de push-out.

### 3) Bilan

Une étude préalable sur l'élaboration de l'interphase BN a permis de sélectionner certains paramètres pour la suite des travaux. L'influence de l'épaisseur et de la température de dépôt du BN sur les propriétés des minicomposites a été examinée.

Ainsi, l'épaisseur de l'interphase BN 1200°C a été fixée à 250 nm. Augmenter ou diminuer cette épaisseur conduit à diminuer la limite élastique et la résistance mécanique en traction.

La température d'élaboration de l'interphase BN a un effet sur le lieu de la décohésion fibre-matrice lors de l'endommagement matriciel. Pour une interphase BN élaborée à 900°C, la décohésion se produit entre la fibre et l'interphase. A l'inverse, lorsque l'interphase BN est élaborée à 1200°C, la décohésion se produit du côté de la matrice. Cette différence est à relier à la texture et au degré de cristallisation du BN. A 900°C, le BN est peu organisé, alors qu'à 1200°C, celui-ci est hautement texturé et cristallisé. Les fissures matricielles sont déviées du côté de la matrice (résistance de glissement interfaciale plus faible avec BN 1200°C et contrainte d'origine thermique résiduelle différente) alors que le BN peu texturé et peu déviateur est traversé par les fissures. **L'interphase « 3 BN » réalisée avec un gradient de température permet de confirmer que le BN 1200°C placé au centre de l'interphase dévie plus facilement les fissures que le BN 900°C ou les interfaces fibre-BN et BN-matrice puisque la décohésion y est observée.**

Deux types de caractérisations mécaniques ont été effectués sur ces minicomposites : des tractions cyclées et monotones à échelle du minicomposite et des essais d'indentation à l'échelle de la fibre. Si les essais de traction ne montrent pas de différence de comportement mécanique entre les deux types de minicomposites, les essais d'indentation révèlent une différence significative entre les interphases BN 900°C et 1200°C. En effet, la contrainte de cisaillement interfacial est trois fois plus élevée que celle du BN 1200°C, ce qui suggère une liaison fibre/matrice plus forte avec le BN 900°C. La contrainte de cisaillement interfacial est intermédiaire avec une interphase « 3 BN ».

Cependant, pour les deux types de caractérisations, les valeurs interfaciales ( $G_i^c$  pour la traction et  $\tau$  pour les essais de push-out) montrent que la liaison est globalement faible dans tous les cas.

La différence de résultats obtenus entre les essais de traction sur minicomposite et de push-out sur fibre est difficile à expliquer. Il est à noter que ces deux essais ne se font pas à la même échelle et n'impliquent ainsi pas les mêmes phénomènes.

Ces résultats mettent en doute la pertinence du choix du minicomposite comme matériau d'étude pour l'étude de la liaison interfaciale. Il va être tout de même conservé pour le reste de l'étude pour sa facilité d'élaboration et de caractérisation. Cependant, sa seule étude à partir d'essais de traction n'est pas suffisante pour apprécier la force des liaisons interfaciales.

Une comparaison a été effectuée entre les interphases PyC et BN 900°C. A l'échelle du minicomposite, la contrainte à la limite élastique apparaît plus basse pour le minicomposite à interphase BN que pour le minicomposite à interphase PyC. Ce constat est à rapprocher de la cinétique de fissuration : le minicomposite à interphase BN 900°C semble se détériorer plus vite avec l'augmentation de la contrainte de traction que le minicomposite à interphase PyC. De plus, la contrainte d'amorçage de la fissure interfaciale est plus faible pour ce dernier minicomposite mais les contraintes pour extraire la fibre sont presque similaires entre les deux matériaux.

L'interphase BN 1200°C permet de satisfaire au concept de « l'outside debonding » souhaité (*cf chapitre 1*). Cependant, avec ce type d'interphase, la liaison interfaciale obtenue est très faible. La décohésion n'ayant pas lieu à la surface de la fibre, il semble difficile de pouvoir étudier directement l'effet des traitements apportés aux fibres avec une interphase monocouche BN 1200°C.

De ce fait, il semble préférable de **travailler avec une interphase BN 900°C** puisque dans ce cas c'est bien l'interface fibre-interphase qui est sollicitée lors des essais mécaniques. L'influence des traitements apportés aux fibres pourra être alors mise en évidence. Même si cette interphase permet d'obtenir les meilleures contraintes de cisaillement interfacial, les valeurs obtenues étant modérées, une marge de progression demeure possible. Cependant, un doute subsiste quant à la capacité de cette interphase à dévier les fissures au cas où son adhérence à la fibre serait bonne. Ainsi, **si un traitement de fibre génère des échantillons fragiles, des minicomposites similaires mais avec une interphase bonne déviateur de fissures (BN 1200°C, « 3 BN ») seront élaborés** pour s'assurer qu'il est possible d'obtenir des composites SiC/BN/SiC à comportement pseudo-ductile. Il restera alors à optimiser encore l'interphase BN avec par exemple une température de dépôt intermédiaire, un type de gradient particulier... mais cette étude ne fait pas l'objet de cette thèse.

Le renforcement de la liaison interfaciale par traitements chimiques de surface des fibres (préalablement traitées A') est le sujet du chapitre suivant.



## **Chapitre 5 : Influence de la composition surfactive des fibres Hi-Nicalon sur la liaison interfaciale avec l'interphase BN**



## **Chapitre 5 : Influence de la composition surfacique des fibres Hi-Nicalon S sur la liaison interfaciale avec l'interphase BN**

Sommaire

<b>1) Influence du traitement BCl<sub>3</sub> .....</b>	<b>146</b>
<b>1-1) Influence du traitement à basse température (1000°C) sur minicomposites .....</b>	<b>146</b>
<b>1-2) Influence des conditions de traitement BCl<sub>3</sub> à 1200°C.....</b>	<b>148</b>
1-2-1) Effet de $\alpha$ : étude sur mèches.....	148
1-2-2) Influence du traitement sur les propriétés mécaniques des minicomposites .....	154
1-2-2-1) Temps de traitement de 10 min .....	154
1-2-2-2) Abaissement de la durée de traitement.....	160
1-2-2-3) Abaissement de la température de traitement .....	161
<b>1-3) Influence du traitement BCl<sub>3</sub> sur mèches .....</b>	<b>162</b>
1-3-1) Mise en évidence de l'effet de pontage .....	162
1-3-2) Influence de la température .....	164
1-3-3) Influence de la composition gazeuse.....	165
1-4) Bilan .....	166
<b>2) Influence du traitement NH<sub>3</sub> .....</b>	<b>167</b>
<b>2-1) Choix des conditions de traitement NH<sub>3</sub> sur fibres .....</b>	<b>167</b>
<b>2-2) Caractérisations des minicomposites .....</b>	<b>167</b>
2-2-1) Influence du débit.....	167
2-2-2) Influence de la température .....	169
<b>2-3) Bilan .....</b>	<b>174</b>
<b>3) Traitements BN « in situ » .....</b>	<b>174</b>
<b>3-1) Traitement BCl<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>.....</b>	<b>175</b>
<b>3-2) Traitement BCl<sub>3</sub>/MTS-NH<sub>3</sub>.....</b>	<b>177</b>
3-2-1) Traitement BCl <sub>3</sub> /MTS .....	177
3-2-2) Nitruration des fibres traitées SiBC .....	179
3-2-3) Influence des fibres traitées SiBC-NH <sub>3</sub> sur minicomposites .....	181

<b>4) Influence d'un dépôt SiC .....</b>	<b>186</b>
4-1) Condition d'élaboration de la couche SiC.....	186
4-2) Influence des dépôts SiC sur minicomposite.....	187
<b>5) Conclusion .....</b>	<b>192</b>

Afin de renforcer l'adhésion de l'interphase sur la fibre, différents traitements de surface de fibres Hi-Nicalon S ont été imaginés avec comme ligne directrice l'insertion d'un ou plusieurs éléments chimiques qui soient communs à la fibre et à l'interphase BN. Ainsi, il est espéré obtenir un accrochage chimique. L'accrochage mécanique est également étudié en augmentant la rugosité de la fibre par dépôt.

Ces traitements ne doivent pas dégrader de manière importante les propriétés mécaniques des fibres. Ces traitements s'effectuent sur les fibres traitées A' et sont générés par voie gazeuse. En effet, l'intérêt est de pouvoir enchaîner les dépôts de l'interphase et de la matrice dans le même réacteur CVD (ce qui évite une remise à l'air de l'échantillon et permet un gain de temps).

Les différents traitements qui ont été réalisés sont les suivants :

- Traitement RCVD  $\text{BCl}_3$  afin de générer une couche de  $\text{B}_4\text{C}$  adhérente à la surface de la fibre.
- Traitement  $\text{NH}_3$  afin de nitrurer la surface de la fibre en générant des liaisons Si-N.
- Traitement générant du BN « in situ » :
  - $\text{BCl}_3\text{-NH}_3$  : traitement combiné qui doit permettre de nitrurer une couche de carbure de bore préalablement générée en surface de fibre par RCVD.
  - $\text{MTS/BCl}_3\text{-NH}_3$  : l'objectif est de nitrurer une couche de SiBC préalablement déposée par CVD pour former du Si-BN
- Dépôt d'une couche SiC afin de générer une rugosité à la surface de la fibre pour permettre une accroche mécanique de l'interphase.

Chacun de ces traitements nécessite une optimisation des conditions d'élaboration. Des minicomposites avec ces fibres traitées vont être élaborés puis caractérisés mécaniquement afin d'évaluer les traitements.

Compte tenu des différents lieux de décohésions obtenus avec les interphases BN et les fibres de référence, les minicomposites élaborés avec une interphase BN 900°C sont d'abord caractérisés en traction pour évaluer l'effet des nouveaux traitements de surface sur l'adhésion de l'interphase. Or, si la liaison interfaciale générée par le traitement devient forte, l'utilisation de cette interphase peu organisée risque de ne pas être adaptée pour bien dévier les fissures matricielles. Dans ce cas, le comportement du minicomposite peut devenir fragile. Si un tel comportement est observé cela ne signifie donc pas forcément que le traitement de surface est un échec mais peut au contraire être le signe que le renforcement recherché de la liaison entre la fibre et le BN a bien lieu. Il est nécessaire de réaliser dans un second temps l'étude avec une interphase BN dont le caractère déviateur a été démontré (1200°C ou « 3 BN ») pour s'assurer qu'il est possible d'obtenir des minicomposites à comportement pseudo-ductile avec le traitement de surface utilisé. L'optimisation de la liaison globale fibre-matrice et du comportement général du composite passera alors par l'optimisation ultérieure du revêtement d'interphase BN proprement dit (température de dépôt intermédiaire, choix et maîtrise du gradient de structure), ce qui n'est pas l'objet de cette thèse. Deux configurations sont prises en compte dans la démarche à adopter :

- Si le comportement obtenu est fragile, les conditions de traitements sont modifiées afin de cerner les limites entre le basculement d'un comportement fragile à un comportement pseudo-ductile sur minicomposites avec un BN 900°C. La deuxième étape consiste à tester les conditions de traitement à la limite du comportement fragile sur minicomposites avec un BN déviateur de fissures. Des essais de push-out sont effectués en compléments.
- Si les conditions de traitement n'entraînent que des comportements pseudo-ductiles sur minicomposites avec un BN 900°C et ne génèrent pas de différences avec les minicomposites de référence, des essais de push-out sont réalisés afin de déterminer avec précision l'intensité de la liaison interfaciale.

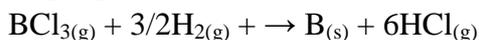
### 1) Influence du traitement BCl<sub>3</sub>

Un traitement par RCVD (Reactive Chemical Vapor Deposition) avec BCl<sub>3</sub> et H<sub>2</sub> a été envisagé. En effet, cette technique au cours de laquelle le gaz réactif réagit directement avec le substrat permet d'obtenir des carbures adhérents, compacts et uniformes sur l'ensemble des fibres. Le but d'un tel traitement est de créer des carbures de bore [PIQU 1993] [VINC 1989] [VINC 1990] [VINC 1996]. Cela permettra d'obtenir une couche superficielle jouant ensuite le rôle d'intercalaire avec des éléments à la fois communs à la fibre SiC (le carbone) et à l'interphase BN (le bore).

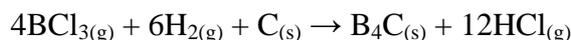
La présence de cette couche de carbure de bore ne doit pas dégrader de manière importante les propriétés mécaniques de la fibre (pas plus de 20 % de perte de la contrainte à rupture). Elle doit être suffisamment fine pour éviter l'effet d'entaille que pourrait entraîner la présence de ce matériau fragile sur la fibre et homogène pour assurer la fonction recherchée.

#### *1-1) Influence du traitement à basse température (1000°C) sur minicomposites*

Le traitement BCl<sub>3</sub> n'a jamais été réalisé sur des fibres SiC d'après la bibliographie. Cependant, les conditions expérimentales se sont inspirées des travaux sur les fibres de carbone. Ainsi, pour éviter le dépôt par CVD conventionnelle de bore selon la réaction :



qui pourrait diminuer les propriétés mécaniques, il est nécessaire de travailler avec un rapport  $\alpha = \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q_{\text{BCl}_3}}$  modéré (= 1,5) [VINC 1991] [PIQU 1993]. Dans ces conditions, il est souhaité n'obtenir que du carbure de bore selon la réaction :



La température de traitement semble avoir une influence sur la nature du dépôt de carbure de bore : à basse température (en-dessous de 1200°C), la présence de bore est largement favorisée (10 fois plus importante) par rapport à celle du carbone (la diffusion du carbone

dans la phase solide est lente). A plus haute température, le composé  $B_xC$  tend vers le rapport  $B_4C$ .

Le support de réaction étant différent dans cette étude (fibres SiC), son influence dans le cas d'un traitement à basse température, à savoir  $1000^\circ C$ , a été étudiée. Des calculs thermodynamiques effectués sur *Thermo-Calc* montrent dans ces conditions (système initial :  $n_{(BCl_3)} = 1 \text{ mol}$ ,  $n_{(H_2)} = 1,5 \text{ mol}$  et  $n_{(SiC)} = 1 \text{ mol}$ ), la présence de  $B_4C$  et non de bore ou de phase riche en bore. Pour vérifier expérimentalement cette hypothèse, des minicomposites ont été réalisés dans les conditions décrites par le tableau I :

Tableau I : Conditions du traitement  $BCl_3$  à basse température

T ( $^\circ C$ )	t (min)	$\alpha$
1000	10	1,5

La pression est similaire à celle utilisée pour le dépôt de BN et les débits d'hydrogène et de  $BCl_3$  présentent des valeurs dont le rapport est égal à 1,5. Enfin, le temps de dépôt est de l'ordre de la minute, les cinétiques de croissance de carbure de bore sur fibre de carbone étant rapides.

Les minicomposites élaborés avec une interphase BN à  $900^\circ C$  ont été caractérisés mécaniquement par des essais de traction. Le comportement obtenu est fragile (*figure 1*).

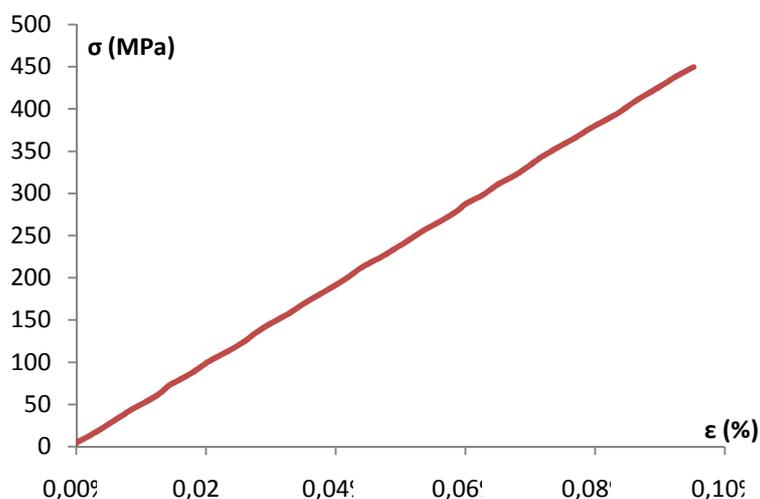


Figure 1 : *Courbe de traction de minicomposite avec des fibres traitées  $BCl_3$   $1000^\circ C$  - BN  $900^\circ C$*

Ce comportement est à associer avec les faciès de rupture qui présentent des fibres avec un dépôt non uniforme et plus épais qu'attendu (*figure 2*). Cette couche inhomogène en épaisseur à un impact sur la morphologie du dépôt de la matrice qui présente davantage de nodules de SiC. D'après l'analyse par EDS, il s'agit d'un dépôt de bore ou du moins très riche en bore. Ainsi, à  $1000^\circ C$ , la CVD rapide du bore fait place à la RCVD du carbure ; la nature grossière et fragile de cette couche au contact de la fibre explique la rupture fragile des minicomposites.

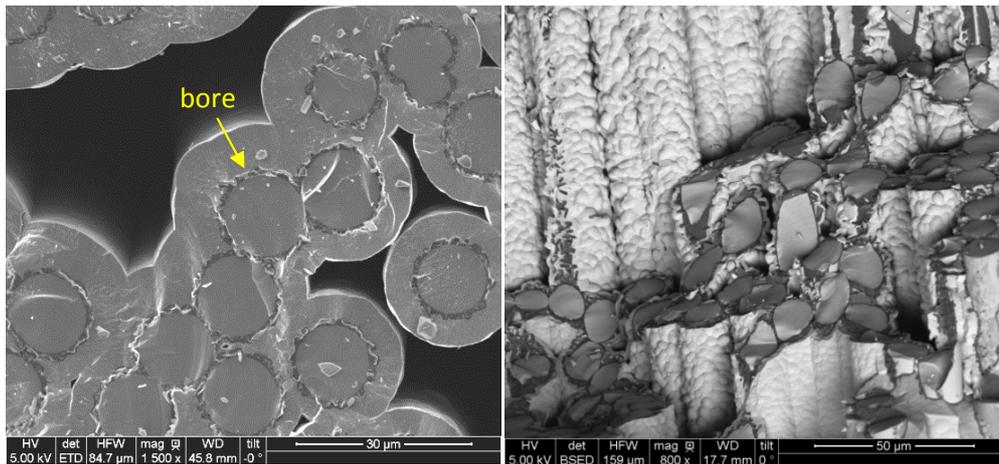


Figure 2 : Clichés MEB en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) des faciès de rupture du minicomposite avec des fibres traitées RCVD  $\text{BCl}_3$  10 min  $1000^\circ\text{C}$

Ces résultats ne correspondent pas à ceux attendus par le calcul thermodynamique pour un système à l'équilibre. Il s'agit de contrôle cinétique.

**A basse température  $1000^\circ\text{C}$ , la cinétique de dépôt de bore par CVD est plus rapide que celle de la croissance du carbure de bore par RCVD sur fibre SiC. La présence de ce dépôt de bore entraîne la rupture fragile sur minicomposite.**

Ces résultats rejoignent ceux obtenus sur fibre de carbone puisqu'à basse température, un dépôt très riche en bore est favorisé.

Pour les prochaines conditions, la température de traitement  $\text{BCl}_3$  est prise à  $1200^\circ\text{C}$  afin de s'assurer de l'absence de bore libre.

### ***1-2) Influence des conditions de traitement $\text{BCl}_3$ à $1200^\circ\text{C}$***

L'étude précédente a montré l'importance de travailler à haute température et de s'affranchir de la présence de bore libre. Dans cette partie, l'influence du rapport  $\alpha = \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q_{\text{BCl}_3}}$  a été étudiée dans un premier temps sur mèche afin de dégager des conditions de traitement qui ne dégradent pas les propriétés mécaniques des fibres.

#### 1-2-1) Effet de $\alpha$ : étude sur mèches

La bibliographie préconise de travailler avec un rapport  $\alpha$  égale à 1,5 pour éviter la présence de bore libre. Ce constat a été vérifié sur les fibres Hi-Nicalon S.

Tout d'abord, les fibres ont été traitées avec un rapport  $\alpha$  égale à 1,5 (*tableau II-condition V-1*). Le temps de traitement a été pris dans un premier temps à 30 min. Les clichés MEB montrent un changement de l'aspect de la surface avec l'absence de dépôts de bore (*figure 3*).

Tableau II : Conditions des différents traitements  $BCl_3$

	T (°C)	t (min)	$\alpha$
Condition V-1	1200	30	1,5
Condition V-2	1200	10	1,5
Condition V-3	1200	30	> 10
Condition V-4	1200	10	0

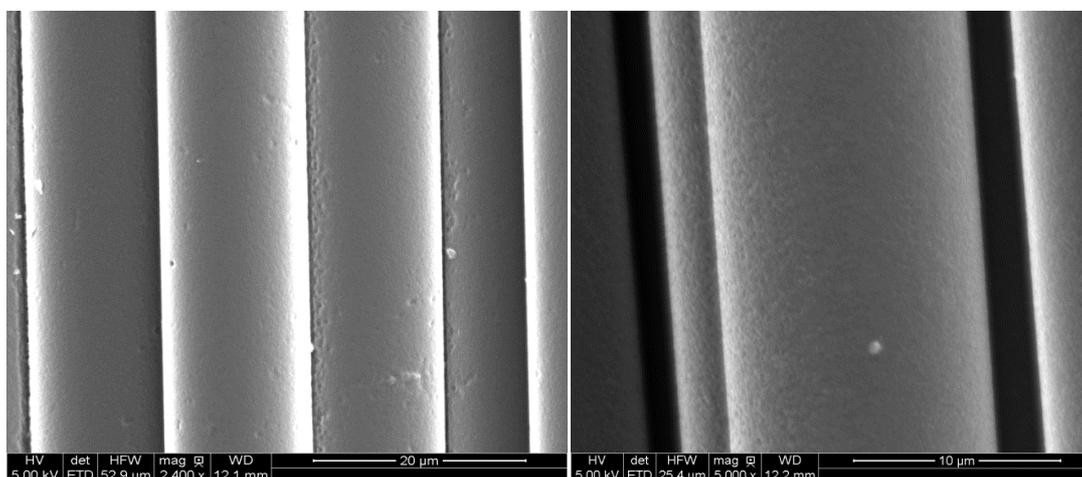


Figure 3 : Cliché MEB de la surface des fibres de référence traitées  $BCl_3$  dans les conditions V-1

Des profils de composition en surface de ces fibres ont été réalisés en spectroscopie des électrons Auger (AES). Il est difficile d'établir la vitesse de décapage de la couche contenant du bore par manque de référence (la vitesse de décapage du bore n'est pas connue). Ainsi, le profil AES est exprimé en fonction du temps et non de l'épaisseur (*figure 4*). Cependant, des clichés MEB effectués sur des fibres traitées dans ces conditions et observées en section transverse, montrent que l'épaisseur formée est supérieure à 150 nm.

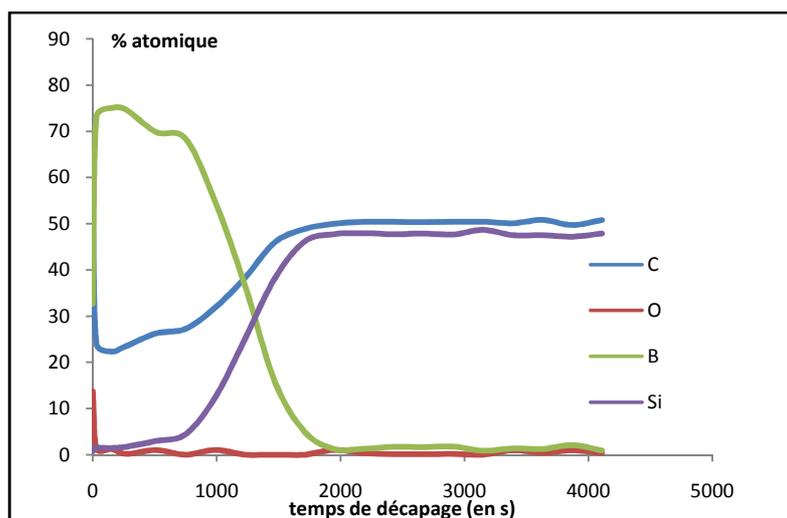


Figure 4 : Profil AES des fibres traitées  $BCl_3$  dans les conditions V-1

Le profil montre tout d'abord une forte présence de bore associée avec du carbone en plus faible proportion et une absence de silicium. Ce profil reflète la présence de carbure de bore  $B_xC$ , le silicium ayant certainement été éliminé sous forme de chlorure gazeux et/ou de chlorure d'hydrogène gazeux lors de la réaction RCVD.

Les calculs thermodynamiques réalisés dans ces conditions confirment cette hypothèse : la formation de  $B_4C$  s'accompagne de l'élimination du Si principalement sous forme  $SiCl_{2(g)}$ ,  $SiCl_{4(g)}$  suivi de  $SiCl_3H_{(g)}$ .

La modification des propriétés mécaniques des fibres traitées dans ces conditions a été vérifiée au moyen de traction monofilamentaire (tableau III).

Tableau III : Résultats des tractions monofilamentaires des fibres traitées  $BCl_3$  V-1

	Fibres $BCl_3$		Fibres HNS brutes
d( $\mu m$ )	12,4+/-0,9	-30 %	12,4+/-1,4
$\sigma$ (MPa)	2000+/-500	←	2800+/-600

Ce traitement est donc trop agressif car la chute de la résistance mécanique observée est supérieure à 20%. Dans ce cas, les fibres sont dégradées et ne peuvent plus assurer une tenue mécanique suffisante au sein d'un composite.

*N.B.* : Les propriétés mécaniques des fibres traitées sont comparées avec celles des fibres brutes (cf chapitre 3) et non avec les fibres de référence (A'). En effet, ces dernières présentent une contrainte de 3400 MPa, soit 20 % de plus que les propriétés mécaniques des fibres HNS brutes. Il semble plus réaliste de comparer les propriétés mécaniques des fibres traitées par rapport aux fibres brutes pour ne pas éliminer un traitement par rapport à une référence trop élevée. Ainsi, si une fibre présente une contrainte à la rupture égale ou supérieure à 2200 MPa (correspond à une chute de 20% des propriétés mécaniques de la fibre brute), elle est jugée capable de supporter les efforts mécaniques après le début de l'endommagement de la matrice sur une plage suffisante de déformation.

Au vu de ces résultats, le temps de traitement a été abaissé à 10 min pour les conditions V-2 (*tableau II-condition V-2*).

Les fibres dans ces conditions, présentent toujours un changement d'aspect de surface (*figure 5*).

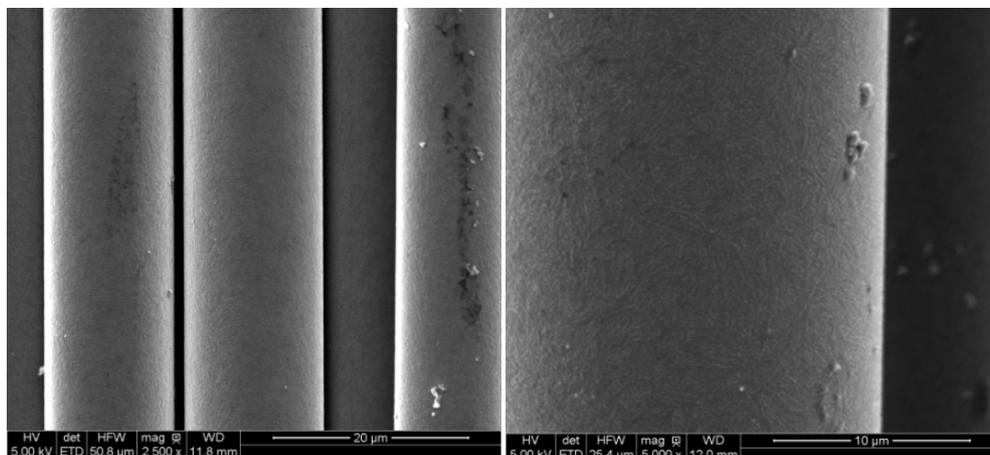


Figure 5 : Clichés MEB de la surface des fibres traitées dans les conditions V-2

Les profils AES révèlent comme précédemment la présence d'une couche de carbure de bore mais, à vitesse de décapage identique, le temps pour atteindre le SiC de la fibre diminue (*figure 6*). Les images MEB observées en coupe transversale montrent que les fibres présentent une couche de carbure de bore d'une épaisseur comprise entre 70 et 100 nm (*figure 7*).

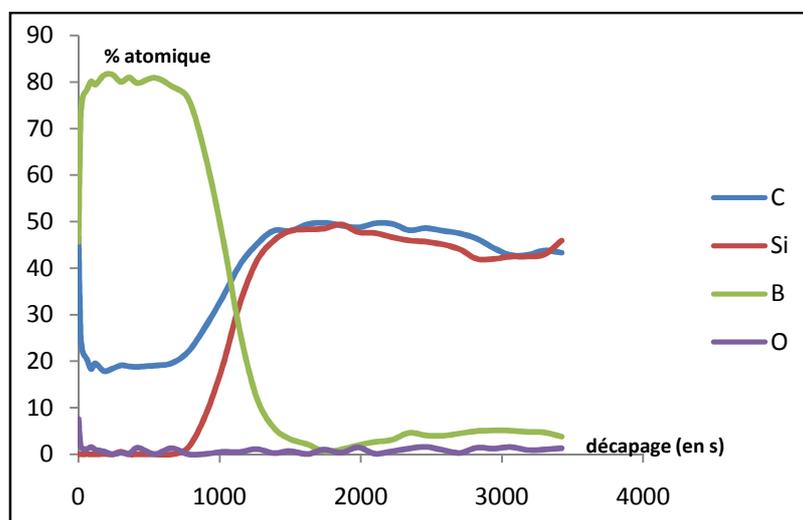


Figure 6 : Profil AES des fibres traitées  $BCl_3$  dans les conditions V-2

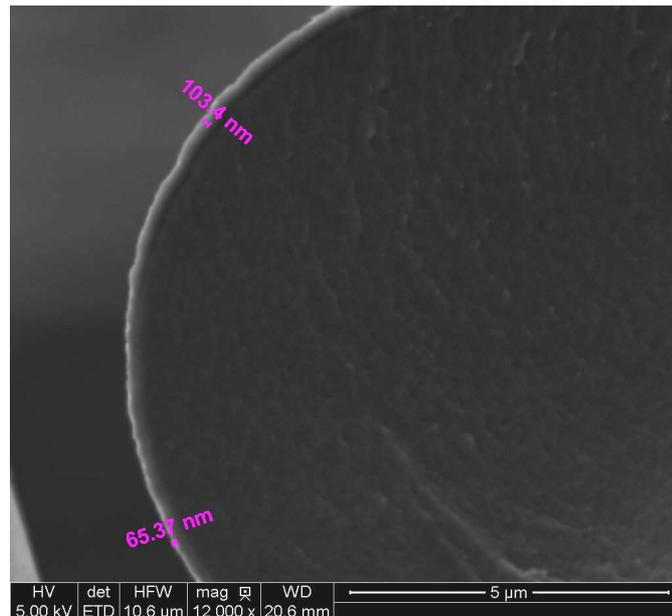


Figure 7 : Cliché MEB en section transverse de fibres traitées  $\text{BCl}_3$  dans les conditions V-2

Dans ces conditions, les fibres traitées présentent une contrainte à rupture de 2200 MPa, ce qui est jugé acceptable. Ainsi, cette condition a été retenue pour élaborer les premiers minicomposites avec les fibres traitées  $\text{BCl}_3$ .

Pour conclure, les conditions :  **$T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 1,5$  et  $t = 10$  min permettent aux fibres de présenter un dépôt de carbure de bore qui n'abaisse pas trop leurs propriétés mécaniques.** Ces résultats sont conformes à ceux obtenus sur fibre de carbone.

Afin d'étudier l'influence du rapport  $\alpha$ , des fibres ont été traitées avec un rapport  $\alpha$  supérieur à 10. Les conditions de traitement sont présentées tableau II (condition V-3).

Il a été vérifié par analyse MEB si le non respect de ce paramètre (si  $\alpha > 10$ ) entraîne la présence de bore à la surface des fibres Hi-Nicalon S (figure 8).

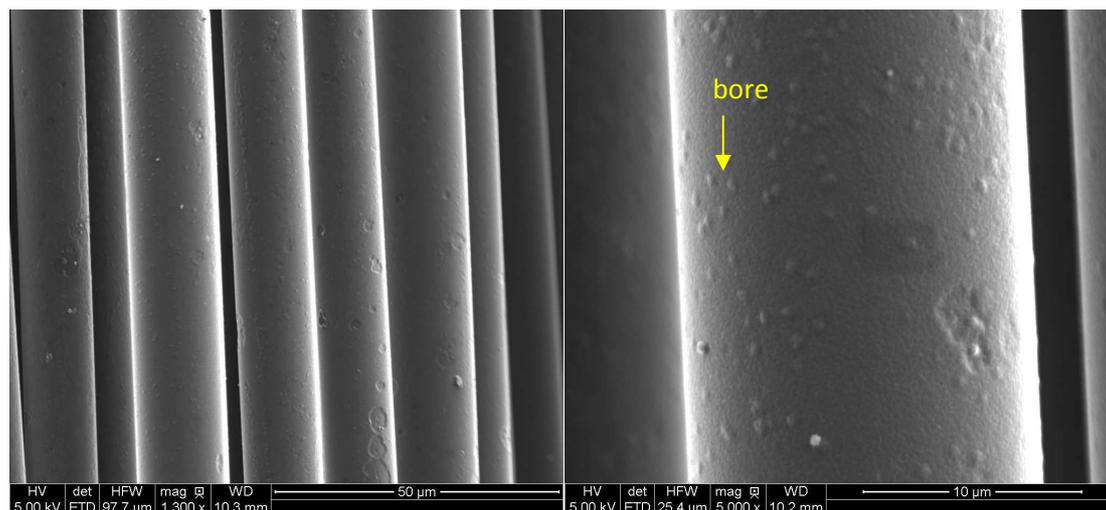


Figure 8 : Clichés MEB des fibres de référence traitées  $\text{BCl}_3$  dans les conditions V-3

Ces observations couplées aux analyses EDS font apparaître à la surface des fibres des amas contenant majoritairement du bore assez nombreux. Ces amas reposent sur une surface de fibres dont la texture rappelle celle du carbure de bore.

Afin de confirmer ces observations, des calculs thermodynamiques ont été effectués avec le système suivant :  $n_{(\text{BCl}_3)} = 1 \text{ mol}$ ,  $n_{(\text{H}_2)} > 10 \text{ mol}$  et  $n_{(\text{SiC})} = 1 \text{ mol}$ ,  $T = 1200^\circ\text{C}$ , basse pression. Les calculs montrent la présence possible à l'équilibre des phases  $\text{B}_4\text{C}$  et  $\text{SiB}_6$  en plus faible proportion. Les amas de bore observés au MEB peuvent donc correspondre aux phases  $\text{SiB}_6$  ou  $\text{SiB}_n$  (avec  $n =$  quantité importante de bore) qui se sont développées sur une couche  $\text{B}_4\text{C}$ . En effet, dans ces conditions, une couche  $\text{B}_4\text{C}$  se forme dans un premier temps mais la vitesse de diffusion du carbone devient vite insuffisante face à l'apport de gaz ( $\text{BCl}_3$  se décompose rapidement du fait de la quantité importante de  $\text{H}_2$ ) pour alimenter la surface et maintenir une réaction RCVD. Ainsi,  $\text{BCl}_3$  réagit avec les molécules de gaz contenant du silicium issues des réactions pour former à la surface de la fibre les composés  $\text{SiB}_6$  ou  $\text{SiB}_n$ .

Ces fibres n'ont pas fait l'objet d'autres analyses compte tenu de ces observations.

Enfin, à l'inverse, le rapport  $\alpha$  a été pris égal à 0. D'après la bibliographie, l'absence d'hydrogène ne permet pas de réactions dans le cas de fibre de carbone (puisque  $\text{H}_2$  participe à la décomposition de  $\text{BCl}_3$  par formation de  $\text{HCl}$ ). Toutefois, dans le cas des fibres  $\text{SiC}$ , les analyses AES et calculs thermodynamiques ont montré que le silicium de la fibre pouvait s'éliminer en se liant principalement au chlore. Les conditions de traitements sont résumées tableau II (*condition V-4*). Thermodynamiquement, les calculs semblent indiquer aucune réaction possible dans ces conditions (système :  $n_{(\text{BCl}_3)} = 1 \text{ mol}$ ,  $n_{(\text{H}_2)} = 0 \text{ mol}$  et  $n_{(\text{SiC})} = 1 \text{ mol}$ ,  $T = 1200^\circ\text{C}$ , basse pression). Ces résultats ont été vérifiés expérimentalement.

D'après les observations MEB, les fibres traitées dans ces conditions ne semblent pas présenter de changement de surface (*figure 9*), aucune présence de bore n'a pu être détectée

par analyse EDS. **Sans  $H_2$ , le gaz  $BCl_3$  ne peut se dissocier et traverse le réacteur sans réagir à la surface des fibres.**

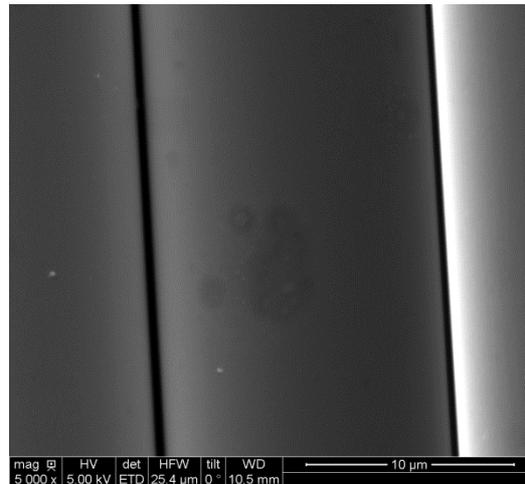


Figure 9 : Cliché MEB de fibres traitées  $BCl_3$  sans  $H_2$

A  $\alpha = 0$ , il n'y a pas de réaction. Le même résultat est observé avec les fibres de carbone.

Pour conclure, cette étude a montré l'importance de maîtriser le rapport  $\alpha$ . Ainsi, un rapport  $\alpha = 1,5$  permet d'observer un dépôt de carbure de bore  $B_xC$ . Le temps de traitement a également été choisi pour ne pas trop dégrader les propriétés mécaniques des fibres. **Ces conditions ( $\alpha = 1,5$ ,  $t = 10$  min et  $T = 1200^\circ C$ ) sont choisies pour étudier l'influence de ce traitement sur la liaison interfaciale.**

### 1-2-2) Influence du traitement sur les propriétés mécaniques des minicomposites

#### 1-2-2-1) Temps de traitement de 10 min

Les premiers minicomposites avec les fibres traitées  $BCl_3$  dans les conditions précisées ci-dessus ont été réalisés avec une interphase BN  $900^\circ C$ . Ils ont été caractérisés mécaniquement par traction monotone (*figure 10*).

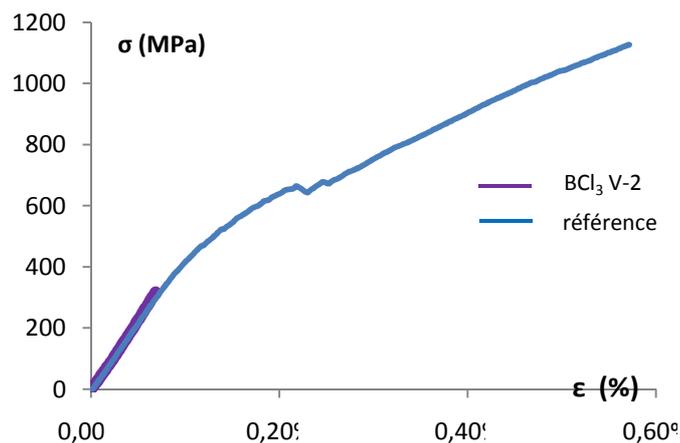


Figure 10 : Courbes de traction de minicomposites à interphase BN 900°C de référence et avec le traitement  $BCl_3$  V-2

Le comportement du minicomposite avec les fibres traitées  $BCl_3$  10 min à 900°C est fragile. Les faciès de rupture (figure 11) corroborent les résultats mécaniques : il n'y a pas ou très peu d'extraction de fibres.

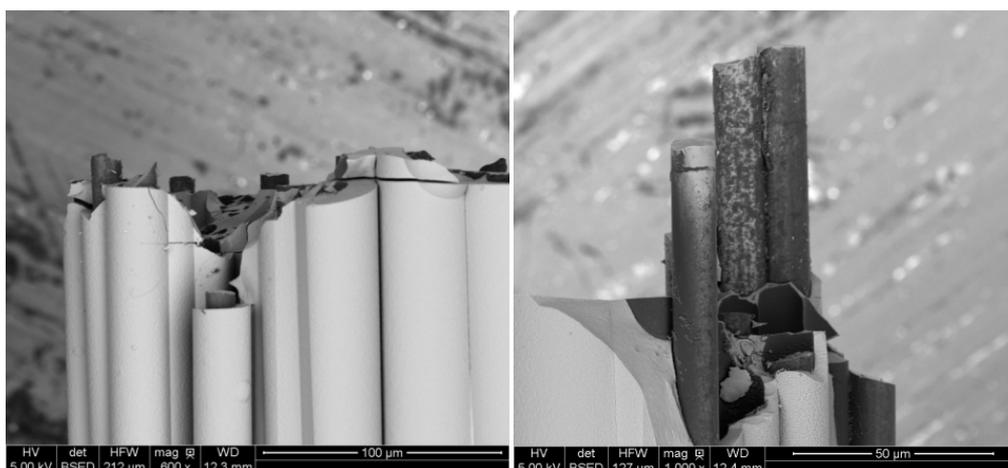


Figure 11 : Faciès de rupture d'un minicomposite avec des fibres traitées  $BCl_3$  10 min 900°C

Sur les fibres extraites, il est difficile de situer le lieu de décohésion. En effet, il n'est pas évident de différencier l'interphase BN du dépôt  $B_4C$ .

Comme les fibres traitées dans ces conditions ne semblent pas très dégradées, la rupture fragile peut être expliquée par une liaison trop forte : des minicomposites avec ce traitement ont été réalisés et caractérisés avec une interphase « 3 BN » jugée plus déviatrice que l'interphase BN 900°C (figure 12).

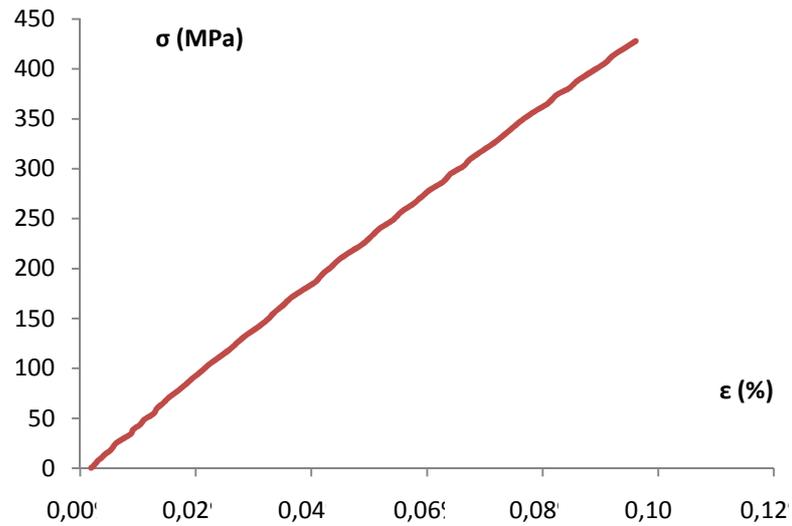
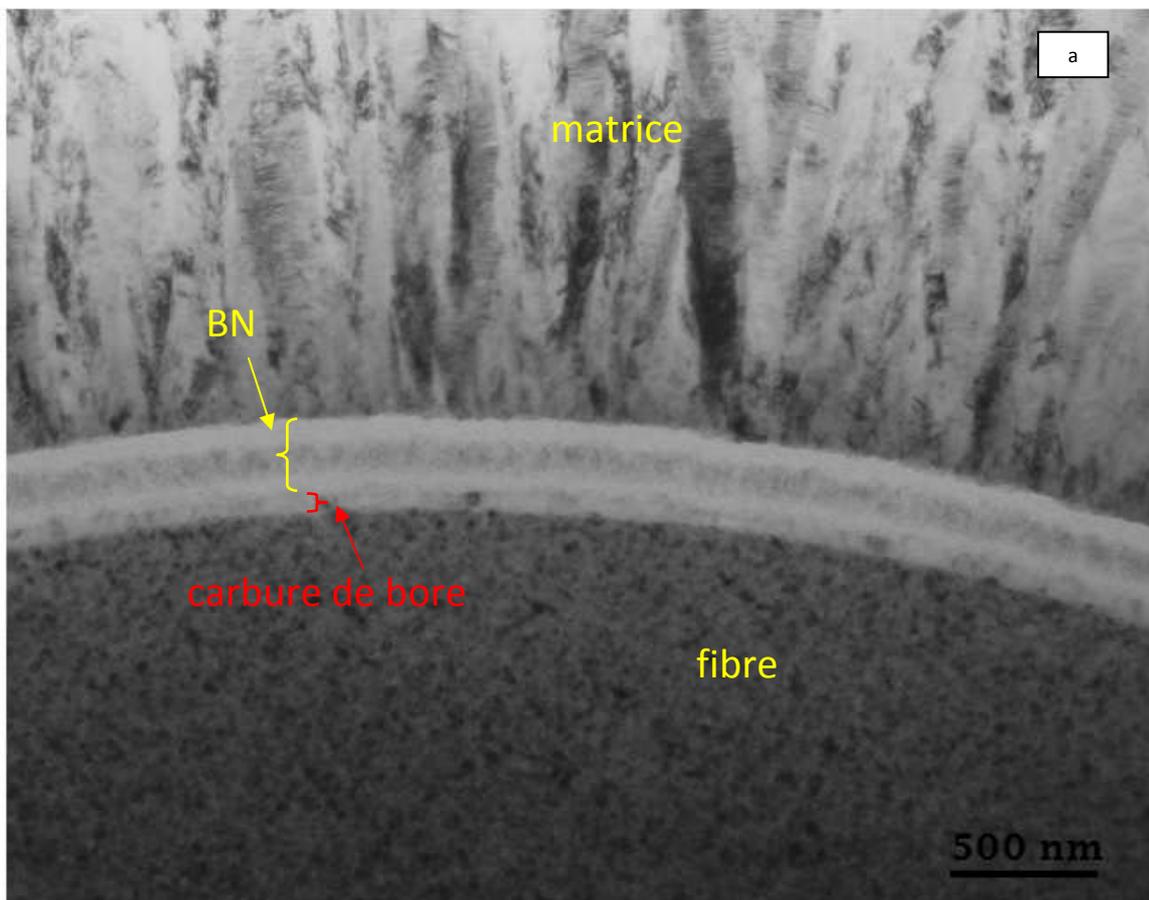


Figure 12 : Courbe de traction de minicomposite traité BCl<sub>3</sub>-V-1 avec une interphase « 3 BN »

Le comportement reste fragile. Des observations MET ont été réalisées pour tenter d'identifier l'origine de la rupture fragile (figure 13 et 14).



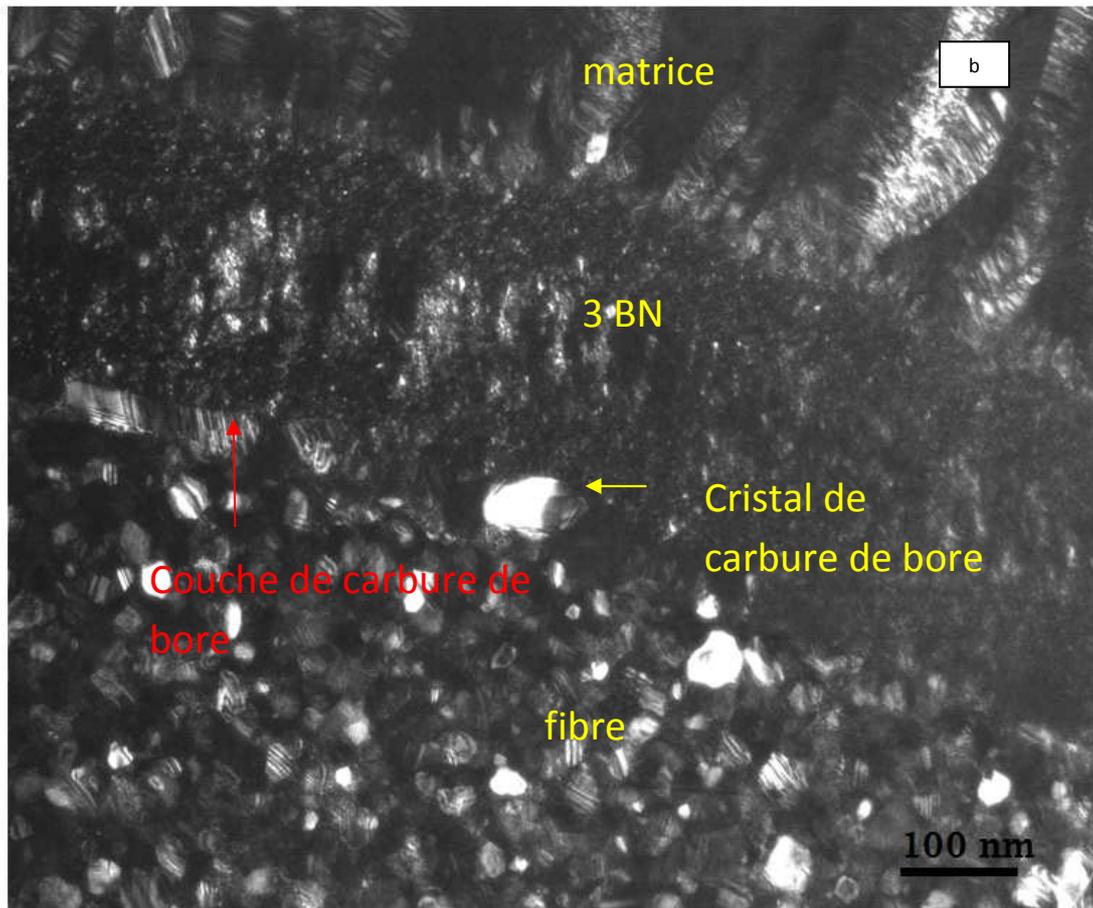


Figure 13 : Clichés MET fond clair (a) et fond noir (b) en section transverse de minicomposite avec le traitement  $BCl_3$  10 min et une interphase « 3 BN »

Les clichés MET font apparaître la présence d'une couche épaisse de carbure de bore (nature vérifiée à partir du réseau réciproque obtenu par transformée de Fourier des franges de réseau) de l'ordre de la centaine de nanomètres. Des cristaux  $B_4C$  de différentes tailles sont aussi présents (apparaissent en noir lorsqu'ils diffractent (car orientés dans les conditions de Bragg) sur les clichés MET en fond clair et en blanc sur les clichés en fond noir).

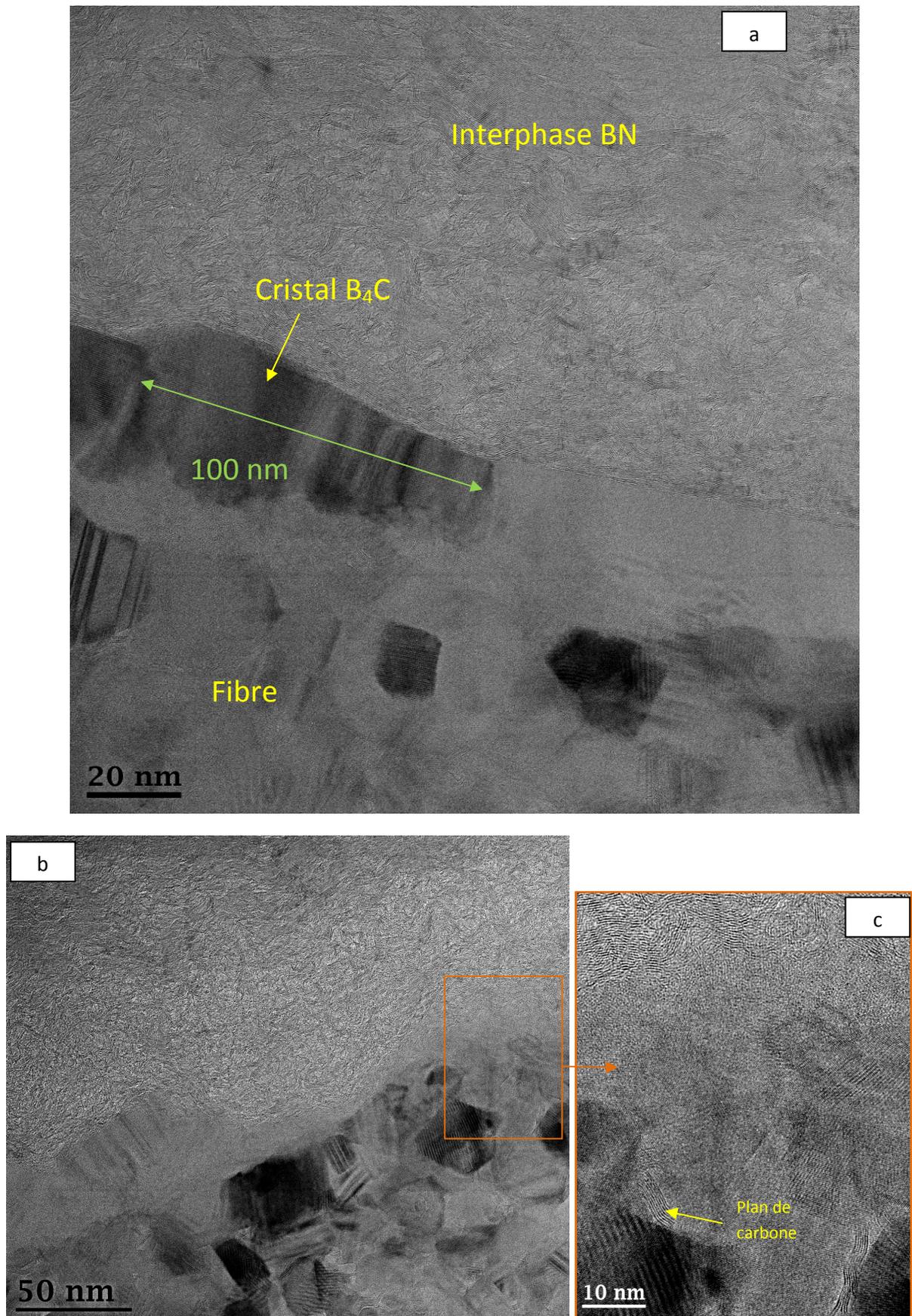


Figure 14 : Clichés MET HR en section transverse de minicomposites avec le traitement  $BCl_3$  et une interphase « 3 BN » pris à différents endroits de la surface de la fibre

Les clichés haute résolution au MET de la figure 14 révèlent la présence d'une couche de carbure de bore obtenue par conversion de la surface de la fibre qui semble inhomogène en épaisseur. En effet, cette couche est comprise entre 40 et 100 nm (*figure 14-a*), elle est parfois inexistante ou présente localement des cristaux  $B_4C$  de taille importante (*figure 14-b*).

La surface de la fibre présente des plans de carbone (*figure 14-c*) entre les grains de SiC comme il en est observés habituellement dans les fibres initiales indiquant que le traitement n'a pas provoqué d'attaque préférentielle du carbone libre, ce qui serait néfaste aux propriétés de la fibre. De plus, il ne semble pas y avoir un changement de rugosité à la surface de la fibre.

La présence de cristaux  $B_4C$  de taille importante peut générer des concentrations de contraintes qui par effet d'entaille peuvent provoquer la rupture fragile du matériau. Les ruptures fragiles du minicomposite pourraient s'expliquer par le dépôt  $B_4C$  qui est inhomogène et trop épais par endroit.

Cependant, les essais de traction monofilamentaire montrent que les propriétés mécaniques des fibres ne sont pas très dégradées (20 % de chute).

Au vu de ces résultats, il semble difficile d'apporter une conclusion sur l'effet du traitement  $BCl_3$  sur la force de la liaison interfaciale. Pour cela, des essais de push-out ont été réalisés sur des minicomposites traités  $BCl_3$  dans ces conditions avec une interphase BN 900°C (pour comparer avec la référence) (*tableau IV*).

Tableau IV : Valeurs issues des essais de push-out sur fibres traitées  $BCl_3$

	$\tau$ (MPa)	$\sigma_d$ (MPa)	épaisseur échantillon ( $\mu\text{m}$ )
Mini BN 900°C réf.	74+/-6	3000+/-400	190
Mini $BCl_3$ BN 900°C	105+/-14	3000+/-600	135

**Le traitement  $BCl_3$  renforce la liaison interfaciale d'après la valeur de la contrainte de cisaillement interfacial obtenue par push-out :** celle-ci est augmentée de 30%. Entre minicomposites de référence et minicomposites à fibres traitées  $BCl_3$ , les valeurs de contrainte de décohésion (qui ne dépendent pas de l'épaisseur de l'échantillon) sont identiques, ou autrement dit les forces pour rompre les premières liaisons chimiques sont similaires [JOUA 2008]. La différence entre les deux échantillons provient de la force de décohésion totale ou de cisaillement qui est pilotée par les phénomènes de frottement, l'effet Poisson, les contraintes résiduelles.

*N.B.* : L'épaisseur de l'échantillon minicomposite avec le traitement  $BCl_3$  a dû être abaissée pour effectuer les mesures (pour une épaisseur de 190  $\mu\text{m}$ , les forces n'étaient pas suffisantes pour obtenir le push-out).

La liaison est renforcée et la raison de fragilité des minicomposites même avec une interphase déviatrice de fissures n'est pas élucidée.

### 1-2-2-2) Abaissement de la durée de traitement

Afin de diminuer l'épaisseur du dépôt de carbure de bore, des minicomposites avec des temps de traitement  $\text{BCl}_3$  différents (3 min / 2 min / 1 min) ont été élaborés afin de déterminer la limite entre un comportement pseudo-ductile et fragile. Les courbes de tractions monotones des minicomposites à interphase BN  $900^\circ\text{C}$  associées aux différents traitements sont représentées sur la figure 15.

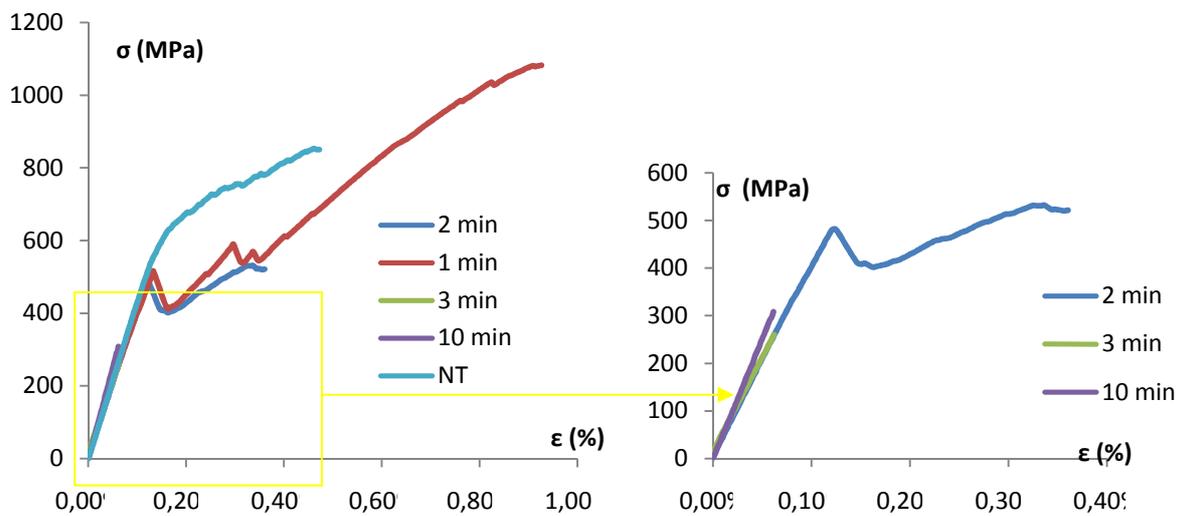


Figure 15 : Courbes de traction des minicomposites avec différents temps de traitement  $\text{BCl}_3$  et température de traitement  $1200^\circ\text{C}$

Les ruptures sont aussi fragiles pour les minicomposites traités avec les temps 2 et 3 min. Pour le temps de traitement de 1 min, le comportement est globalement pseudo-ductile avec une liaison très faible (cf valeurs de  $G_i^c$  tableau V). La courbe obtenue pour ce minicomposite présente des décrochements marqués qui traduisent l'inhomogénéité du traitement. En effet, certains paquets de fibres montrent des ruptures fragiles mais l'ensemble du minicomposite présente un comportement pseudo-ductile.

Tableau V : Valeurs issues des essais de tractions sur minicomposites  $\text{BCl}_3$

	$\epsilon_{\text{él}} (\%)$	$\sigma_{\text{él}}$	$d (\mu\text{m})$	$G_i^c (\text{J/m}^2)$
<b>Référence [7essais]</b>	0,13 (0,02)	570 (90)	120	<b>2,1</b> (0,4)
<b><math>\text{BCl}_3</math> 1 min [7 essais]</b>	0,12 (0,02)	480 (110)	130	<b>1,3</b> (0,2)

*N.B.* : Les différentes courbes de traction des minicomposites du lot avec un temps de traitement de 2 min présentent 2 allures : avec décrochements comme présenté ci-dessus ou seulement une partie linéaire (rupture fragile). Ainsi, le traitement ne semble pas homogène pour une durée trop courte : seuls quelques paquets de fibres semblent affectés par le traitement.

Face à ces résultats, il reste à savoir si les ruptures fragiles sont associées à une forte adhésion de l'interphase BN 900°C pas assez déviatrice. Des minicomposites avec des temps de traitement de 3 min (limite entre fragile et pseudo-ductile, à 2 min, le traitement ne semble pas être du tout homogène) ont été élaborés avec une interphase déviatrice (BN 1200°C) et caractérisés en traction monotone (*figure 16*).

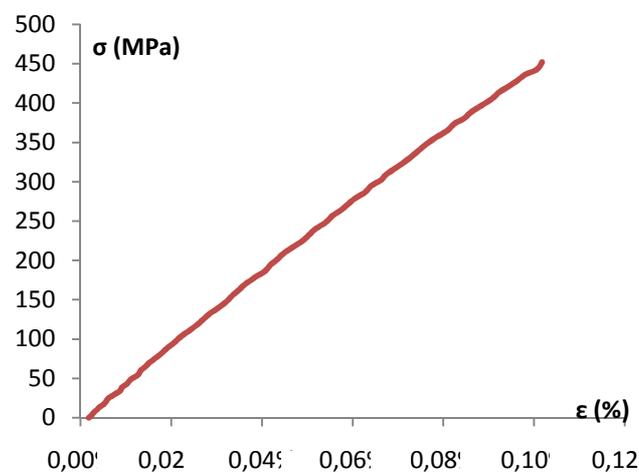


Figure 16 : Courbes de traction de minicomposites avec les fibres traitées  $BCl_3$  à 1200°C pendant 3 min et une interphase BN 1200°C

La rupture obtenue est toujours fragile même avec une interphase déviatrice.

A cette température de 1200°C, **l'abaissement de la durée de traitement ne permet pas d'obtenir des minicomposites non fragiles et homogènes.**

### 1-2-2-3) Abaissement de la température de traitement

Afin de diminuer l'épaisseur du dépôt, une baisse de la température a été envisagée, ce qui aurait aussi l'avantage de favoriser les sites d'amorçage par rapport à la croissance de la couche de carbure limitée par la diffusion en phase solide et de rendre ainsi le dépôt plus homogène. Cette étude s'est effectuée avec une température de traitement à 1100°C. Une température plus basse entraîne la présence d'amas de bore (*cf partie 1-1*).

Les minicomposites ont été réalisés avec des interphases déviatrices (BN 1200°C) puisque les essais de push-out ont montré que la liaison est forte. Les autres paramètres restent inchangés,

seul le temps de dépôt est modifié : 2 min pour la température de traitement à 1100°C (cinétique plus lente).

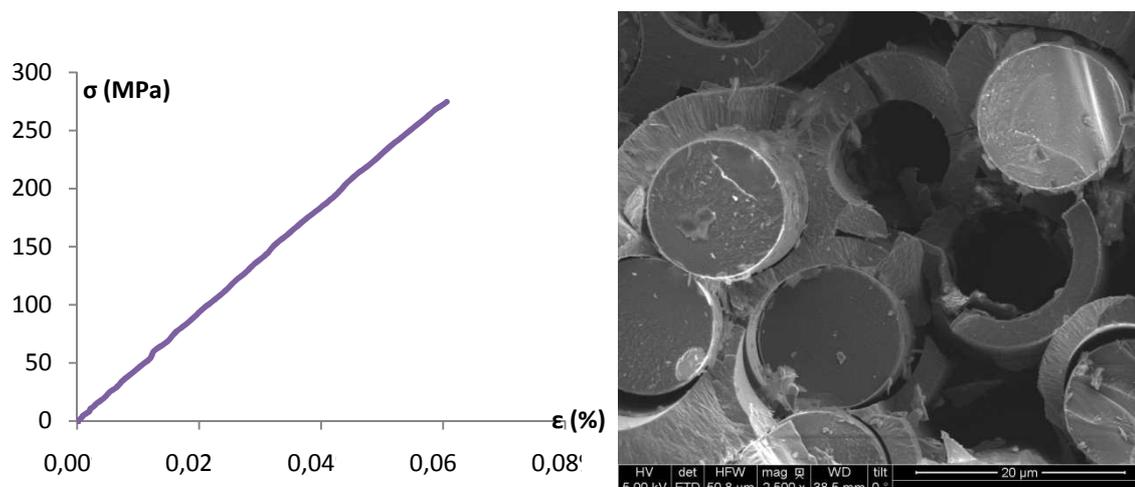


Figure 17 : Courbes de traction monotone et cliché MEB du faciès de rupture du minicomposite avec un traitement RCVD  $BCl_3$  à 1100°C

Les essais de traction montrent (*figure 17*) que le comportement est toujours fragile.

Pour conclure, le traitement  $BCl_3$  renforce la liaison interfaciale d'après les essais de push-out. Le comportement fragile des minicomposites en traction est attribué pour l'instant au dépôt trop épais et inhomogène de  $B_xC$ . Mais différentes tentatives pour diminuer l'épaisseur du dépôt n'ont pas permis de résoudre le problème. **Un autre phénomène plus important doit intervenir pour expliquer la rupture fragile** car pour l'instant, les différentes observations et constatations ne permettent pas d'expliquer le lien entre les ruptures fragiles des minicomposites et la résistance mécanique des fibres qui demeure correcte.

### 1-3) Influence du traitement $BCl_3$ sur mèches

#### 1-3-1) Mise en évidence de l'effet de pontage

L'effet du traitement  $BCl_3$  a été étudié à l'échelle de la fibre (essais de push-out et traction monofilamentaire) et du minicomposite (essais de traction). Les résultats obtenus restent contradictoires. L'effet du traitement  $BCl_3$  a été étudié à l'échelle intermédiaire de la mèche.

Ainsi, des essais de traction sur mèches traitées  $BCl_3$  (10 min-1200°C et  $\alpha = 1,5$ ) ont été réalisés afin de savoir si les propriétés mécaniques des fils présentent la même chute que celles observées sur fibres individuelles extraites des mèches traitées. Pour cela, les propriétés mécaniques des mèches traitées ont été comparées avec des mèches de référence (fibres Hi-Nicalon S A'). La contrainte à la rupture des mèches traitées est de 90 MPa contre 1870 +/- 200 MPa pour les mèches de référence, soit une chute de 95 %.

*N.B.* : L'écart type n'est pas mentionné pour la valeur de la contrainte des mèches traitées  $\text{BCl}_3$  car cette valeur ne fait l'objet que d'un seul essai. En effet, les autres échantillons se sont rompus avant de réaliser l'essai du fait de leur extrême fragilité.

Cette chute des propriétés ne correspond pas au même taux de chute que sur fibres. Des observations MEB ont été effectuées sur les mèches traitées afin de comprendre ces résultats (*figure 18*).

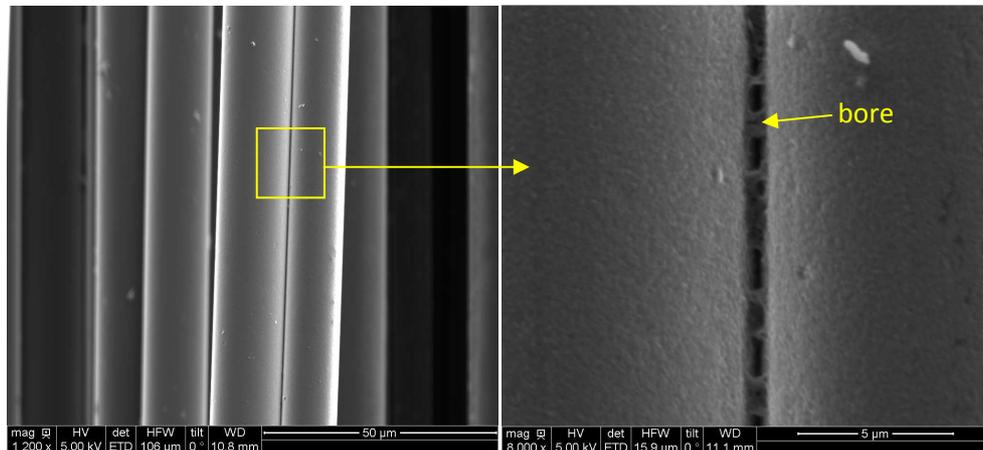


Figure 18 : Clichés MEB de mèches de fibres traitées  $\text{BCl}_3$ , section transverse de minicomposite avec les fibres traitées  $\text{BCl}_3$

Au sein d'une mèche, certaines fibres sont liées entre elles (*figure 18*). Cet effet de pontage est dû à la présence de bore (révélé par analyse EDS à hauteur de 85-90%, le bore est peut être engagé avec du silicium) (*figure 18*). Ainsi, si une fibre présente un défaut, sa rupture prématurée entraîne celle de la fibre à laquelle elle est liée et entraîne la recharge précipitée de fibres non liées (*figure 19*) [DE ME 2010].

La présence de bore indique que les gaz réactif ne réagissent plus avec le carbone de la fibre. Plusieurs hypothèses sont envisagées. Il se peut que l'hydrogène s'infilte plus facilement que  $\text{BCl}_3$  dans les espaces confinés (fibres proches), favorisant ainsi la présence de phases riche en bore comme expliqué précédemment.

Une autre hypothèse peut être envisagée. D'après les calculs thermodynamiques, en l'absence de carbone et de silicium,  $\text{H}_2$  réduit  $\text{BCl}_3$  pour former B, et d'autant plus lorsque  $\text{H}_2$  est en quantité importante. Il se peut que dans un premier temps, une couche de  $\text{B}_4\text{C}$  se forme et agit comme une barrière de diffusion qui isole la fibre de la phase gazeuse. Le carbone et le silicium sont absents du système, rendant possible la présence de B.

Enfin, ces espaces restreints peuvent rendre difficile l'évacuation des gaz produits par les réactions de RCVD (au préalable, une fine couche de carbure de bore se serait formée) favorisant ainsi des réactions avec  $\text{BCl}_3$  générant du bore où des solides très riches en bore.

Ces fibres collées n'ont pas dû être prélevées pour les essais initiaux de traction monofilamentaire. En effet, il est difficile de séparer manuellement deux fibres jointives. Ainsi, les résultats sur monofilaments n'ont pas pu rendre compte de ce phénomène puisqu'ils

reposent sur des fibres dépourvues de dépôt de bore, les seules qui ont pu être extraites de la mèche.

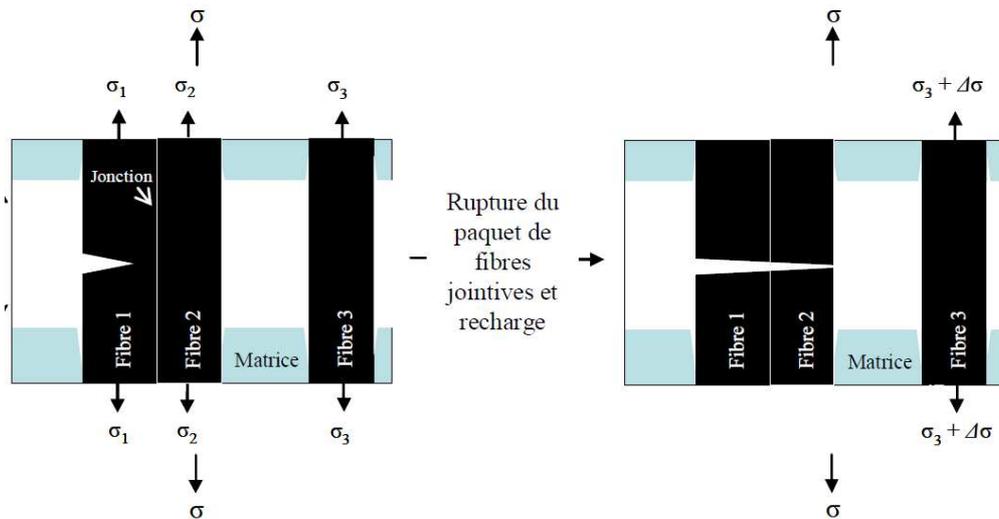


Figure 19 : Schéma de la propagation des fissures dans le cas de fibres jointives [DE ME 2010]

**La rupture fragile des minicomposites traités  $\text{BCl}_3$  s'explique par les effets de pontages entre fibres, liées par la présence de dépôt de bore libre ou riches en bore.** D'après les essais de traction sur mèches et sur fibres, cette conclusion semble plus probable que l'hypothèse d'un effet d'entaille.

Ainsi, l'influence du traitement  $\text{BCl}_3$  sur minicomposites est masquée par le phénomène d'effet de pontage dû à un dépôt parasite de bore entre les fibres.

Pour observer des comportements non fragiles sur minicomposites, il faut s'affranchir du phénomène de dépôt de bore parasite qui soude des paquets de fibres.

Pour cela, de nouvelles conditions de traitements  $\text{BCl}_3$  ont été étudiées.

### 1-3-2) Influence de la température

Jusqu'à présent, les températures de traitement n'ont pas excédé  $1200^\circ\text{C}$ . Il est espéré qu'en augmentant la température, le dépôt de bore entre les fibres disparaisse. Ainsi, des mèches ont été traitées à  $1300^\circ\text{C}$  (durée de traitement : 5 min) tout en conservant les autres paramètres. Les fibres dans ces conditions, présentent toujours des dépôts de bore entre elles (*figure 20*). La chute des propriétés sur mèche est bien observée : la contrainte à la rupture chute de 90%.

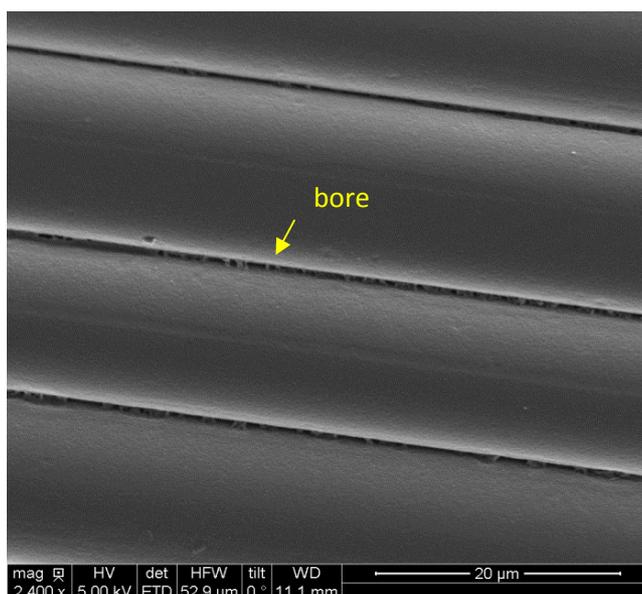


Figure 20 : Fibres pontantes traitées  $\text{BCl}_3$ -1300°C

Augmenter la température ne permet pas de s'affranchir du problème de pontage

### 1-3-3) Influence de la composition gazeuse

L'influence de la composition gazeuse a été étudiée.

Une baisse des débits totaux des gaz réactifs (divisés par trois) a été réalisée pour éviter que l'apport des gaz réactifs soit plus rapide que la diffusion en phase solide du carbone (autrement dit empêcher la formation de bore). De plus, le rapport  $\alpha$  a été baissé à 1. En effet, il est possible que l'hydrogène accède plus facilement dans les zones confinées (comme la jonction entre deux fibres) que  $\text{BCl}_3$  et il a été montré précédemment que lorsque  $\text{BCl}_3$  est fortement dilué dans  $\text{H}_2$ , du bore est déposé. Les conditions d'élaboration ont été changées pour cette étude et présentées tableau VI.

Tableau VI : Conditions d'élaborations pour l'étude de la composition gazeuse avec le traitement  $\text{BCl}_3$

T (°C)	t (min)	$\alpha$
1200	10	1

Les mèches de fibres traitées dans ces conditions ont été observées au MEB (*figure 21*).

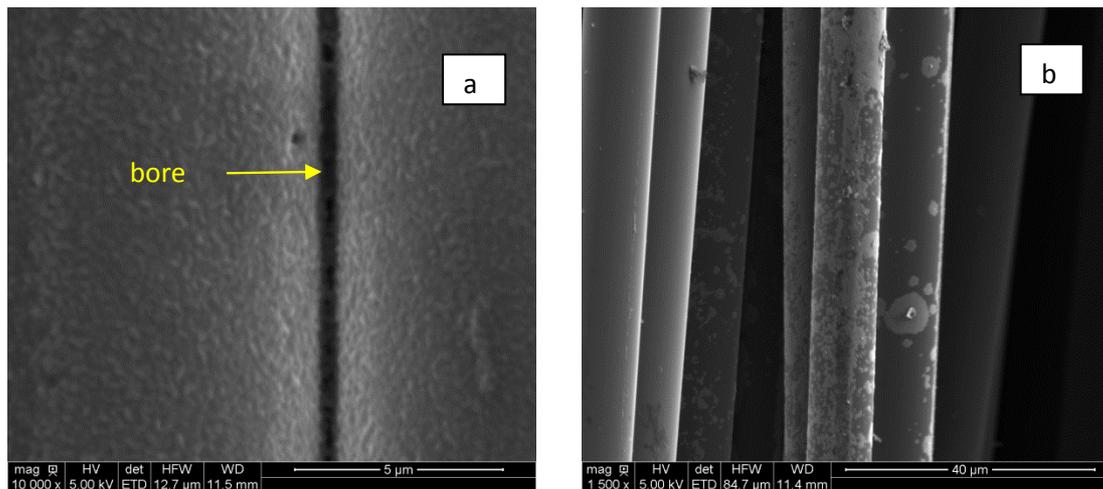


Figure 21 : *Fibres traitées  $BCl_3$  avec un rapport  $\alpha = 1$  et débits de gaz réactifs diminués*

Les fibres présentent encore à leur jonction un dépôt de bore (*figure 17-a*) et le traitement ne semble pas homogène sur toutes les fibres (*figure 17-b*). Dans cette configuration, la limite de réactivité de  $BCl_3$  est certainement atteinte (à  $\alpha = 0$ , pas de réaction).

L'étude de l'influence des débits  $H_2$  et  $BCl_3$  n'a pas permis d'éviter la présence de bore à la jonction entre les fibres.

A l'heure actuelle, les conditions pour s'affranchir du dépôt de bore parasite n'ont pas été trouvées. Ceci est d'autant plus difficile que l'origine de ce dépôt parasite n'est pas totalement explicitée.

#### **1-4) Bilan**

L'objectif du traitement  $BCl_3$  est de générer un dépôt fin de carbure de bore par RCVD améliorant l'accroche de l'interphase sur la fibre. Des conditions de traitement qui se rapprochent de celles de l'élaboration de l'interphase BN ont été trouvées pour éviter une dégradation mécanique importante des fibres (perte de la résistance mécanique des fibres individuelles limitée à 20%). Les essais de push-out montrent une liaison interfaciale fibre-BN 900°C renforcée par le traitement. L'objectif initial recherché a donc été atteint. Cependant, les minicomposites élaborés avec ce traitement présentent des ruptures fragiles, même avec des interphases déviantes. L'origine des ruptures fragiles provient des effets de pontage entre fibres traitées. En effet, elles sont reliées par un dépôt de bore parasite. Afin d'éviter la présence de ces jonctions, l'étude de l'influence de la température et de la composition gazeuse sur le traitement  $BCl_3$  a été effectuée. Cependant, l'effet de pontage est toujours visible dans ces conditions et la rupture fragile des minicomposites demeure.

Cette étude sur le traitement  $BCl_3$  s'est effectuée à basse pression pour des questions de praticité. De ce fait, son influence sur l'élimination de bore entre les fibres n'a pas été

étudiée. Or, de nouveaux calculs thermodynamiques montrent qu'à pression atmosphérique et pour un rapport  $\alpha < 10$ , seul  $B_4C$  est observé. Autrement dit, plus la pression est élevée, moins la présence de bore est probable. De ce fait, il peut être intéressant de travailler à pression atmosphérique pour savoir si le phénomène de pontage est toujours présent.

## 2) Influence du traitement $NH_3$

L'objectif de ce traitement est de nitrurer la surface de la fibre HNS pour obtenir une bonne accroche chimique avec l'interphase BN. Pour cela, l'utilisation d'ammoniac permettra à l'azote de se lier avec le silicium avec élimination du carbone de la surface de la fibre (*cf chapitre 1*).

### *2-1) Choix des conditions de traitement $NH_3$ sur fibres*

Comme pour le traitement RCVD  $BCl_3$ , les conditions de pression et de débit total sont similaires à celles utilisées pour le dépôt de l'interphase BN.

Les températures de traitement  $NH_3$  n'excéderont pas  $1400^\circ C$  car à cette température, l'ammoniac risque de se décomposer rapidement en azote qui a un pouvoir beaucoup moins nitrurant que celui de l'ammoniac [YE 2012].

La cinétique de nitruration étant plus lente que celle de la croissance de  $B_4C$  [VINC 1991], les traitements de nitruration vont s'effectuer avec une durée d'une heure.

Contrairement à la démarche employée au cours du traitement RCVD  $BCl_3$  et dans un souci de gain de temps, l'étude de l'influence du traitement de fibres va s'effectuer directement sur minicomposites.

### *2-2) Caractérisations des minicomposites*

#### 2-2-1) Influence du débit

Les conditions expérimentales du traitement  $NH_3$  sont proches de celles du BN. La température et la durée de dépôt sont de  $1200^\circ C$  et 60 min. Deux débits ont été étudiés : un débit  $D_1$  dont la valeur est celle utilisée pour le dépôt de l'interphase et un débit doublé  $D_2$  (proche de la valeur maximale du débitmètre).

Deux types de minicomposites correspondant aux deux conditions de débits ont été élaborés avec l'interphase BN  $900^\circ C$  puis caractérisés mécaniquement (*figure 22 et tableau VII*).

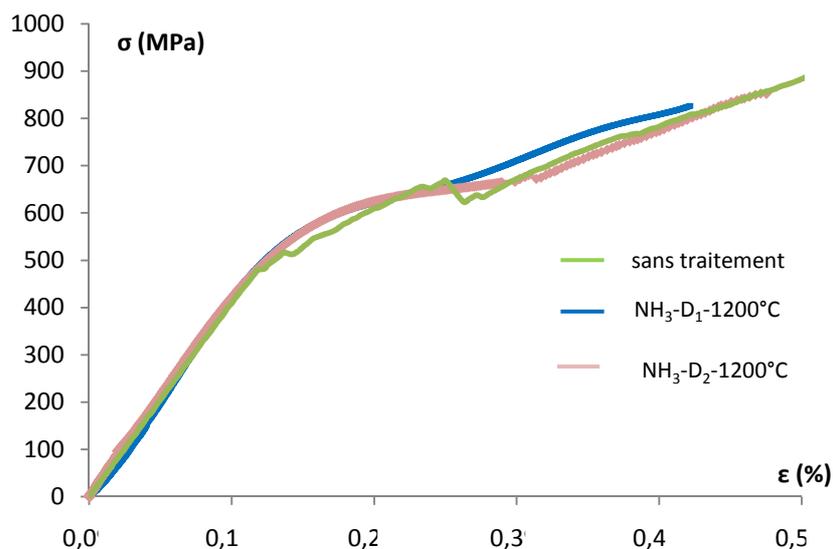


Figure 22 : Courbes de tractions monotones de minicomposites avec et sans traitement  $NH_3$ -Influence du débit

Tableau VII : Propriétés mécaniques en traction des minicomposites de référence et à fibres traitées  $NH_3$

	$\epsilon_{el}$ (%)	$\sigma_{el}$ (MPa)	$\sigma_{rup}$ (MPa)
<b>Référence</b>	0,13 (0,02)	570 (90)	870 (100)
<b><math>NH_3 - D_1 - 1200^\circ C</math></b>	0,20 (0,02)	630 (30)	870 (80)
<b><math>NH_3 - D_2 - 1200^\circ C</math></b>	0,22 (0,02)	600 (120)	920 (110)

Les courbes ainsi que les valeurs issues de traction de minicomposites traitées  $NH_3$   $D_1$  et  $D_2$  ne semblent pas présenter de différences significatives par rapport au minicomposite de référence.

Des essais avec cycles de charge-décharge ont été réalisés sur ces deux types de minicomposites mais ne montrent pas non plus de différences significatives avec la référence.

Les faciès de rupture associés à ce minicomposite montrent principalement une décohésion entre l'interphase BN et la fibre, la couche de nitruration n'étant pas observable au MEB (l'épaisseur de nitruration doit être de l'ordre d'une dizaine de nanomètres) (figure 23).

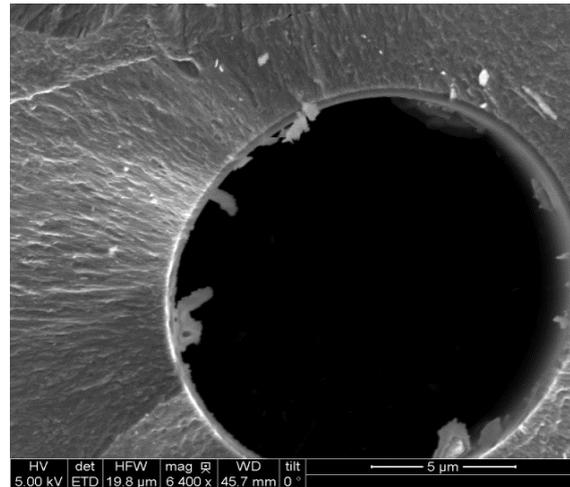


Figure 23 : Cliché MEB du faciès de rupture du minicomposite traité  $\text{NH}_3\text{-D}_2$

Pour conclure, **le fait de doubler le débit d'ammoniac à  $1200^\circ\text{C}$  n'entraîne pas de différence sur le comportement mécanique des minicomposites.** Dans ces conditions, le traitement semble être sans effet.

Un autre paramètre a été étudié : la température de traitement.

#### 2-2-2) Influence de la température

L'influence de la température du traitement  $\text{NH}_3$  a été étudiée. Deux températures, en plus de  $1200^\circ\text{C}$ , ont été explorées :  $1300^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$ . Ces traitements ont été effectués dans les mêmes conditions que précédemment (temps de traitement : 1h), avec un débit d'ammoniac  $\text{D}_2$ .

Les minicomposites élaborés avec ces deux températures et des interphases BN  $900^\circ\text{C}$  ont été caractérisés mécaniquement en traction (*figure 24*).

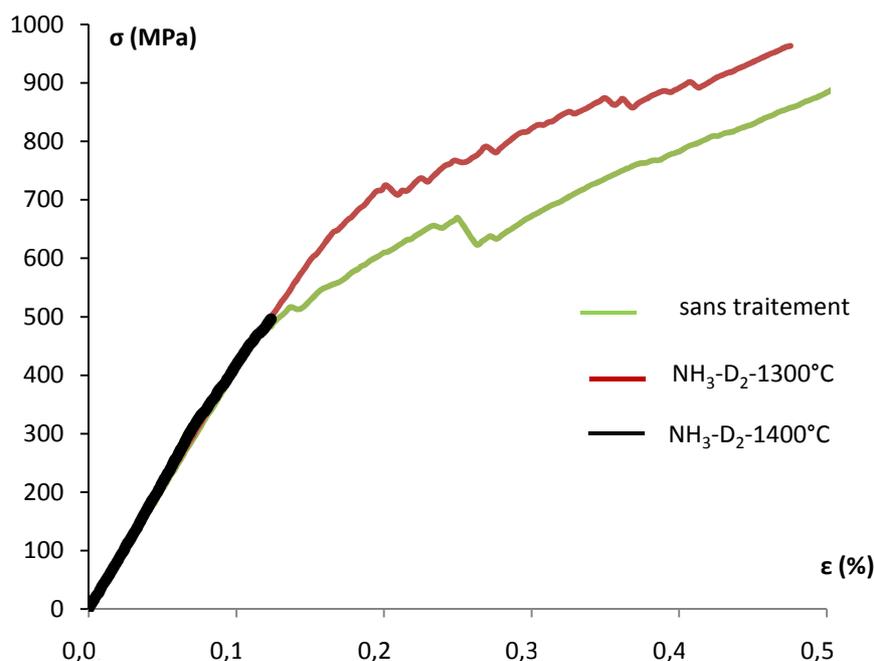


Figure 24 : Courbes de tractions pour les minicomposites traités  $\text{NH}_3$  à différentes températures

➤ Traitement à 1300°C :

La courbe de traction du minicomposite avec une température de traitement 1300°C présente un comportement mécanique pseudo-ductile avec une légère augmentation de la contrainte à la limite élastique et à rupture par rapport à la référence et aux minicomposites avec les fibres traitées à l'ammoniac 1200°C (tableau VIII).

Tableau VIII : Valeurs des essais de tractions pour le traitement  $\text{NH}_3$ -Influence de la température

	$\epsilon_{\text{él}}$ (%)	$\sigma_{\text{él}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{rup}}$ (MPa)	d ( $\mu\text{m}$ )	$G_i^c$ (J/m <sup>2</sup> )
<b>Référence</b>	0,13 (0,02)	570 (90)	870 (100)	120	2,1 (0,4)
<b><math>\text{NH}_3 - \text{D}_2 - 1200^\circ\text{C}</math></b>	0,22 (0,04)	600 (120)	920 (110)	140	1,4 (0,9)
<b><math>\text{NH}_3 - \text{D}_2 - 1300^\circ\text{C}</math></b>	0,22 (0,02)	690 (80)	1010 (100)	160	1,3 (0,3)

*N.B.* : Les valeurs de  $G_i^c$  sont quasiment identiques pour les différents minicomposites alors qu'une amélioration est observée avec le minicomposite traité  $\text{NH}_3$ -1300°C au niveau des courbes de traction. Cela vient de l'estimation de la valeur du pas de fissuration d qui est élevé pour ce minicomposite.

Les données de l'émission acoustique de ce minicomposite ont été analysées et comparées avec la référence (*figure 25*).

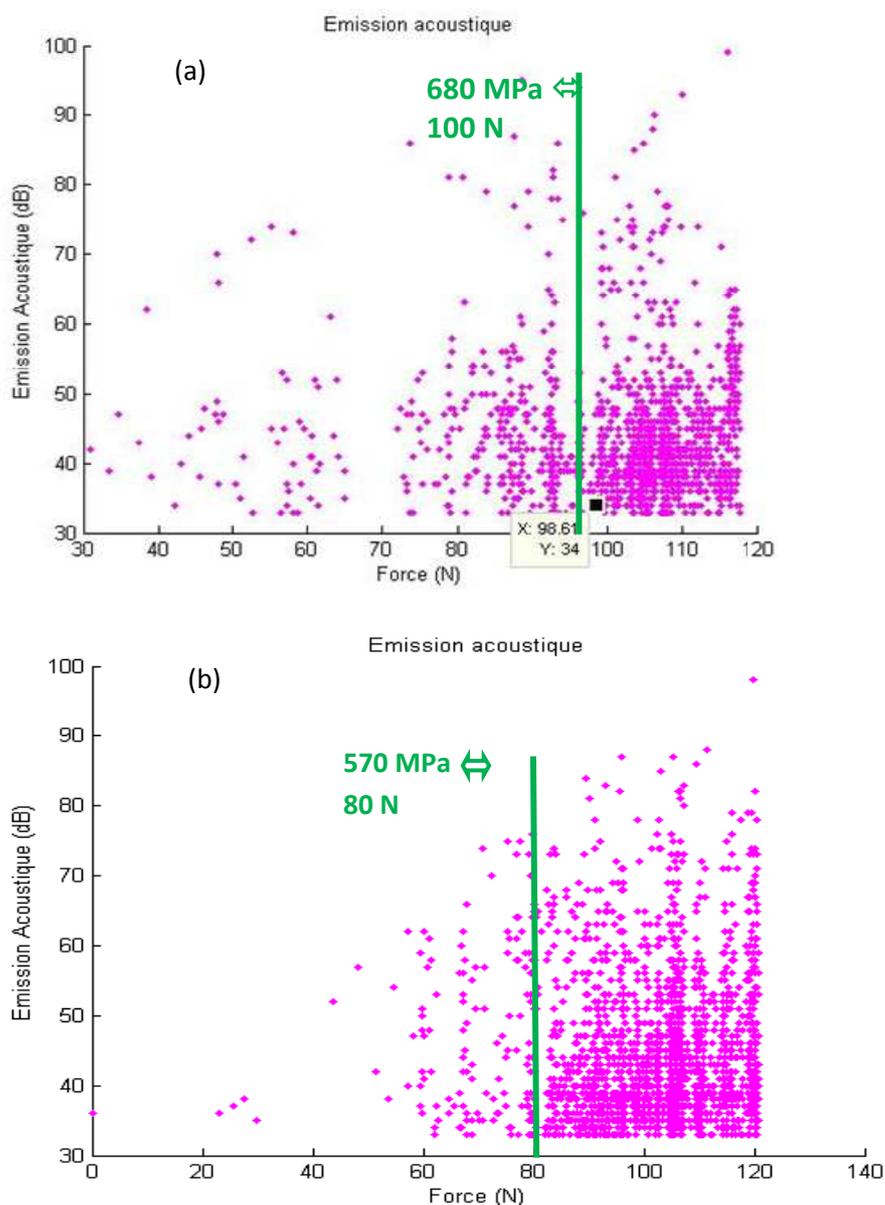


Figure 25 : Représentation graphique des données obtenues en émission acoustique pour le minicomposite traité NH<sub>3</sub> à 1300°C-D<sub>2</sub> (a) et de référence (b)

L'émission acoustique révèle un gain d'environ 20 N concernant le début de la fissuration matricielle pour le minicomposite traité NH<sub>3</sub> 1300°C – D<sub>2</sub> confirmant l'augmentation de la limite de linéarité.

Même si l'allure de la courbe monotone et les données de l'émission acoustique révèlent une légère amélioration de la limite élastique, il n'est pas observé de différences notables au niveau des essais cyclés.

Afin de savoir si le traitement à l'ammoniac dans ces conditions apporte vraiment un gain au niveau de la force de la liaison interfaciale, des essais d'indentation par push-out ont été effectués sur ces échantillons (*tableau IX*).

Tableau IX : Valeurs des contraintes de cisaillement interfacial obtenues par push-out

	$\tau$ (MPa)	$\sigma_d$ (MPa)	épaisseur échantillon ( $\mu\text{m}$ )
Mini réf BN 900°C	76 +/- 9	3300+/-400	190
Mini traitées NH <sub>3</sub> BN 900°C	85+/- 6	3000+/-400	170

La valeur de cisaillement interfacial  $\tau$  obtenue pour le minicomposite traité NH<sub>3</sub> 1300°C D<sub>2</sub> est légèrement supérieure à celle de la référence. Le traitement ne semble pas agir sur l'amorçage de la décohésion puisque les valeurs de la contrainte de décohésion sont presque similaires.

Afin de savoir si cette légère amélioration repose sur la présence d'une couche de nitruration, les fibres traitées dans ces conditions ont été analysées en XPS. Les résultats montrent que l'azote est présent à hauteur de 20% atomique à l'extrême surface (*tableau X*). La teneur en carbone inférieure à celle du silicium montre qu'il a été partiellement consommé. La teneur en azote devient inférieure à 5% entre 50 et 100 nm de profondeur. En surface, il est principalement engagé avec le silicium (*figure 26*) avec un taux moyen de 20 % atomique.

Tableau X : Composés chimiques à l'extrême surface

	C <sub>1s</sub>	Si <sub>2p</sub>	N <sub>1s</sub>	O <sub>1s</sub>
% atomique	25	41	19	15

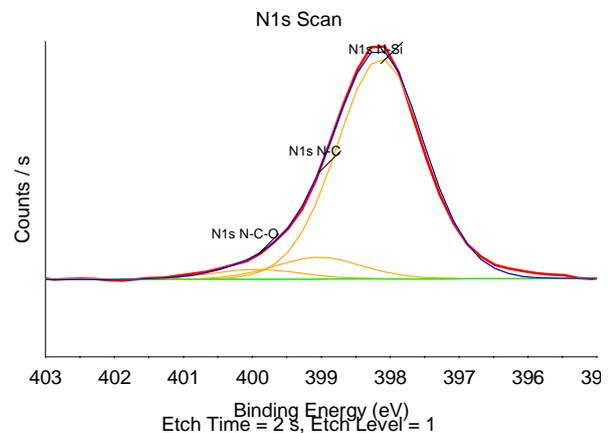


Figure 26 : *Déconvolution du pic N<sub>1s</sub>*

Pour conclure, **le traitement NH<sub>3</sub> à 1300°C D<sub>2</sub> ne semble renforcer que très légèrement la liaison interfaciale par la présence d'une couche de nitruration.** Cette constatation est basée sur l'augmentation des contraintes élastiques et à rupture en traction et sur l'évaluation de la contrainte de cisaillement interfacial en push-out.

Cette amélioration ne semble pas assez significative pour pouvoir l'observer au cours des essais cyclés en traction et de la mesure du pas de fissuration.

➤ Traitement à 1400°C :

Les minicomposites avec une température de traitement 1400°C présentent un comportement fragile. Il s'agit de savoir si ce comportement mécanique est dû au fait que la liaison interfaciale est trop forte (avec une interphase BN 900 pas assez déviateur) ou provient de la dégradation de la tenue mécanique des fibres. Ce dernier point a été vérifié.

Les fibres traitées NH<sub>3</sub> à 1400°C-D<sub>2</sub> ont été testées mécaniquement (*tableau XI*).

Tableau XI : Contraintes à rupture issues de la traction monofilamentaire

	$\varnothing_f$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ (MPa)
Fibres air + HF	12,7 (0,7)	3400 (800)
Fibres HNS	12,4(1,4)	2830 (600)
Fibres A' traitées NH <sub>3</sub> 1400°C	12,6 (1,1)	1530 (350)

**Les fibres traitées à l'ammoniac à 1400°C présentent une chute de la contrainte à rupture de l'ordre de 55 %** par rapport aux fibres de référence (fibre A') et de 45 % par rapport aux fibres HNS brutes. Les fibres semblent dégradées, leurs surfaces présentent par endroits des « trous » importants (*figure 27*).

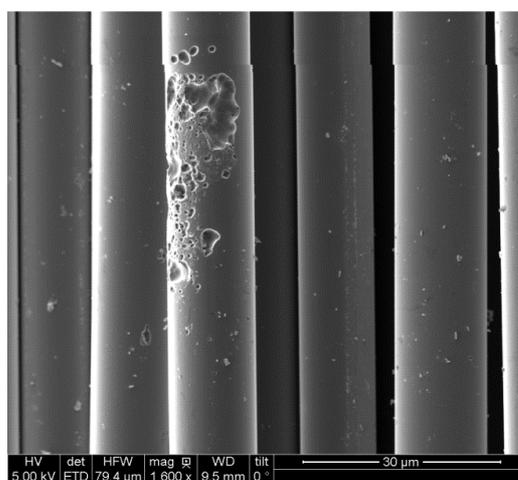


Figure 27 : Cliché MEB de la surface des fibres traitées à l'ammoniac 1400°C

Des analyses par spectrométrie des électrons Auger effectuées sur ces fibres (en dehors des trous) montrent que l'épaisseur de la couche nitrurée est estimée entre 30 et 50 nm (*figure 28*)

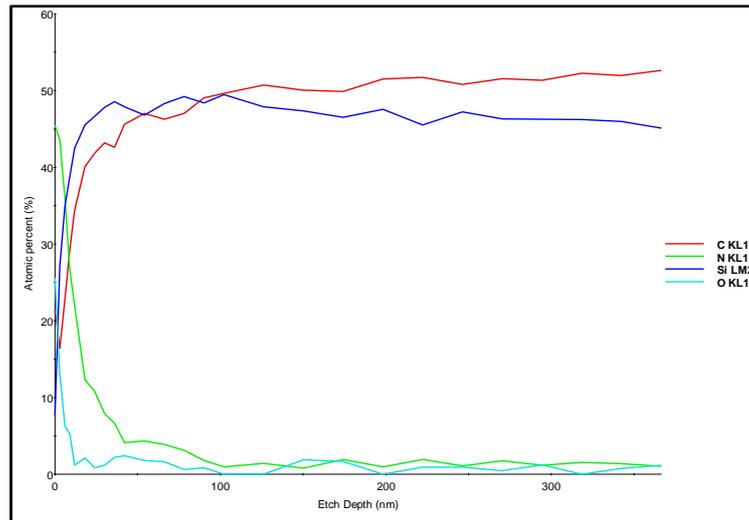


Figure 28 : Profil de composition AES des fibres traitées  $\text{NH}_3$ -1400°C

### 2-3) Bilan

L'objectif du traitement à l'ammoniac est de venir nitrurer (couche à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) la surface de la fibre HNS afin d'améliorer la liaison interfaciale.

Les conditions étudiées pour le traitement  $\text{NH}_3$  n'ont pas permis d'améliorer de manière satisfaisante cette liaison. Une augmentation du débit ( $D_2$ ) et de la température (1300°C) permet de retarder de 100 MPa le début de la fissuration matricielle et d'augmenter légèrement la valeur de la liaison interfaciale déterminée par push-out. Cependant, cette amélioration n'est pas assez sensible pour observer une différence au niveau des essais de traction cyclés et du pas de fissuration. Lorsque les conditions de traitement sont accentuées (température de traitement : 1400°C), les fibres sont dégradées provoquant une rupture fragile au niveau des minicomposites.

### 3) Traitements BN « in situ »

D'autres traitements ont été envisagés, cette fois-ci afin de générer à la surface des fibres du BN « in situ » (terme employé par analogie avec les travaux effectués sur la fibre Sylramic i-BN, cf chapitre 1). Plus précisément, il s'agit de nitrurer des fibres ayant préalablement reçu un traitement générant une couche contenant du bore pour former des liaisons B-N. Ainsi, à la différence du dépôt classique de BN (à partir d'un mélange de précurseurs gazeux  $\text{BCl}_3$  et  $\text{NH}_3$  qui contient et apporte à la fois le bore et l'azote), ce BN généré par réaction entre la surface de la fibre et un gaz n'apportant que l'azote est souhaité être plus adhérent.

Deux types de traitements ont été effectués : un traitement  $\text{BCl}_3\text{-NH}_3$  et un traitement  $\text{BCl}_3/\text{MTS-NH}_3$ . Chacun de ces traitements est détaillé ci-dessous.

### 3-1) Traitement $\text{BCl}_3\text{-NH}_3$

Ce traitement se décompose en deux étapes successives :  $\text{BCl}_3$  puis  $\text{NH}_3$ . Le premier traitement consiste en une RCVD  $\text{BCl}_3$  (formation d'une couche  $\text{B}_4\text{C}$  adhérente à la surface de la fibre) suivi d'un traitement  $\text{NH}_3$  dont le but est de nitrurer la couche  $\text{B}_4\text{C}$  formée. Ainsi, il est souhaité convertir tout ou au moins une partie de la couche de carbure de bore en BN, ainsi que le bore présent à la jonction entre les fibres.

Les conditions de traitement  $\text{BCl}_3$  reprennent celle étudiées précédemment (*tableau V*). Seul le temps de traitement a été augmenté à 30 min. Dans ces conditions, les fibres perdent 30 % de la contrainte à rupture mais il est souhaitable d'avoir une couche  $\text{B}_4\text{C}$  qui soit la plus homogène possible pour évaluer dans un premier temps l'efficacité du traitement de nitruration sur le plan chimique.

Les conditions de traitement  $\text{NH}_3$  reprennent celles qui ne détériorent pas les fibres et qui améliorent très légèrement la liaison interfaciale (*tableau XII*).

Tableau XII : Conditions de traitement pour le dépôt « in situ » BN

	Durée (min)	T° dépôt (°C)
Traitement $\text{BCl}_3\text{-V-1}$	30	1200
Traitement $\text{NH}_3\text{-D}_2$	60	1300

Les fibres traitées dans ces conditions présentent en surface une couche légèrement poreuse et relativement homogène avec quelques amas (*figure 29*). Des profils de la composition de la surface de ces fibres effectués en AES sont présentés sur la figure 30 (exprimés en fonction du temps de décapage et non de la profondeur car il est difficile de pouvoir estimer la vitesse exacte de décapage du bore. Toutefois, il est observé au MEB une couche de 100 nm en surface de la fibre). Le profil indique la présence importante de bore. L'azote est très peu présent (si on considère que 100 nm correspond à temps de décapage de 3500 s, l'azote ne serait présent que sur quelques nanomètres). Il se peut que des liaisons bore-azote existent en surface. Le reste de la fibre semble donc être recouvert d'une couche de  $\text{B}_4\text{C}$  qui n'a visiblement pas été nitrurée.

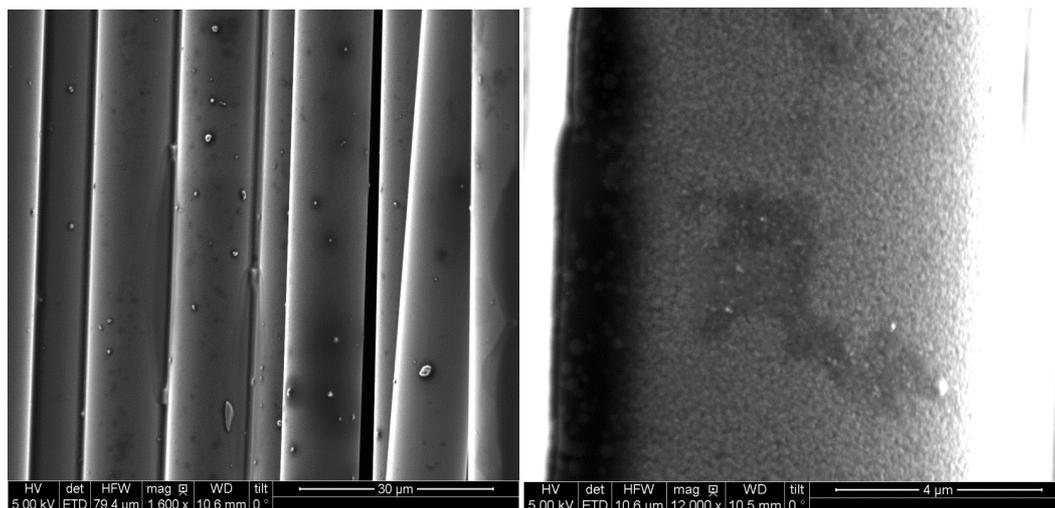


Figure 29 : Clichés MEB de la surface des fibres traitées  $NH_3-BCl_3$

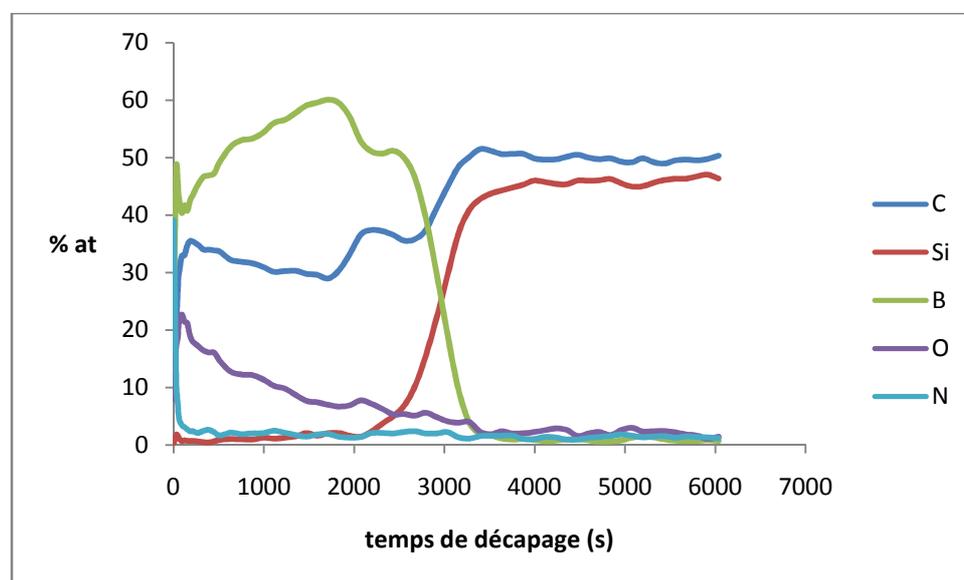


Figure 30 : Profil de composition AES de la surface des fibres traitées  $BCl_3-NH_3$

*N.B.* : La présence d'oxygène est relativement importante. Il se peut que sa présence soit intervenue lors du décapage plutôt que lors de l'élaboration de l'échantillon.

Compte tenu de ces résultats, il semble difficile de pouvoir nitrurer une couche de carbure de bore dans des temps raisonnables.

Ye *et al.* [YE 2012] ont réussi à nitrurer la surface d'une couche de bore pur (épaisseur obtenue  $\approx 10$  nm) en 10h de traitement. Ce temps est peu réaliste pour des applications techniques.

**Pour conclure, la nitruration d'une couche de  $B_4C$  semble difficile car la cinétique est beaucoup trop lente.**

### 3-2) Traitement $BCl_3/MTS-NH_3$

#### 3-2-1) Traitement $BCl_3/MTS$

Il est difficile de nitrurer du bore engagé dans des structures organisées (bore ou carbure de bore cristallisé). Une solution est de générer un dépôt contenant du bore qui soit amorphe et homogène. Pallier [PAIL 2012] a réussi au cours de sa thèse à élaborer une couche Si-B-C amorphe. La structure des matériaux Si-B-C est constituée d'une phase amorphe  $a-B_xC$  contenant un grand nombre d'environnements hexacoordonnés du bore ( $BB_6-xC_x$ ) et du carbone  $CB_6$ , tricoordonnés du bore  $BC_3$  et des sites tétracoordonnés du carbone ( $C-sp^3$ ). Les atomes de silicium ne sont engagés que sous forme de liaisons Si-C (*figure 31*).

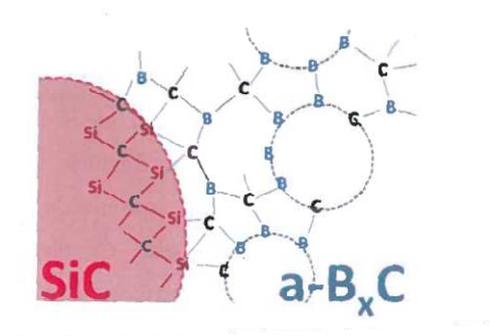


Figure 31 : Schéma de la structure Si-B-C [PAIL 2012]

Les conditions de dépôt (*tableau XIII*) ont été choisies de façon à obtenir le consortium  $Si_{0,28}B_{2,5}C$  amorphe (il a été vérifié par analyse Raman qu'il présente plus de bore que de carbone). Un premier dépôt de Si-B-C a permis de dégager la cinétique. Pour obtenir des dépôts de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, le temps de dépôt est de l'ordre de la minute. Il a été fixé dans un premier temps à 2 min 30 s ce qui correspond à une épaisseur de dépôt entre 40 et 60 nm.

Tableau XIII : Conditions d'élaborations pour la couche de dépôt Si-B-C

	Durée (min)	T° dépôt (°C)
Traitement SiBC	2'30	900

Avant de nitrurer cette couche, il est nécessaire de savoir si ce dépôt n'entraîne pas de rupture fragile sur minicomposites. Des minicomposites avec une interphase BN 900°C ont été élaborés et caractérisés en traction (*figure 32*). Le comportement est fragile. Afin de savoir si ce comportement est due à l'interphase BN 900°C (pas assez déviateur) qui serait trop adhérente, le même traitement a été effectué sur ces fibres mais avec une interphase « 3 BN ». Les résultats donnent aussi un comportement fragile (*figure 32*).

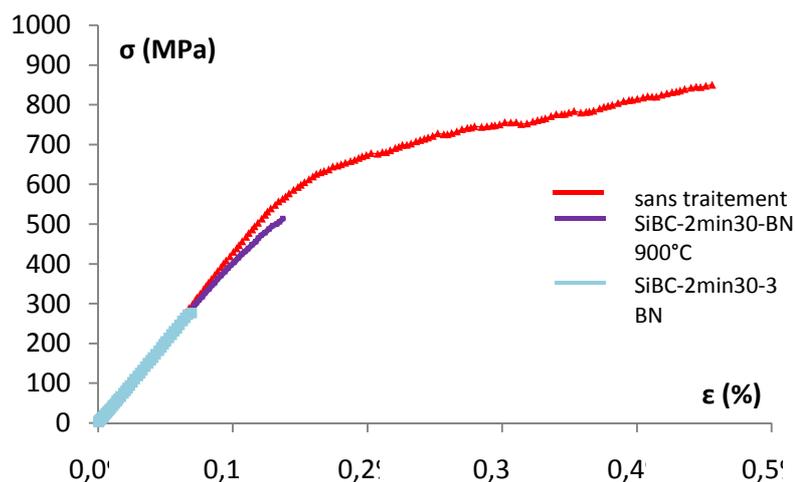


Figure 32 : Courbes de traction monotones des minicomposites traités SiBC avec différentes interphases

Le temps de traitement a été diminué par 2 (1 min 15). Les minicomposites montrent cette fois des comportements pseudo-ductiles (figure 33) dont l'allure est similaire à celle de la référence.

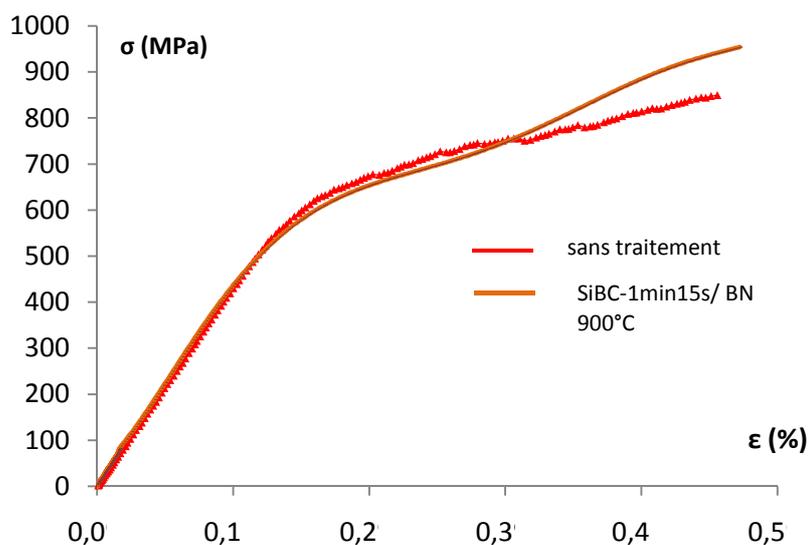


Figure 33 : Courbes de comportement des minicomposites à interphase BN 900°C de référence et avec traitement  $BCl_3$ -MTS

Le faciès de rupture montre que la couche de SiBC reste adhérente à la fibre (décohésion entre le dépôt et l'interphase) et est estimée entre 10 et 30 nm d'épaisseur (figure 34).

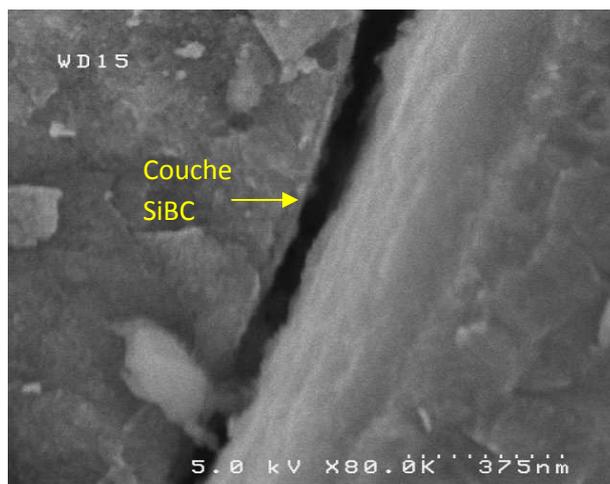


Figure 34 : Cliché MEB du faciès de rupture du minicomposite traité  $BCl_3$ -MTS/BN  $900^\circ C$

**Pour conclure, le traitement  $BCl_3$ -MTS permet de générer une fine couche SiBC amorphe et adhérente à la surface de la fibre.** Pour un temps de dépôt de 1 min 15 s, l'épaisseur de la couche SiBC obtenue est comprise entre 10 et 30 nm. Au-delà de cette épaisseur, les minicomposites obtenus sont fragiles.

### 3-2-2) Nitruration des fibres traitées SiBC

La nitruration de la couche SiBC s'est effectuée avec le traitement  $NH_3$  qui permet d'améliorer légèrement la liaison interfaciale lorsqu'il est appliqué directement sur les fibres (*tableau XIV*). Ainsi pris séparément, les traitements MTS/ $BCl_3$  et  $NH_3$  retenus ne conduisent pas à des minicomposites fragiles.

Tableau XIV : Conditions d'élaboration du traitement MTS/ $BCl_3$ - $NH_3$

	Durée (min)	T° dépôt ( $^\circ C$ )
Traitement SiBC	1'25	900
Traitement $NH_3$	60	1300

Les fibres présentent un aspect homogène qui ne semble pas être différent de celui des fibres de référence (*figure 35*).

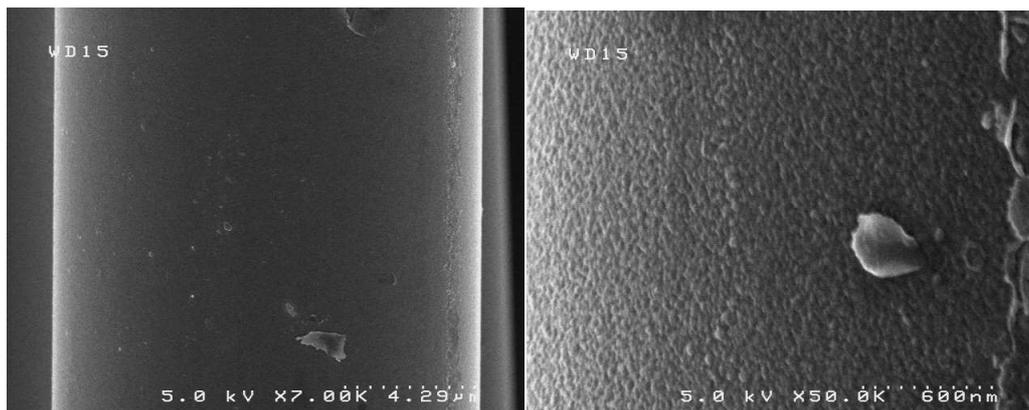


Figure 35 : Clichés MEB de la surface des fibres traitées MTS/BCl<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub>

Les fibres ont été analysées par caractérisation AES afin de savoir si ce traitement génère des liaisons B-N (figure 36).

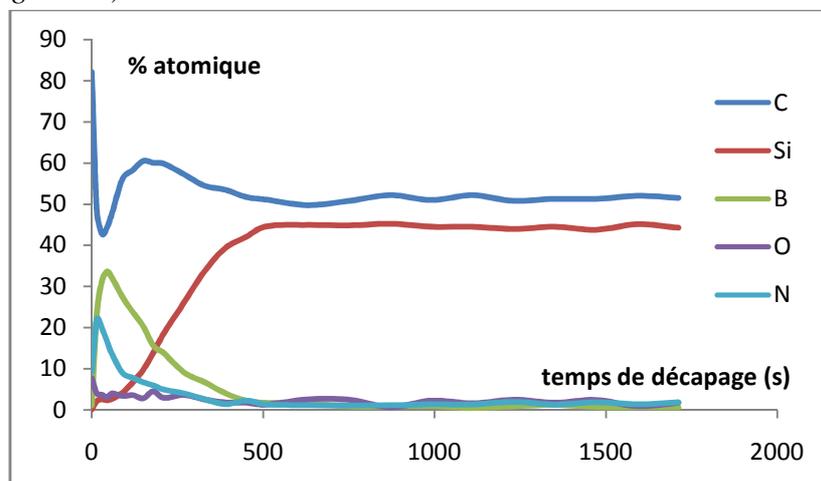


Figure 36 : Profil Auger des fibres traitées SiBC-NH<sub>3</sub>

La présence de bore et d'azote est mise en évidence avec une prédominance pour le bore.

Les analyses XPS montrent majoritairement la présence de liaisons B-N (tableau XV).

Tableau XV : Liaisons chimiques des fibres traitées SiBC-NH<sub>3</sub> obtenues par analyse XPS

	C <sub>1s</sub>	Si <sub>2p</sub>	N <sub>1s</sub>	B <sub>1s</sub>	O <sub>1s</sub>
% atomique	35	7	21	31	6
Liaisons chimiques	C-C : 18% C-Si : 5% C-B : 3% C-O(B)(C) : 9%	C-Si : 6% Si(O) : 1%	N-B : 20 % N-O : 1%	B-N : 20% B-C : 9% B(O) : 3%	

Enfin, les fibres traitées dans ces conditions ont été testées mécaniquement (tableau XVI).

Tableau XVI : Valeurs des essais de traction monofilamentaire pour les fibres traitées SiBC-NH<sub>3</sub>

	$\varnothing_f$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ (MPa)
Fibres A'	12,7 (0,7)	3400 (800)
Fibres HNS	12,4(1,4)	2830 (600)
Fibres A' traitées SiBC-NH <sub>3</sub>	12,5 (1,0)	2700 (700)

La résistance mécanique des fibres traitées dans ces conditions ne semble pas être diminuée (pas de perte significative de la valeur de la contrainte à la rupture par rapport aux fibres HNS brutes).

### 3-2-3) Influence des fibres traitées SiBC-NH<sub>3</sub> sur minicomposites

Les conditions de nitruration choisies permettent d'obtenir des liaisons B-N en surface de fibre. De plus, les fibres ne semblent pas être dégradées et présentent à leur surface un aspect homogène. Il semble intéressant de savoir si ce traitement permet d'augmenter la liaison interfaciale avec une interphase BN.

Dans un premier temps, l'influence de ce traitement a été appréciée par des essais de traction sur minicomposites à interphase BN 900°C (*figure 38*). Le comportement obtenu est fragile. Afin de savoir si ce comportement fragile est associé à l'interphase BN pas assez déviateur, l'effet du traitement a été étudié avec un minicomposite à interphase BN 1200°C (*figure 38*).

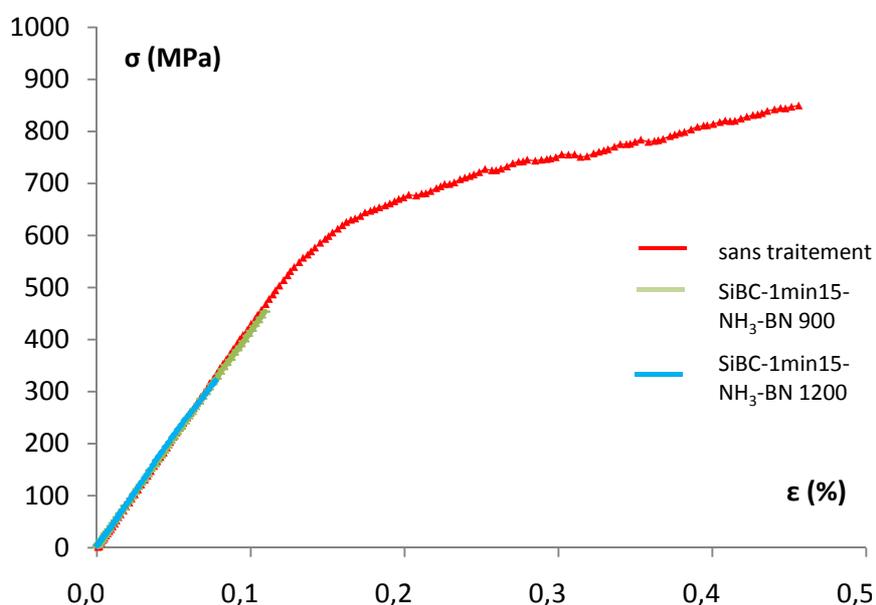


Figure 38 : *Courbes de traction de minicomposites avec le traitement BCl<sub>3</sub>/MTS-NH<sub>3</sub>*

Le comportement est toujours fragile malgré la conservation des propriétés mécaniques des fibres traitées et la présence de l'interphase déviateur.

Comme pour le traitement  $\text{BCl}_3$ , des essais de tractions sur mèches avec les fibres traitées montrent une perte importante de la contrainte à rupture :  $220 \pm 120$  MPa contre  $1870 \pm 200$  MPa pour les fibres de référence, soit une chute de 90%.

**Des effets de pontage entre fibres doivent être responsables du comportement fragile sur minicomposite.**

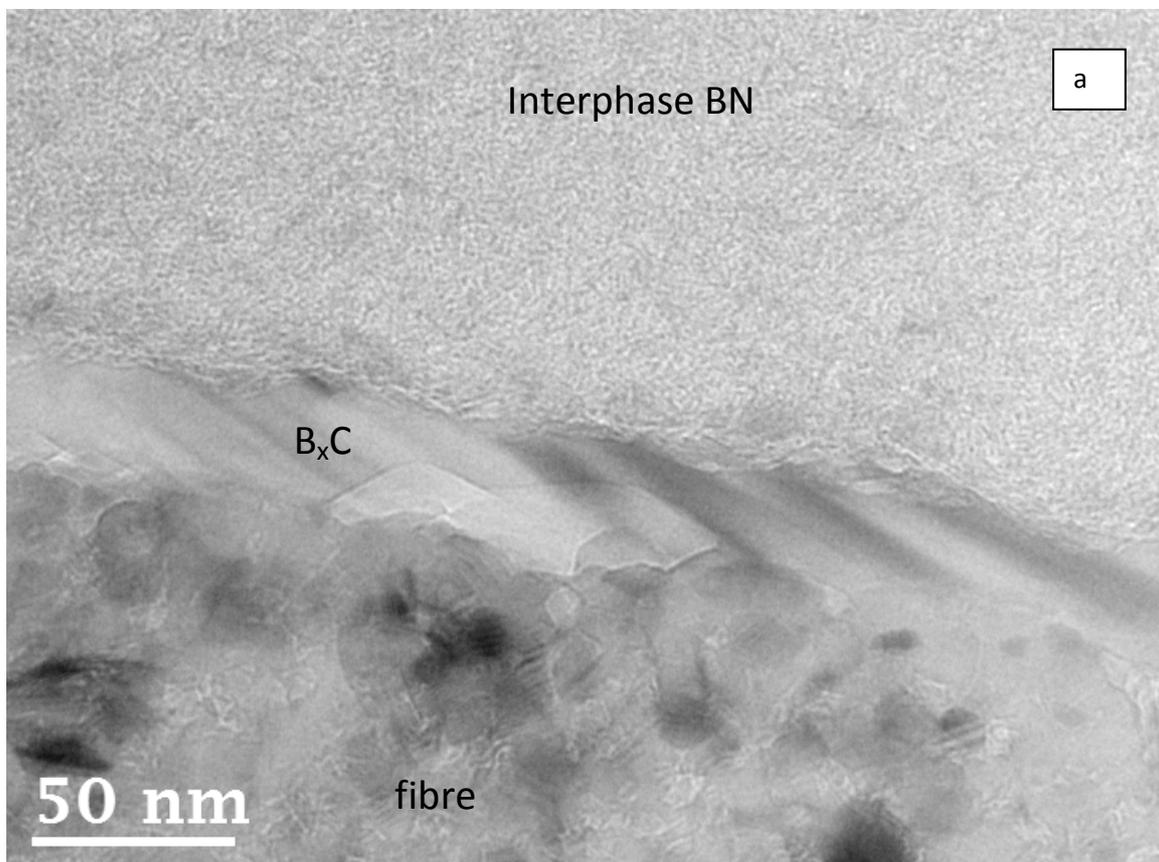
Des essais de push-out ont été réalisés sur minicomposite avec un BN  $900^\circ\text{C}$  pour quantifier réellement la liaison interfaciale (*tableau XVII*).

Tableau XVII : Valeurs issues des essais d'indentation pour les fibres traitées  $\text{SiBC-NH}_3$

	$\tau$ (MPa)	$\sigma_d$ (MPa)	épaisseur échantillon ( $\mu\text{m}$ )
Mini. Référence BN $900^\circ\text{C}$	<b><math>74 \pm 6</math></b>	$3300 \pm 400$	190
Mini. traitée $\text{SiBC-NH}_3$ + BN $900^\circ\text{C}$	<b><math>34 \pm 4</math></b>	$1400 \pm 400$	190

**Le traitement semble affaiblir la liaison interfaciale :** la valeur de la contrainte de cisaillement est deux fois inférieure à celle de la référence ainsi que la contrainte de décohésion.

Afin de comprendre cette chute des propriétés de liaisons interfaciales, des observations MET ont été réalisées sur ce minicomposite et mettent en évidence deux configurations selon les zones observées (*figure 39 a et b*).



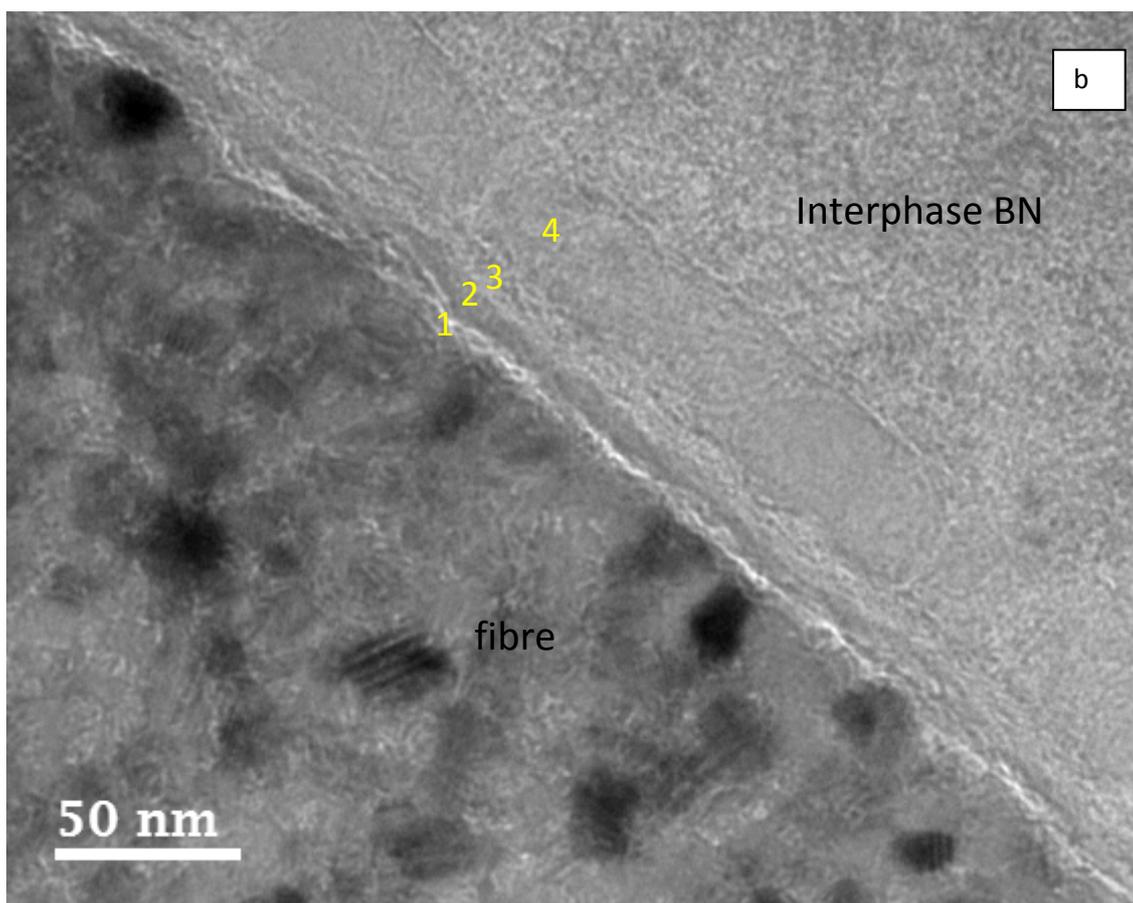


Figure 39 : Clichés MET haute résolution en section transversale des minicomposites avec les fibres traitées SiBC-NH<sub>3</sub> en deux endroits différents de la surface des fibres, configuration 1 (a) et configuration 2 (b).

La configuration de la figure 39-a fait apparaître la présence d'une couche cristallisée d'environ 30 nm entre la surface de la fibre et l'interphase BN. D'après les images obtenues par transformée de Fourier des franges de réseau et les analyses en spectrométrie de perte d'énergie d'électrons (EELS) (figure 40), il s'agit de carbure de bore B<sub>4</sub>C. La quantification montre que le bore est présent à presque 80% (pourcentage atomique) et le carbone à 20%, respectant ainsi le ratio 4/1 (B<sub>4</sub>C).

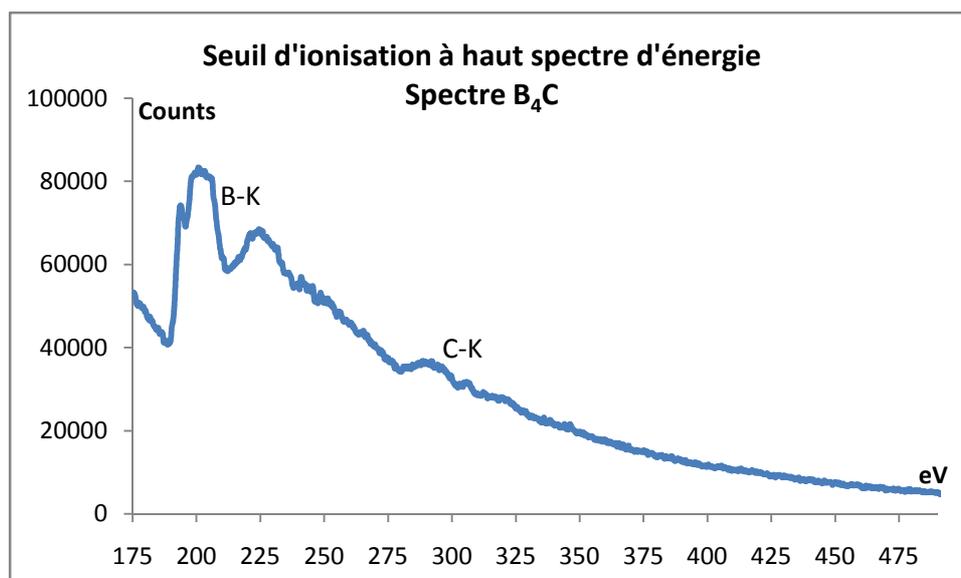


Figure 40 : Spectres à haute perte d'énergies (high loss spectrum) :  $B_4C$  (tension = 200kV, angle de convergence =  $1,4^\circ$ , angle de convergence =  $6,6^\circ$ , résolution = 1,3 eV) correspondant à la configuration 1

La configuration 2 de la figure 39-b est plus complexe. A la surface de la fibre, une fine couche de quelques nanomètres d'épaisseur est observée (1). Une couche amorphe un peu plus épaisse (2) apparaît par la suite, suivie d'une couche lamellaire (3). Enfin des nodules de tailles de 30 nm environ (4) sont observés avant l'interphase BN. Ils peuvent être amorphes ou cristallisés ( $Si_3N_4$  (vérifié à partir du réseau réciproque obtenu par transformée de Fourier) entre autres).

Pour expliquer la présence de ces deux configurations au sein d'un même lot de fibres, l'hypothèse suivante peut être avancée : le dépôt SiBC est extrêmement fin, et peut présenter une composition variable avec un enrichissement en carbone à certains endroits, et en bore en d'autres.

De ce fait, la nitruration effectuée à  $1300^\circ C$  après dépôt SiBC a des effets différents selon l'enrichissement en un élément ou en l'autre.

Ainsi, dans le cas où la couche SiBC est enrichie en bore, il y a croissance pendant la nitruration à  $1300^\circ C$  de cristaux de carbures de bore  $B_4C$  par l'effet de la montée en température comme prévu par les travaux de Pallier [PAIL 2012] sur les traitements thermiques de revêtements SiBC à  $1300^\circ C$ . Or, il a été vu précédemment qu'il est difficile de nitrurer une couche de  $B_4C$ , aucun plan de BN n'est observé. La configuration 1 peut donc être expliquée par ce phénomène.

Dans le cas où la couche SiBC est enrichie en carbone, le scénario proposé pour expliquer la configuration 2 est le suivant (figure 41) :

- Lors de la montée en température entre 900°C et 1300°C qui suit le dépôt de SiBC et précède le traitement NH<sub>3</sub>, le carbone diffuse de part et d'autre de la couche SiBC. C'est ce qui peut être observé dans la zone 1.
- Puis, lors du traitement à l'ammoniac à 1300°C, ce dernier réagit avec le carbone en surface pour l'éliminer de la zone en contact avec le gaz. Le bore présent dans la couche SiBC réagit avec l'ammoniac pour former une fine couche de nitrure de bore. C'est la zone 3. La zone 2 doit correspondre à la couche SiBC qui n'a pas réagi avec l'ammoniac.
- Enfin, lors du dépôt de l'interphase BN qui suit le traitement à l'ammoniac, des nodules (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> notamment) se forment probablement à partir d'une ou plusieurs réactions complexes entre les différents gaz issues des réactions avec l'ammoniac (CH<sub>4</sub> (g), HCN (g),.....). C'est la zone 4.

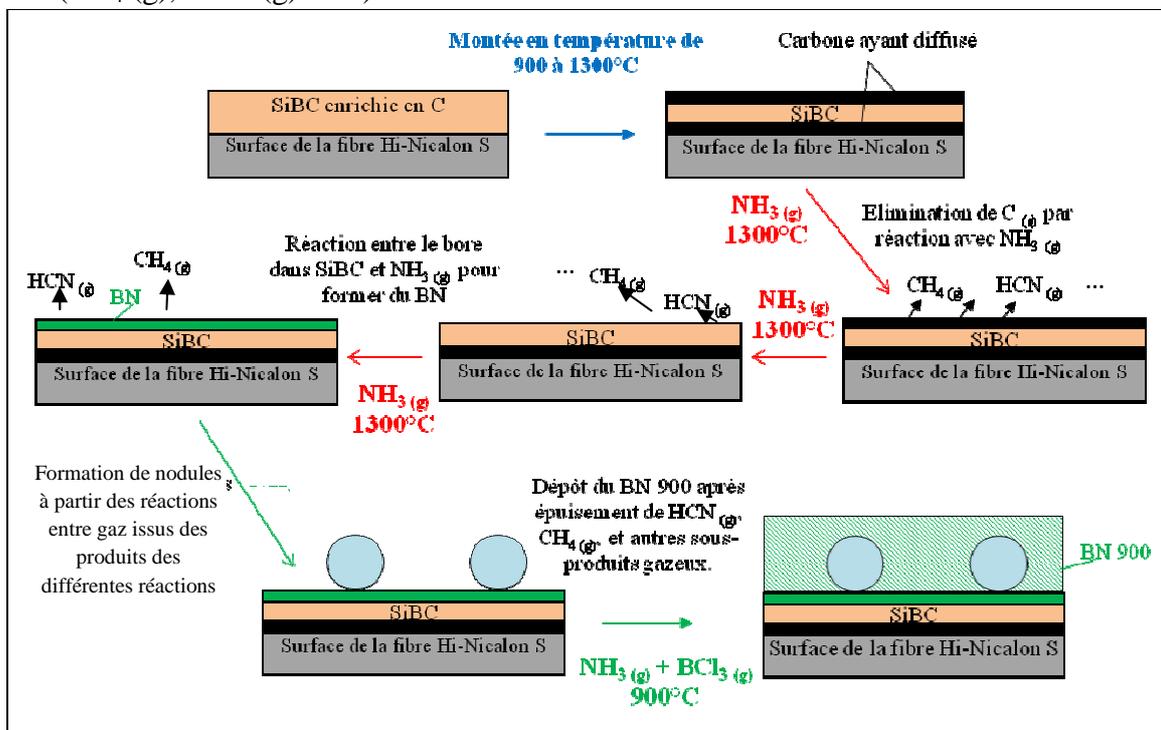


Figure 41 : Scénario de la configuration 2 observée pour le traitement SiBC-NH<sub>3</sub>

*N.B.* : Pour éviter la présence de B<sub>4</sub>C et du carbone, il suffit de travailler à une température de nitruration plus basse. Or, l'effet du traitement thermique de la couche SiBC (présence de carbone et de couche B<sub>4</sub>C) apparaît dès 1200°C [PAIL 2012]. En dessous de cette température, la nitruration ne se fait pratiquement pas avec des temps raisonnables (d'après analyses XPS sur des fibres nitrurées à 1100°C).

Ainsi, il y a présence dans la configuration 1 d'une couche cristallisée et de nodules épais dans la configuration 2. Les fibres sont certainement pontées par la présence de ces nodules et couches cristallisées qui provoquent la rupture fragile du minicomposite par effet d'entailles. Les faibles valeurs de la contrainte de cisaillement interfacial obtenues en push-out peuvent s'expliquer par la présence de carbone à la surface de la fibre (présent dans la configuration 2) qui affaiblit la liaison interfaciale.

**Pour conclure, le traitement  $\text{BCl}_3/\text{MTS-NH}_3$  génère à la surface des fibres une configuration complexe.** Du fait de la faible épaisseur de SiBC formée et de la température nécessaire à la nitruration, un dépôt inhomogène en composition se forme. Ces dépôts complexes expliquent d'une part l'affaiblissement de la liaison interfaciale obtenue en push-out (présence de carbone libre) et la rupture fragile sur minicomposite générée par la présence de cristaux (nodules et couche  $\text{B}_4\text{C}$ ) qui favorisent le pontage entre les fibres.

Les traitements pour générer du BN « in situ » n'ont pas permis de renforcer la liaison interfaciale. Le premier traitement  $\text{BCl}_3\text{-NH}_3$  s'avère difficilement réalisable dans des conditions raisonnables (avec un temps bien inférieur à 10h), le deuxième traitement  $\text{BCl}_3/\text{MTS-NH}_3$  affaiblit la liaison interfaciale. En effet, ce dernier traitement présente une configuration complexe qui contient notamment du carbone libre, affaiblissant ainsi la liaison et des cristaux de carbure de bore et/ou des nodules  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , entraînant la rupture fragile des minicomposites.

#### 4) Influence d'un dépôt SiC

Le renforcement de la liaison interfaciale par des traitements chimiques visant à introduire une ou des couches de surface contenant des éléments chimiques commun à la fibre et à l'interphase s'avère délicat. Une autre solution est de s'intéresser à l'accroche mécanique en générant une rugosité modérée à la surface de la fibre. C'est ce qui a été effectué en déposant à la surface de la fibre une couche de SiC par CVD. Cette couche doit être adhérente à la fibre puisqu'elle est de même nature.

##### *4-1) Condition d'élaboration de la couche SiC*

Les conditions d'élaboration choisies pour générer à la surface de la fibre une fine couche SiC sont celles de la matrice SiC. Seul le temps a été modifié pour obtenir une couche fine, la valeur retenue est de 1 min 30s (*tableau XVIII*).

Tableau XVIII : Conditions d'élaboration du dépôt SiC à la surface de la fibre

	Durée (min)	T° dépôt (°C)
Matrice SiC	1'30	975

Comme pour la démarche avec le traitement  $\text{NH}_3$  et dans un souci de gain de temps, les dépôts SiC vont être étudiés directement sur minicomposites.

#### 4-2) Influence des dépôts SiC sur minicomposite

Les conditions de dépôts SiC mentionnées dans le tableau XXIII ont été testées en effectuant des tractions sur des minicomposites avec une interphase BN 900°C dans un premier temps (figure 43). La rupture est fragile avec cette interphase BN 900°C. Des minicomposites ont été élaborés avec une interphase BN 1200°C et présentent toujours une rupture fragile. La fragilité est certainement due à la présence d'une rugosité excessive : les faciès de rupture (figure 42) montrent la présence de grains SiC épais jusqu'à 200 nm, soit presque l'épaisseur de l'interphase ce qui perturbe son homogénéité.

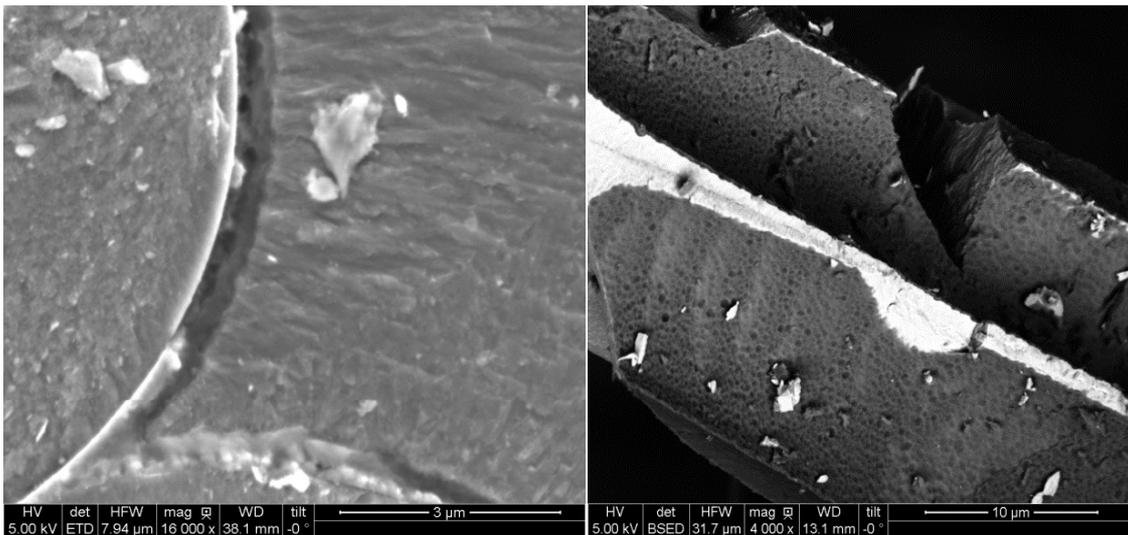


Figure 42 : Faciès de rupture de minicomposite avec un dépôt SiC 975°C à la surface des fibres

Afin de limiter la taille des grains SiC, la température de dépôt a été abaissée. Deux températures ont été étudiées : 940 et 900°C (temps de dépôt maintenu à 1 min 30 s) Les minicomposites élaborés ont été caractérisés mécaniquement avec un BN 900°C (figure 43).

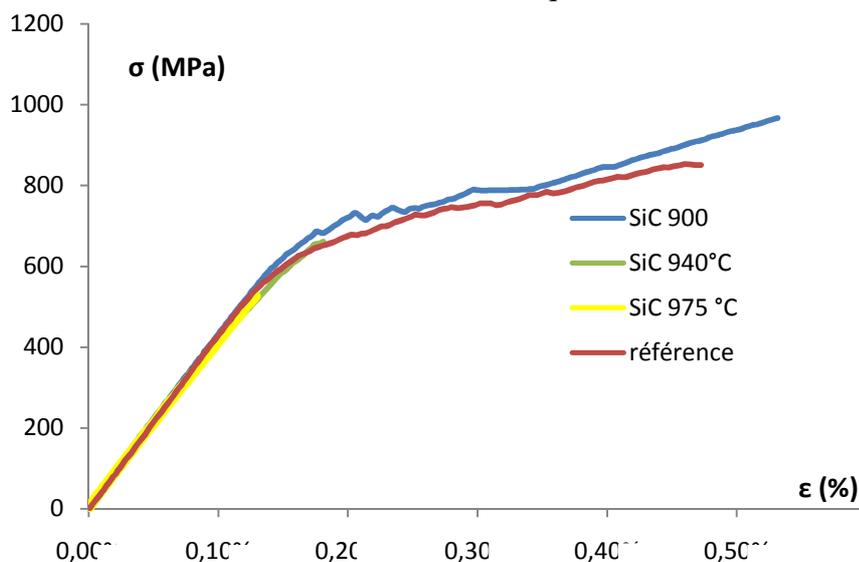


Figure 43 : Courbes de traction de minicomposites à interphase BN 900°C avec des dépôts SiC à différentes températures

Seul le minicomposite avec un dépôt SiC de 900°C présente un comportement pseudo-ductile. Son allure est similaire à celle de la référence et ne présente pas de différence avec les essais cyclés. A cette température, les grains de SiC sont fins et ne semblent pas avoir d'influence sur la rugosité de l'interphase BN (figure 44).

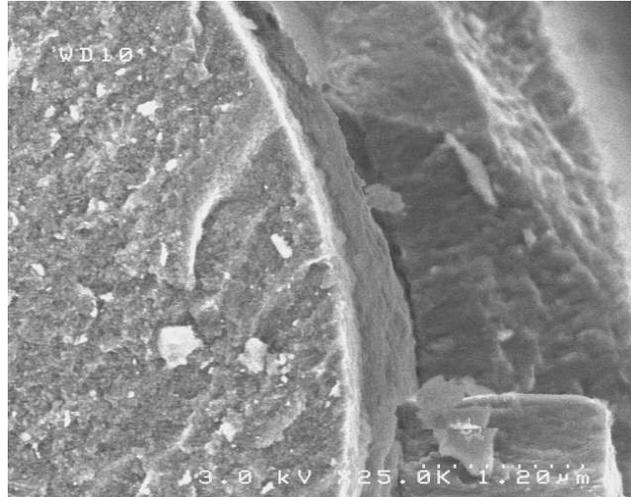


Figure 44 : Faciès de rupture d'un minicomposite à interphase BN 900°C avec un dépôt SiC 900°C

Le dépôt SiC effectué à une température de 940°C entraîne un comportement fragile. Avant d'élaborer des minicomposites avec ce dépôt et une interphase déviatrice, il semble intéressant de s'assurer qu'à cette température de dépôt, la liaison est renforcée. De ce fait, des essais de push-out ont été réalisés sur des minicomposites avec un dépôt SiC 940°C (tableau I).

Tableau XIX : Valeurs des essais d'indentations pour les minicomposites avec un dépôt SiC 940°C et une interphase BN 900°C

	<b>T (MPa)</b>	$\sigma_d$ (MPa)	épaisseur échantillon ( $\mu\text{m}$ )
Mini. Référence BN 900°C	<b>74+/-6</b>	3300+/-400	190
Mini. avec dépôt SiC	<b>150+/-10</b>	3400+/-300	95

**La contrainte de cisaillement interfacial est augmentée de 85 MPa, indiquant une liaison forte avec le dépôt de SiC réalisé à 940°C.** Le dépôt ne permet pas de retarder le début de la décohésion (valeurs de  $\sigma_d$ ) mais induit une résistance importante au niveau du glissement de la fibre.

*N.B.* : L'épaisseur de l'échantillon minicomposite avec le dépôt SiC a due être abaissée pour effectuer les mesures (pour une épaisseur de 190  $\mu\text{m}$ , les forces n'étaient pas suffisantes pour observer une décohésion).

Comme pour les traitements précédents, il est nécessaire de réaliser les essais sur mèche afin de savoir s'il y a effet de pontage qui peut entraîner une rupture fragile. Les résultats montrent qu'il y a une conservation des propriétés mécaniques : 1770 +/- 300 MPa contre 1870 +/- 200 MPa pour les mèches de référence.

**Le dépôt SiC à 940°C ne semble pas avoir d'impact sur les propriétés mécaniques des mèches.**

Face à ces résultats, des minicomposites avec ce dépôt SiC à 940°C et une interphase déviateur BN 1200°C ont été élaborés (*figure 45*).

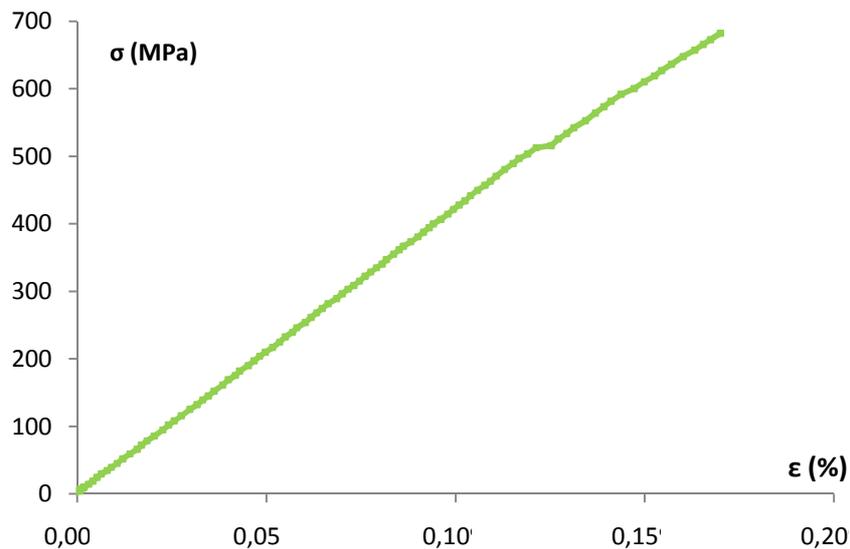


Figure 45 : Courbe de traction de minicomposite avec le dépôt SiC 940°C et une interphase BN 1200°C

La courbe associée révèle un comportement fragile. Les nodules du dépôt sont certainement trop importants et entraînent la fragilité du minicomposite par friction. L'interphase actuelle ne permet pas d'adoucir les phénomènes de friction. De ce fait, l'épaisseur de l'interphase a été augmentée, son temps de dépôt a été doublé (10 min pour obtenir une épaisseur proche de 500 nm). La courbe associée en traction est présentée sur la figure 46.

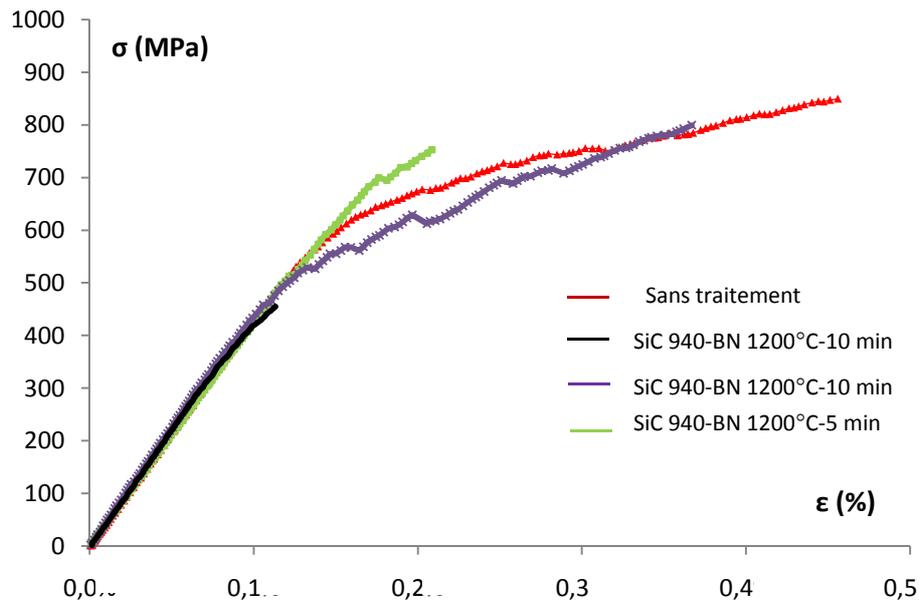


Figure 46 : Courbes de tractions de minicomposites de référence et avec un dépôt SiC 940°C/BN 1200°C 10 min.

L'interphase BN 1200°C avec un temps de dépôt doublé ne permet pas d'atténuer suffisamment les phénomènes de friction : le comportement de certains minicomposites du lot est encore fragile. Cependant, sur les 7 minicomposites étudiés, trois présentent des comportements pseudo-ductiles (*courbe représentative en mauve figure 45*). Cette dispersion au sein du même lot montre un problème d'infiltration de l'interphase BN 1200°C épaisse à cœur du minicomposite.

Ce constat est mis en évidence par les clichés MEB qui montrent une inhomogénéité de dépôt en surface et à cœur du minicomposite (*figure 47 a et b*). L'infiltration de la mèche par une couche plus épaisse de BN 1200°C est rendue difficile par la cinétique de dépôt élevée à cette température.

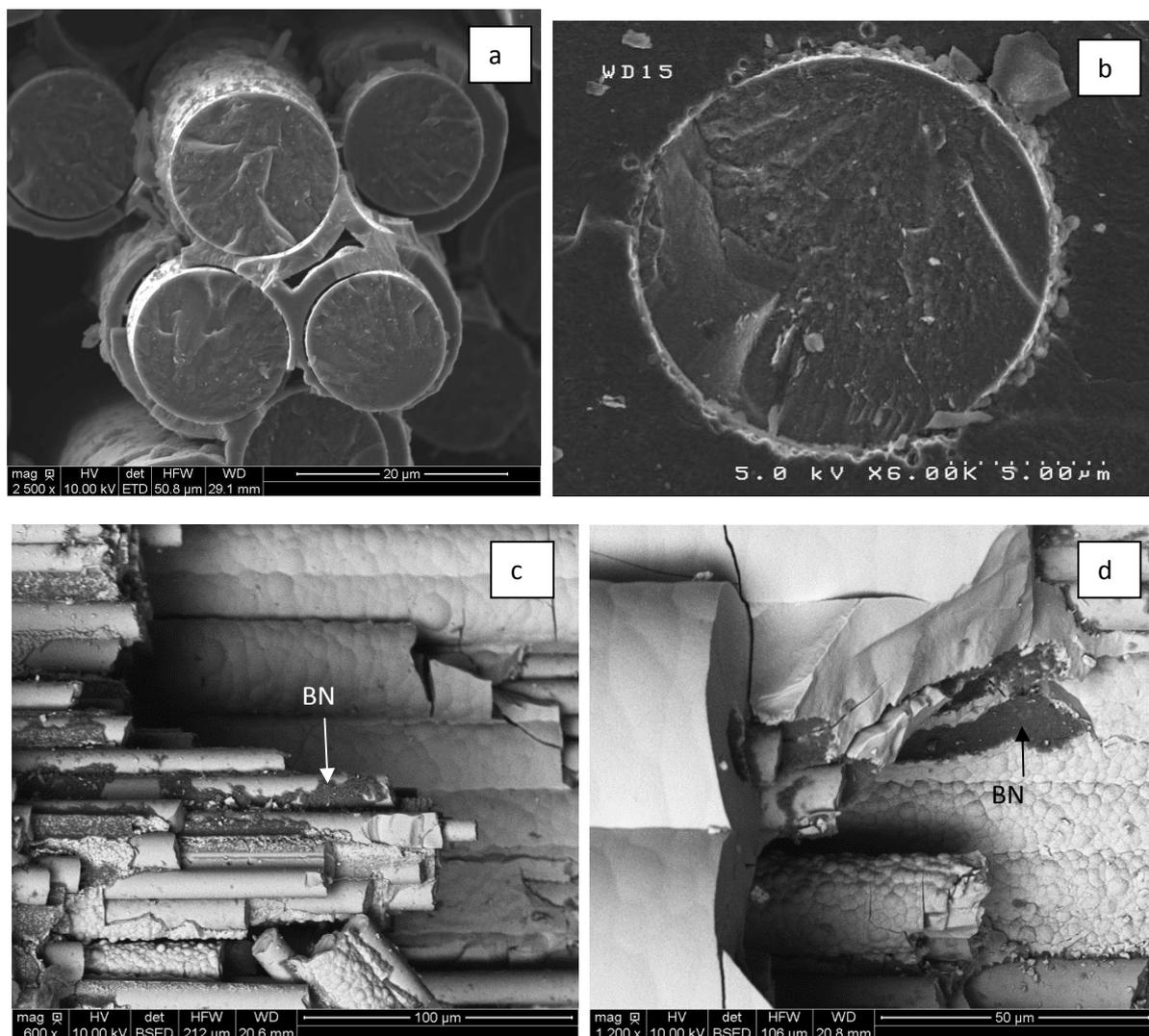


Figure 47 : Clichés MEB des minicomposites avec le dépôt SiC 940°C et BN 1200°C 10 min, à cœur (a), en surface (b), vues longitudinales (c et d)

L'interphase BN 1200°C semble être présente à la fois sur la matrice et sur les fibres (figure 46 c et d). La décohésion semble se produire des deux côtés.

Pour conclure, **le dépôt SiC à 940°C génère une liaison interfaciale forte avec BN 900°C d'après les essais de push-out**. Cependant, la plupart des minicomposites restent fragiles avec l'interphase BN 1200°C même lorsque son temps de dépôt est doublé. De plus, il est remarqué une mauvaise infiltration à cœur.

**L'interphase étudiée ne semble pas être appropriée pour adoucir les phénomènes de friction**. Un travail sur l'optimisation de l'interphase (gradient de température, architecture, pression, optimisation de l'interphase « 3 BN ») éviterait une rupture fragile. Ce point sort du cadre de la thèse.

*N.B.* : Un travail peut aussi être effectué sur le dépôt SiC afin de mieux contrôler la rugosité.

## 5) Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence l'influence des traitements apportés à la surface des fibres Hi-Nicalon S au niveau de la liaison interfaciale avec l'interphase BN.

Plusieurs traitements ont été testés. Le traitement RCVD au trichlorure de bore permet de renforcer la liaison interfaciale d'après les essais de push-out en générant une couche de carbure de bore adhérente à la fibre et l'interphase. Cependant, ce traitement rend les minicomposites fragiles par effet de pontage des fibres du fait de la présence d'un dépôt de bore parasite. Diverses conditions d'élaboration ont été étudiées en vain afin d'éliminer la présence de ce bore entre les fibres. Une perspective a été envisagée en travaillant sur la pression.

Le traitement à l'ammoniac permet de nitrurer la surface des fibres. Dans certaines conditions, ce traitement permet de renforcer légèrement la liaison interfaciale. Mais lorsque les conditions sont poussées, les fibres sont dégradées.

Des traitements générant des liaisons B-N ont également été effectués. Le traitement  $\text{BCl}_3\text{-NH}_3$  ne permet pas de créer ces liaisons dans des conditions réalistes précédant l'élaboration de l'interphase. La nitruration d'une couche de carbure de bore semble difficile dans des temps raisonnables. Le traitement  $\text{BCl}_3/\text{MTS-NH}_3$  produit en surface de fibres des dépôts complexes. Même si la présence de liaisons B-N semble être possible, l'apparition de carbone libre, de nodules et d'une couche cristallisée à la surface de la fibre entraîne un affaiblissement de la liaison interfaciale d'après les essais de push-out et une rupture fragile sur minicomposites.

Enfin, un renforcement de la liaison interfaciale par accroche mécanique a été observé en déposant une couche de SiC à la surface de la fibre. La présence de grains de SiC entraîne un changement de rugosité qui permet de renforcer la liaison interfaciale de manière importante. Cependant, le changement de rugosité généré par le dépôt de SiC doit encore être mieux contrôlé. De plus l'architecture de l'interphase BN elle-même doit encore être optimisée (épaisseur, microstructure, gradient, homogénéité...) pour s'adapter au mieux au changement de la rugosité et permettre l'optimisation du comportement des CMC.

## Conclusion générale et Perspectives

---

L'amélioration des performances mécaniques des composites reposent notamment sur le choix des constituants et le contrôle de leurs interactions. L'interface fibre/interphase est l'une des zones clefs du matériau.

L'objectif de cette thèse est d'optimiser la liaison interfaciale dans des CMC renforcés par des fibres SiC de dernière génération, les Hi-Nicalon S. En effet, cette fibre présente des propriétés intrinsèquement supérieures à celles des fibres de première et deuxième génération. Les interphases utilisées au cours de cette thèse sont les interphases classiques lamellaires : PyC et BN. Cette étude privilégie l'interphase BN du fait de sa meilleure résistance à l'oxydation que le PyC. De ce fait, le couplage entre la surface des fibres Hi-Nicalon S et les interphases doit être maîtrisé pour répondre à l'objectif. Pour cela, différents traitements effectués à la surface des fibres ont été réalisés. Le matériau d'étude est un composite modèle, le minicomposite, plus facile à caractériser et élaborer que le composite. L'élaboration des matériaux est effectuée par voie gazeuse, avec la technique de la CVI (Chemical Vapor Infiltration).

Même si les travaux ne se sont pas concentrés sur l'interphase PyC, une étude a été menée sur cette interphase afin de connaître son comportement mécanique avec la fibre de dernière génération. Les résultats de caractérisations de la fibre HNS brute montrent que celle-ci présente à sa surface une couche de carbone plus épaisse qu'attendue par la bibliographie. Trois états de surface de la fibre Hi-Nicalon S ont été étudiés en jouant sur l'épaisseur et la nature de la couche de carbone. Ainsi, le traitement C génère une couche de carbone avec de la silice, le traitement B engendre une fine couche de carbone (de l'ordre de la dizaine de nanomètre) et le traitement A permet d'éliminer la couche de carbone et laisse apparaître des liaisons Si-C à la surface de la fibre. L'influence de ces différents états de surface sur l'adhésion avec l'interphase PyC a été étudiée via l'élaboration et caractérisations de minicomposites. Les caractérisations mécaniques sur ces minicomposites mettent en évidence une légère amélioration de la liaison interfaciale avec le traitement B. Ce constat s'appuie sur l'augmentation de la contrainte à la limite élastique, la diminution du pas de fissuration, et la légère augmentation de l'énergie de liaison interfaciale  $G_f^c$  déterminée par le modèle Coradi. Cependant, cette amélioration est limitée dans le sens où les énergies de liaisons demeurent faibles et que la rupture reste encore adhésive même si la décohésion semble moins prononcée côté fibre. La présence d'une couche de carbone avec de la silice (fibres traitées C) ainsi que la présence de liaisons Si-C (fibres traitées A) donnent des liaisons interfaciales fibre/PyC faibles.

Le traitement B qui a déjà été utilisé sur les fibres de première génération Nicalon dont la surface initiale est recouverte d'une couche oxygénée, permet de passer d'une rupture adhésive à une rupture cohésive. Il est à noter que les valeurs des modules longitudinaux et surtout les coefficients de dilatation thermique des fibres Nicalon sont inférieurs à ceux de la matrice SiC contrairement aux fibres Hi-Nicalon S. Cette différence peut engendrer des

contraintes thermiques qui mettent d'avantage en compression la fibre Nicalon après élaboration du composite.

L'étude de la liaison interfaciale avec l'interphase BN s'est d'abord intéressée à fixer certains paramètres d'élaboration du BN. Tout d'abord, sa microstructure a une influence sur les propriétés mécaniques et lieu de décohésion. Ainsi, l'utilisation de l'interphase BN 900°C à faible organisation microstructurale entraîne une décohésion côté fibre alors que celle du BN 1200°C hautement structuré présente une décohésion principalement côté matrice. L'élaboration en faisant varier la température au cours du dépôt d'une interphase à gradient de structure, nommée « 3 BN », permet d'obtenir une décohésion dans l'interphase. La caractérisation mécanique en traction des minicomposites avec ces différentes interphases BN n'implique pas de différences au niveau des allures des courbes contrainte-déformation et montre des liaisons interfaciales faibles. Des essais de push-out ont été réalisés sur ces minicomposites et révèlent par contre une différence significative au niveau des valeurs de contrainte de cisaillement interfacial. En effet, la liaison globale fibre/matrice avec une interphase BN 900°C est trois fois supérieure à celle obtenue avec un BN 1200°C. Celle avec le « 3 BN » est intermédiaire. Cependant, la liaison avec un BN 900°C est encore jugée faible. La différence de résultats entre ces deux essais mécaniques a déjà été mis en évidence mais reste difficile à interpréter. Il est à noter que ces deux essais ne sollicitent pas le matériau de la même façon (compression/traction) et ne sont pas réalisés à la même échelle. De plus, les effets de pontage entre les fibres ne sont pas pris en compte dans les essais de push-out. Il semble que ces derniers sont plus adaptés à décrire les phénomènes interfaciaux que les essais de traction sur minicomposites qui ne permettent de donner qu'une simple estimation de la liaison interfaciale.

Ces résultats montrent que les minicomposites ne sont peut-être pas des matériaux de choix pour étudier le renforcement de la liaison interfaciale. De plus, il n'est pas évident de maîtriser le foisonnement des fibres HNS plus rigides et d'obtenir une infiltration à cœur bien homogène. Les minicomposites renseignent cependant sur le comportement mécanique global du matériau (fragile/pseudo-ductile) mais leur étude à partir d'essais de traction n'est pas suffisante pour apprécier finement le renforcement de la liaison. Les minicomposites ont été conservés pour la suite de l'étude du fait de leur facilité d'élaboration et de caractérisation. Les essais de push-out semblent être nécessaires pour étudier l'objectif de la thèse.

L'influence de l'épaisseur de l'interphase BN 1200°C a été examinée et choisie à 250 nm.

L'étude de la température de l'élaboration de l'interphase BN a montré qu'il est possible d'obtenir « l'outside debonding » souhaité avec un BN 1200°C. Cependant, la liaison globale fibre/matrice est très faible avec cette interphase. De ce fait, il semble difficile d'évaluer les traitements des fibres avec une telle interphase avec laquelle la décohésion a lieu du côté de la matrice. L'interphase BN 900°C semble plus appropriée puisque, d'une part les liaisons interfaciales sont plus fortes, et d'autre part la décohésion a lieu entre la fibre et l'interphase. Cependant, cette interphase du fait de sa microstructure ne semble pas bonne déviatrice de fissures. Ainsi, dans un premier temps, l'influence des traitements de fibres a été

évaluée avec des interphases BN 900°C puis en fonction des résultats, les minicomposites associés ont été élaborés avec des interphases déviantes (BN 1200°C ou « 3 BN »).

Les minicomposites à interphase BN 900°C qui présentent les meilleures liaisons interfaciales ont été élaborés avec des fibres traitées B et A pour être comparés mécaniquement avec les minicomposites à interphase PyC. Les essais de tractions sur minicomposites montrent pour les deux surfaces de fibres, des valeurs d'énergie de liaison interfaciale  $G_f^c$  et de contraintes de limite élastique plus importantes pour les minicomposites à interphase PyC que BN. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus en émission acoustique qui indiquent que les minicomposites à interphase BN s'endommagent plus rapidement. Les essais de push-out montrent cependant que les valeurs de la liaison interfaciale sont presque similaires entre les deux matériaux. Les deux essais mécaniques s'accordent sur le fait que les liaisons interfaciales obtenues sont faibles dans tous les cas

Le renforcement de la liaison interfaciale fibre Hi-Nicalon S/BN s'est effectué au cours de cette thèse par le biais de traitements de la surface des fibres qui se sont avérés nécessaires au vu des résultats précédents. Ces traitements ont été réalisés dans l'optique d'insérer une fine sous-couche à la surface de la fibre comportant au moins un élément chimique qui soit commun à la fibre et à l'interphase BN (i.e. constituée de phase(s) du système C-Si-B-N).

Plusieurs traitements de fibres ont été effectués à la surface de la fibre.

Le traitement RCVD  $BCl_3$  permet de générer à la surface des fibres une couche de carbure de bore qui ne dégrade pas de manière importante mécaniquement les fibres. Sur minicomposites, le traitement engendre des ruptures fragiles quelle que soit l'interphase utilisée. Or, les résultats d'essais de push-out montrent un renforcement de 30% de la liaison interfaciale. Des caractérisations sur mèches traitées montrent une chute importante des propriétés mécaniques due à la présence de bore entre les fibres qui les lie entre elles. Cet effet de pontage provoque les ruptures fragiles. Le changement de certains paramètres d'élaborations (températures, débits) n'a pas permis d'éliminer la présence de ce bore.

Le traitement à l'ammoniac permet de nitrurer la surface des fibres. Des conditions de débits et de température permettent de renforcer légèrement la liaison interfaciale observable sur les essais de tractions des minicomposites et sur les essais de push-out. Afin de renforcer encore plus la liaison, les conditions de traitement ont été poussées en augmentant la température, à 1400°C. Cependant, cela conduit à la dégradation des fibres.

D'autres traitements ont été effectués afin de générer du BN « in situ ». Autrement dit, il s'agit de générer des liaisons B-N à la surface de la fibre autrement que par les précurseurs classiques du dépôt de l'interphase BN. Pour cela, les traitements  $BCl_3$ - $NH_3$  consécutifs ont été pensés. L'intérêt est de venir nitrurer la couche de carbure de bore généré par RCVD et adhérente à la surface de la fibre. Cependant, la nitruration dans des conditions réalistes semble être difficile sur couche de carbure de bore trop épaisse et trop cristallisée.

La nitruration pourrait être plus facile sur une couche amorphe. Ainsi, un dépôt SiBC amorphe à la surface de la fibre a été généré par CVD à partir du système MTS/ $BCl_3$ . La nitruration laisse apparaître principalement du bore et de l'azote par analyse AES et des liaisons B-N par analyse XPS. Cependant, les ruptures sur minicomposites sont fragiles et les

essais de push-out montrent que le traitement affaiblit la liaison. Les clichés MET montrent une structure complexe issue de la nitruration de la couche SiBC. Cela vient de l'inhomogénéité de la nature de la fine couche SiBC (plus ou moins enrichie des différents éléments) et de son traitement thermique lors de la nitruration. Ainsi, il est observé la présence de nodules plus ou moins organisés et de carbone libre. Les nodules de tailles parfois importantes expliquent la rupture fragile par effet de pontage des fibres : des tractions sur mèches traitées MTS/ $\text{BCl}_3$ - $\text{NH}_3$  ont montré une chute des propriétés mécaniques alors qu'elles sont conservées sur fibres traitées. La présence de carbone libre en surface de fibre peut expliquer l'affaiblissement de la liaison interfaciale.

Enfin, un dernier traitement a été pensé dans l'optique de renforcer la liaison interfaciale par accroche mécanique. Pour cela, un dépôt SiC a été généré par CVD à la surface de la fibre engendrant une rugosité. Dans certaines conditions d'élaboration, ce dépôt permet de renforcer de manière importante la liaison interfaciale (d'après les essais de push-out). Cependant à l'échelle du minicomposite, les ruptures sont fragiles. Ce résultat s'explique par des interphases BN pas assez adaptées au vu du renforcement important de la liaison interfaciale.

Pour conclure, le renforcement de la liaison interfaciale entre fibre et interphase BN par les traitements de fibres Hi-Nicalon S ne paraît pas évident. Le traitement à l'ammoniac semble être le seul qui permet une légère amélioration de la liaison à la fois observable à l'échelle de la fibre et du minicomposite.

Deux autres traitements,  $\text{BCl}_3$  et dépôt de SiC ont permis d'améliorer de manière importante la liaison interfaciale mais uniquement à l'échelle de la fibre. Dans le cas du traitement RCVD  $\text{BCl}_3$ , il semble difficile de s'abstenir de la présence de bore entre les fibres. Un espoir est cependant permis en effectuant le traitement à pression atmosphérique. En effet, ce paramètre n'a pas été étudié expérimentalement mais les calculs thermodynamiques montrent qu'une augmentation de pression rend plus difficile la dissociation de  $\text{BCl}_3$  par  $\text{H}_2$ , limitant ainsi la présence de bore.

Dans le cas du deuxième traitement, les ruptures fragiles observées sur minicomposite peuvent probablement être évitées en modulant la rugosité du dépôt SiC et en travaillant sur des interphases BN très déviantes et qui s'infiltreront bien à cœur du matériau.

Enfin, les minicomposites ont été sélectionnés au cours de cette thèse comme matériau d'étude du fait de leur facilité d'élaboration et de caractérisation par rapport à un composite. La pertinence de ce choix peut être remise en cause par les différents résultats obtenus entre essais de traction et push-out. Le renforcement de la liaison interfaciale n'est pas toujours observable avec ce type d'échantillon. Le choix d'une préforme tissée serait peut être plus judicieux même si l'élaboration et les caractérisations sont plus difficiles à mettre en place.

# **Bibliographie**



**[ALMA 2015]** : A. Almansour, , E. Maillet, S. Samasamy, G. Morscher « Effect of fiber content on single tow SiC minicomposite mechanical and damage properties using acoustic emission », Journal of the European Ceramic Society, Vol. 35, issue 13, pages 3389-339, 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.001>

**[AUGE 2014]** : Spectrométrie des électrons Auger

[http://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0CDMQFjAC&url=http%3A%2F%2Firamis.cea.fr%2FPhoce%2Ffile.php%3Fclass%3Dcours%26file%3D%2Ffludovic.douillard%2FSpectrometrie\\_des\\_electrons\\_Auger1.pdf&ei=GPxEVNH5G4HJggTLyYD4CA&usq=AFQjCNGf0WjvAar4atS50xE9kKZQPM28WA&sig2=RB1iVma497jbgQhd0IvCXg](http://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0CDMQFjAC&url=http%3A%2F%2Firamis.cea.fr%2FPhoce%2Ffile.php%3Fclass%3Dcours%26file%3D%2Ffludovic.douillard%2FSpectrometrie_des_electrons_Auger1.pdf&ei=GPxEVNH5G4HJggTLyYD4CA&usq=AFQjCNGf0WjvAar4atS50xE9kKZQPM28WA&sig2=RB1iVma497jbgQhd0IvCXg), consulté le 20/10/2014

**[AVES 1971]** : J.G. Aveston, A. Copper et A. Kelly « Single and multiple fracture » in The properties of fiber composites », Conference Proceedings, National Physical Laboratory, IPC Science and Technology Press Ltd, Paper I, pages 15–26, 1971.

**[BERT 1999]** : S. Bertrand, P. Forio, R. Pailler, J. Lamon « Hi-Nicalon/SiC Minicomposites with (Pyrocarbon/SiC)<sub>n</sub> Nanoscale Multilayered Interphases », Journal of the American Ceramic Society, volume 82, pages 2465-2473, 1999.

<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02105.x>

**[BERT 1999]** : S. Bertrand, O. Boisron, R. Pailler, J. Lamon, R. Naslain « (PyC/SiC)<sub>n</sub> and (BN/SiC)<sub>n</sub> nanoscale-multilayered interphases by pressure pulsed-CVI », Edited by: Niihara, K; Nakano, K; Sekino, T; et al. Conference: 3rd International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 3) Location: Osaka, Japan Date: SEP 06-09, 1998, High Temperature Ceramic Matrix Composites iii Book Series: Key Engineering Materials Volume: 164-1 Pages: 357-360 Published: 1999

<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.164-165.357>

**[BOUI 1990]** : J. Bouix, C. Vincent, H. Vincent, R. Favre, « Reactive Chemical Vapor deposition (RCVD) as a method for coating carbon fibres with carbides », Material Research Society Proceedings, volume 168, pages 305-310, 1998.

<http://dx.doi.org/10.1557/PROC-168-305>

**[BOUI, 1995]** : E. Bouillon, D. Mocaer, J F Villeneuve, R. Pailler, R. Naslain, M. Monthieux, A. Oberlin, C. Gumon, G. Pfister, « Composition-Microstructure-properties relationship in ceramic monofilaments resulting from the pyrolysis of a polycarbosilane precursor at 500 to 1400°C », Journal of Materials Science, vol. 25, 1991, pages 1517-1530.

<http://dx.doi.org/10.1007/BF00544661>

**[BUET 2011]** : E. Buet, C. Sauder, S. Poissonnet, C. Vix-Guterl, « Procédure pour améliorer la résistance mécanique d'un matériau composite à matrice céramique SiC/SiC », brevet n° de publication : 2 984 884, n° d'enregistrement national : 11 62330, CEA, décembre 2011.

[**BREN 2000**] : J.J. Brennan, « Interfacial characterization of a slurry-cast melt-infiltrated SiC/SiC ceramic-matrix composite », Acta Metallurgica, volume 48, pages 4619-4628, 2000.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00248-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00248-2)

[**BRIS 2014**] : M. Brisebourg, « Caractérisation de différents lots de fibres Hi-Nicalon S », rapport semestriel au 30 juin 2014, rapport interne LCTS.

[**BUET 2012**] : E. Buet, C. Sauder, S. Poissonnet, P. Brender, R. Gadiou, C. Vix-Guterl, « 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, pages 547-557, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.023>

[**BUET 2013**] : E. Buet, C. Sauder, D. Sornin, S. Poissonnet, J.-N. Rouzaud, C. Vix-Guterl. « Influence of surface fibre properties and textural organization of a pyrocarbon interphase on the interfacial shear stress of SiC/SiC minicomposites reinforced with Hi-Nicalon S and Tyranno SA3 fibres », Journal of European Ceramic Society, pages 179-188, Volume 34, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.023>

[**BUET 2013**] : E. Buet, C. Sauder, D. Sornin, S. Poissonnet, J.-N. Rouzaud, C. Vix-Guterl. « Influence of surface fibre properties and textural organization of a pyrocarbon interphase on the interfacial shear stress of SiC/SiC minicomposites reinforced with Hi-Nicalon S and Tyranno SA3 fibres », Journal of European Ceramic Society, pages 179-188, Volume 34, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.027>

[**BUNS 2006**] : A.R. Bunsell, A. Plant, « A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres », Journal Material Science, vol. 41, pages 823-839, 2006.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-6566-z>

[**CAPE 2007**] : N. Capelle « Traitements thermiques réactifs et comportement à l'oxydation de fibres Si-O-C », rapport de stage 2007 LCTS.

[**CHEN 2003**] : L. Chen, H. Ye, Y. Gogotsi « Carbothermal synthesis of boron nitride coatings on silicon carbide », Journal of American Ceramic Society , pages 1830-1837, 2003.  
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03568.x>

[**CHOL 1993**] : V. Cholet, L. Vandenbulcke, « 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, Volume 76, Issue 11, pages 2846–2858, 1993.  
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04026.x>

[**CHOL 1995**] : G. Chollon, « Fibres céramiques à base de carbure de silicium et à faible taux d'oxygène », Thèse de l'Université de Bordeaux I, n°1280, 1995.

<http://www.theses.fr/1995BOR10541>

[**COJE 1990**] : D. Cojean, M. Monthieux, A. Oberlin « Microtexture des interphases dans des composites à matrice et fibre de carbure de silicium en relation avec leurs propriétés mécaniques », C.R. Acad. Sci. Paris, Série II, volume 311, pages 291-294, 1990.

[**CORA 2014**] : A. Coradi, « Approche multiéchelle en vue du composite numérique », Thèse de l'université de Bordeaux I, 2014.

<http://www.theses.fr/2014BORD0267/abes>

[**DELC 2008**] : A. Delcamp, « Protection de fibres base SiC pour composites à matrice céramique », Thèse de l'université de Bordeaux 1, n° ordre 3729, 2008. [http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2008/DELCAMP\\_ADRIEN\\_2008.pdf](http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2008/DELCAMP_ADRIEN_2008.pdf)

(A. Delcamp, L.Maillé, B. Raffino *et al.* « In-situ processing of carbon coatings on the surface of SiC-based fibers », *Surface and Coatings Technology*, pages 703-709, 2010. <http://dx.doi.org.chimie.gate.inist.fr/10.1016/j.surfcoat.2010.07.060>)

[**DELH 2002**] : P. Delhaes, « Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials », *Carbon*, volume 4, pages 641-657, 2002.

[http://dox.doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00195-6](http://dox.doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00195-6)

[**DE ME 2010**] : O. De Melo-Loseille, « Prévion de la durée de vie des composites à matrice céramique auto-cicatrisante, en fatigue statique, à haute température ( $\leq 800^{\circ}\text{C}$ ) », thèse de l'université de Bordeaux, 2010.

[http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2010/LOSEILLE\\_OLIVIER\\_2010.pdf](http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2010/LOSEILLE_OLIVIER_2010.pdf)

[**DI CA 2005**] : J.A. DiCarlo, H-M. Yun, G.N. Morscher, R.T. Bhatt « SiC/SiC composites for  $1200^{\circ}\text{C}$  and above », *Handbook of Ceramic Composites*, pages 77-98, 2005.

[http://dx.doi.org/10.1007/0-387-23986-3\\_4](http://dx.doi.org/10.1007/0-387-23986-3_4)

[**DI CA 2013**] : J.A. DiCarlo, « Advances in SiC/SiC composites for aero-propulsion » NASA Technical Reports NASA/TM-2013-217889, Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, 2013. . <http://permanent.access.gpo.gov/gpo49571/20140000988.pdf>

ou <http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20140000988.pdf>

[**DONG 2001**] : S.M. Dong, G. Chollon, C. Labrugère, M. Lahaye M., A. Guette, J. Bruneel « Charaterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres », *Journal of Materials. Science*, Volume 36, pages 2371-2381, 2001.

[**DROI 1993**] : C. Droillard, « Elaboration et caractérisation de composites à matrice SiC et à interphase séquencée C/SiC », Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°913, 1993.

<http://csidoc.insa-lyon.fr/these/1998/olivier/huitpage.pdf>

**[DROI 1994]** : C. Droillard, J. Lamon, X. Bourrat « Strong interface in CMCS, a condition for efficient multilayered interphases », Materials Research Society, vol. 365, 1994  
<http://dx.doi.org/10.1557/PROC-365-371>

**[ETCH 2010]** : R. Etchart-Salas « Elaboration et caractérisation mécanique de matériaux composites à matrice céramique », rapport d'avancement LCTS, décembre 2010.

**[ERSO 2001]** : D.A. Ersoy, M.J. McNallan, Y.G. Gogotsi « Carbon coatings produced by high temperature chlorination of silicon carbide ceramics », Journal of Mat. Res. Innovat.; pages 55-62, 2001.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s100190100136>

**[FDS MTS]** : Fiche de sécurité Sigma Aldrich du méthyltrichlorosilane, page consultée le 18/09/2014,  
<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FR&language=fr&productNumber=M85301&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2Fm85301%3Flang%3Dfr>

**[FISH 1985]** : G.S. Fishman, W.T. Petuskey « Thermodynamics analysis and kinetic implication of CVD of SiC from Si-C-H-Cl gas systems », Journal of the American Ceramic Society, pages 185-190, 1985.

**[GAGN 1986]** :P. Gagnaire, « Etude de la morphologie des fibres de carbure par analyse de leurs images optiques », Thèse de l'université de Bordeaux 1, 1986.

**[GAUT 2006]** : W. Gauthier, « Rupture différée en fatigue statique, aux températures intermédiaires, de fils et de fibres à base de SiC », Thèse de l'université de Bordeaux I, n° 3303, 2006.  
[http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2006/GAUTHIER\\_WILFRIED\\_2006.pdf](http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2006/GAUTHIER_WILFRIED_2006.pdf)

**[GOGO 2001]** : Y.G. Gogotsi, M.J. McNallan, D.A. Ersoy « Carbon coatings produced by high temperature chlorination of silicon carbide ceramics », Journal of Mat. Res. Innovat. pages 55-62, 2001.

**[GOLE 1997]** : I. Golecki, « Rapid vapor-phase densification of refractory composites», Material Science and Engineering, volume 20, pages 37-124, 1997.  
[http://dox.doi.org/10.1016/S0927-796X\(97\)00003-X](http://dox.doi.org/10.1016/S0927-796X(97)00003-X)

**[GOSS 2013]** : D. Gosset, C. Colin, A. Jankowiak, T. Vandenberghe, N. Lochet, « X-Ray diffraction study of the effect of high temperature heat treatment on the microstructure and mechanical properties of third generation SiC fibers », Journal American Ceramic Society, pages 1622-1628, 2013.  
<http://199.171.202.195/doi/10.1111/jace.12174/epdf>

**[GRIF 1920]** : A.A. Griffith, « The phenomenon of rupture and flows in solid », Philosophical Transaction of the Royal Society (London), volume A 221, pages 163-198, 1920.

<http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1921.0006>

**[GUPT 1990]** : S.M. Gupte, J.A. Tsamopoulos « Forced-flow chemical vapor infiltration of porous ceramic materials », J. Electrochemical Soc., Volume 137, pages 3675 – 3682, 1990.

<http://dx.doi.org/10.1149/1.2086286>

**[HAY 2013]** : R.S. Hay, G.E. Fair, A.Hart, R.Bouffieux, « Kinetics of passive oxidation of Hi-Nicalon S SiC fiber in wet air: relationships between SiO<sub>2</sub> scale thickness, crystallization, and fiber strength », Ceramic engineering and science proceedings, pages 256-260, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1002/9781118217467.ch24>

**[HEUR 1996]** : F. Heurtevent, « Matériaux multicouches nanoséqueuncés (PyC/SiC)<sub>n</sub> : application en tant qu'interphases dans les composites thermostructuraux », Thèse de l'Université de Bordeaux, 1996.

**[HSUE 1992]** : C.H. Hsueh, « Interfacial debonding and pull-out stresses of fiber reinforced composites VII : improved analysis for bonded interfaces », Materials Science and Engineering, pages 125-132, 1992.

[http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(92\)90337-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(92)90337-Z)

**[HUTC 1990]** : J.W. Hutchinson, H. M. Jensen., « Models of fiber debonding and pullout in brittle composites with friction », Mechanics of Materials, vol. 9, pages 139–163, 1990.

[http://dx.doi.org/10.1016/0167-6636\(90\)90037-G](http://dx.doi.org/10.1016/0167-6636(90)90037-G)

**[HÜTT 1998]** : K.J. Hüttinger, « CVD in hot wall reactors : the interaction between homogeneous gas phase and heterogeneous surface reactions », Advanced Materials, volume 4, pages 151-158, 1998.

[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3862\(199807\)04:04<151::AID-CVDE151>3.0.CO;2-2](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3862(199807)04:04<151::AID-CVDE151>3.0.CO;2-2)

**[ICHI 2000]** : H. Ichikawa « Recent advances in Nicalon ceramic fibres including Hi-Nicalon type S » Ann. Chim. - Sci. Mat. 25(7) pages 523-528, 2000.

[http://dx.doi.org/doi:10.1016/S0151-9107\(01\)80004-0](http://dx.doi.org/doi:10.1016/S0151-9107(01)80004-0)

**[ISHI 1992]** : T. Ishikawa, T. Yamamura, K. Okamura, « Production mechanism of polytitanocarbosilane and its conversion of the polymer into inorganic materials », Journal of Materials Science, 1992, Vol.27, pages.6627-6634.

<http://dx.doi.org/10.1007/BF01165946>

**[JACQ 1997]** : S. Jacques, A. Guette, F. Langlais, R. Naslain, « C(B) materials as interphases in SiC/SiC model microcomposites », Journal of Materials Science, volume 32, pages 983-988, 1997.

<http://dx.doi.org/10.1023/A:1018570120680>

**[JACQ 2000]** : S Jacques, A Lopez-Marure, C Vincent, H Vincent, J Bouix, « SiC/SiC minicomposites with structure-graded BN interphases », Journal of The European Ceramic Society, Volume 20, Issue 12 pages 1929-1938, 2000.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00064-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00064-9)

**[JACQ 2004]** : S. Jacques, B. Bonnetot, M. P. Berthet and H. Vincent, « BN interphase processed by LP-CVD from tris(dimethylamino)borane and characterized using SiC/SiC minicomposites », Ceramic Engineering and Science Proceedings, volume 25(n°4), pages. 123-128, 2004.

<http://dx.doi.org/10.1002/9780470291191.ch20>

**[JACQ 2007]** : S. Jacques, « L'interphase pour les matériaux composites céramiques SiC/SiC-Elaboration par CVD », HDR Université Claude Bernard Lyon I, 2007.

**[JACQ 2014]** : S. Jacques, « Protocole de manipulation du four BN », document interne LCTS, 2014.

**[JONE 2000]** : R.E. Jones, D. Petrak, J. Rabe, A. Szweda « Sylramic SiC fibers for CMC reinforcement », Journal of Nuclear Materials 283-287, pages 556-559, 2000.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00269-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00269-5)

**[JOUA 2008]** : S. Jouannigot, J. Lamon, « Mesure de l'intensité de la liaison interfaciale fibre/matrice par essais de push-out / push-back, application aux composites carbone-carbone », Matériaux et Technique 96, pages 115-120, 2008.

<http://dx.doi.org/10.1051/mattech/2009022>

**[KAFL 2006]** : Ali Kaflou, « Etude du comportement des interfaces et des interphases dans les composites à fibres et à matrice céramique », thèse de l'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2006.

<http://theses.insa-lyon.fr/publication/2006ISAL0018/these.pdf>

**[KATO 2014]** : Y. Katoh, K. Ozawa, C. Shih, T. Nozawa et al. « Continuous SiC fiber, CVI matrix composites for nuclear applications : properties and irradiation effects », Journal of Nuclear Materials, pages 448-476, 2014.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.003>

**[KIM 1996]** : Y.W. Kim, J.G. Lee, M.S. Kim, J.H. Park « Effect of multilayer coating on mechanical properties of Hi-Nicalon fibre reinforced silicon carbide composites», Journal of Material science, pages 335-338, 1996.

<http://dx.doi.org/10.1007/BF01139148>

**[KIM 1998]** : J.K..Kim, Y.W. Mai. « Engineered interfaces in fiber reinforced composites », Elsevier, 1998.

**[KMET 2006]** : M.A. Kmetz, « Boron nitride coated fibers and composite articles contening same» European patent application, United Technologies Corporation, 2006.

**[LAMO 1995]** : J. Lamon, F. Rebillat, A.G. Evans « Microcomposite test procedure for evaluating the interface properties of ceramic matrix composites », Journal of American Ceramic Society, pages 401-405, 1995.

<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08814.x>

**[LARA 1994]** : E. Lara-Curzio, M.K. Ferber, R.A. Lowden, « The effects of fiber coating thickness on the interfacial properties of a continuous fiber ceramic matrix composite», Ceramics Engineering Scientist Proceeding, vol. 7, pages 989-1000, 1994.

**[LARA 1995]** : E. Lara-Curzio, M.K. Ferber, T.M. Besmann, F. Rebillat, J. Lamon «Fiber matrix bond strength, fiber frictional sliding and the macroscopic tensile behaviour of a 2D SiC/SiC composite with tailored interphases » Proceedings of the 19th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials and Structures, 1995.

**[LE GA 2001]** : S. Le Gallet, « L'interphase de nitrure de bore multicouche dans les composites thermostructuraux SiC/SiC », Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 2476, 2001.

<http://www.theses.fr/2001BOR12476>

**[LEPA 1995]** : M. Leparoux, « Elaboration à partir de la phase gazeuse des interphases BN et BNSi pour composites SiC/BN(Si)/SiC, structure et propriétés des matériaux obtenus », Thèse de l'Université de Orléans, 1995.

**[LEPA 1999]** : M. Leparoux, L. Vandenbulcke, C. Clinard, « Influence of Isothermal Chemical Vapor Deposition and Chemical Vapor Infiltration Conditions on the Deposition Kinetics and Structure of Boron Nitride », Journal of American Ceramic Society, pages 1187–1195, 1999.

<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01894.x>

**[LE PO 2003]** : H. Le Poche, « Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse », Thèse de l'Université Bordeaux I, n°2657, 2003.

<http://www.theses.fr/2003BOR12657>

**[LERI 2010]** : S. Leriverain, « Influence de la composition et de la structure des céramiques Si-O-C sur la réactivité avec l'ammoniac », rapport de stage 2010 LCTS.

**[LISS 1996]** : N. Lissard, J. Lamon « Damage and failure in ceramic matrix minicomposites : experimental study and model », Acta Metallurgica, pages 1025-1044, 1996.

**[LITAS 2003]** : I. Litas, « Etude de la durée de vie de fils SiC quasi-stoechiométrique », rapport interne LCTS, 2003.

**[LU 1995]** : T.J. Lu, J. W. Hutchinson « Effect of matrix cracking and interface sliding on the thermal expansion of fibre-reinforced composites », Composites, volume 26, pages 403–414, 1995.

[http://dx.doi.org/10.1016/0010-4361\(95\)90913-K](http://dx.doi.org/10.1016/0010-4361(95)90913-K)

**[MAGNA 2003]** : J. Magnant, R. Pailler, Y. Le Peticorps, L. Maillé, A. Guette, « Fiber-reinforced ceramic matrix composites processed by a hybrid technique based on chemical vapor infiltration, slurry impregnation and spark plasma sintering », Journal of the European Ceramic Society, pages 181-190, 2003.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.040>

**[MARS 1995]** : D.B. Marshall, M.C. Shaw, W.L. Morris, « The determination of interfacial properties from fiber sliding experiments : the role of misfit anisotropy and interfacial roughness », Acta Metallurgica Material, volume 40, pages 2041-2051, 1995.

**[MART 2000]** : J. Martinez-Fernandez, G.N. Morscher « Room at elevated temperature tensile properties of single tow Hi-Nicalon, carbon interphase, CVI SiC matrix minicomposites », Journal of American Ceramic Society, pages 2627-2636, 2000.

**[MAZE 2011]** : S. Mazerat, « Fibres de renfort pour composites SiC/SiC : amélioration et corrélation de la durée de vie sous air à T<900°C avec la réactivité chimique », Thèse de l'Université de Bordeaux I, 2011.

<http://www.theses.fr/2012BOR14554>

**[MEI 2013]** : H. Mei, Q. Bai, Y. Sun, H. Li et al. , «The effect of heat treatment on the strength and toughness of carbon fiber/silicon carbide composites with different pyrolytic carbon interphase thicknesses », Carbon 57, pages 288-297, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.076>

**[MORI 2005]** : T. Morimoto, T.Ogasawara, « Potential strength of Nicalon, Hi-Nicalon, and Hi-Nicalons type S monofilaments of variable diameters », Composites : part A 37, pages 405-412, 2006.

[**MORS 1999**] : G.N. Morscher, J. Martinez-Fernandez, « Fiber effects on minicomposite mechanical properties for several silicon carbide fiber-chemically capor-infiltrated silicon carbide matrix systems », Journal of American Ceramic Society, pages 145-155, 1999.

<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01734.x>

[**MORS 2004**] : G.N. Morscher, H. M. Yee, J.A. DiCarlo, L. Thomas-Ogbuji, « Effect of a boron nitride interphase that debonds between the interphase and the matrix in SiC/SiC composites », Journal of American Ceramic Society, volume 1, pages 104-112, 2004.

<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00104.x>

[**NASL 1998**] : R. Naslain, « The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites », Composites Part A 29A, 1998.

[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00128-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00128-0)

[**NASL 2005**] : R. Naslain, « Fiber-reinforced ceramic matrix composites: state of art, challenge and perspective », Composites Theory and Practice, pages 3-19, 2005.

[**NASL 2005**] : R. Naslain, « Fiber-reinforced ceramic matrix composites : state of art, challenge and perspective », Composites Theory and Practice, pages 3-19, 2005.

[**NARI 1999**] : M. Narisawa, T. Shimoo, K. Okamura, M. Sugimoto, T. Seguchi, « Ceramic fibers from polymer precursors », Chapitre 5, 1999 pages 207-229, dans Fine Ceramic Fibers, édité par A.B. Bunsell et M.-H. Berger, Marcel Dekker Inc., New York.

[**NIED 1965**] : K. Niedenzu, J.W. Dawson, « Boron nitrogen compounds », Academic Press, New York, 1965.

[**OLIV 1998**] : C. Olivier, « 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> », Thèse de doctorat, INSA Lyon, n°9 ISAL, 1998

<http://theses.insa-lyon.fr/publication/1998ISAL0035/these.pdf>

[**PAIL 2012**] : C. Pailler, « Evolution structurale des céramiques (Si)-B-C sous sollicitations thermomécaniques », thèse de l'Université de Bordeaux I n°4615, novembre 2012.

[http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2012/PALLIER\\_CAMILLE\\_2012.pdf](http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2012/PALLIER_CAMILLE_2012.pdf)

[**PERR 1974**] : Perry AJ, Ineichen B, Eliasson B. « Fibre diameter measurement by laser diffraction », Journal of Material Science, pages 1376-1383, 1974.

<http://dox.doi.org/10.1007/BF00551860>

**[PIQU 1993]** : T. Piquero « Revêtements multicouches de fibres de carbone par R-CVD en vue de l'élaboration de composite à matrice métallique », Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon 1, 1993.

<http://www.theses.fr/1993LYO10157>

**[PIGG 1980]** : M.R. Piggott, « Load bearing fibre composite », Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 274, 1980.

**[PLAC 2007]** : M. Placide, « Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium », Thèse de l'Université de Bordeaux 1, n°3442, 2007.

<http://www.theses.fr/2007BOR13442>

**[PLAI 2014]** : H. Plaisantin, « Analyse en MET d'interphases BN - Synthèse 2014 », Note technique Herakles, 2014.

**[PROU 1993]** : S. Prouhet, G. Camus, C. Labrugère, A. Guette, R. Naslain « Turbostratic boron nitride as interphase material in SiC/SiC ceramic matrix composites », Ceramic Interfaces II, 1993.

**[PUYO 2012]** : G. Puyoo, « Augmentation de la durée de vie de composites à matrice céramique : rôle des fibres Si-O-C et B-C-N », Thèse de l'Université de Bordeaux I, n°4497, 2012.

<http://www.theses.fr/2012BOR14497>

**[QMA 2008]** : site QMA : Quantum Materials Simulator, <http://qmas.jp/gallery/3C-SiC.html>, consulté en juin 2014.

**[RAPA 2002]** : O. Rapaud, « Nouvelles interphases pour matériaux composites céramiques : revêtement multicouche nanoséquencé (PyC/TiC)<sub>n</sub> », Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I, n°169-2002, 2002.

<http://www.theses.fr/07152116X>

**[REBI 1998]** : F. Rebillat, A. Guette, L. Espitalier et al. « Oxidation resistance of SiC/SiC micro and minicomposites with a highly crystallised BN interphase », Journal European Ceramics Society 18(13), pages 1809-1819, 1998.

**[REBI 1999]** : F. Rebillat, A. Guette, L. Espitalier, R. Naslain, « Chemical and mechanical degradation of Hi-Nicalon and Hi-Nicalon S fibers under CVD/CVI BN processing condition », Key Eng. Mater., 164–165 pages 31–34, 1999.

<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.164-165.31>

**[REBI 2000]** : F. Rebillat, J. Lamon, A. Guette « The concept of a strong interface applied to SiC/SiC composites with a BN interphase », Acta Materialia, pages 4609-4618, 2000.

[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00247-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00247-0)

**[REYN 1992]** : P. Reynaud, « Etude du comportement en fatigue des matériaux composites à matrice céramique suivi par émission acoustique », Thèse de Doctorat, I.N.S.A. de Lyon, 1992 .

**[REZN 2002]** : B. Reznik, K J. Hüttinger « On the terminology for pyrolytic carbon », Carbon 40, 2002.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00282-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00282-2)

**[SAUD 2007]** : C. Sauder, J. Lamon « Tensile creep behavior of SiC-based fibers with a low oxygen content », Journal American Ceramic Society, pages 1146-1156, 2007.

<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01535.x>

**[SAUD 2008]** : C. Sauder, A. Brusson, J. Lamon « Mechanical properties of Hi-Nicalon S and SA3 fiber reinforced SiC/SiC minicomposites », Ceramic Engineering & Science Proceedings, page 91-98, 2008.

<http://dx.doi.org/10.1002/9780470456361.ch9>

**[SAUD 2010]** : C. Sauder, A. Brusson, J. Lamon « 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, Volume 7, pages 291-303

<http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2010.02485.x>

**[SIGH 1999]** : J.P. Singh, D. Singh, M. Sutaria, « Ceramic composites: roles of fiber and interface », Composites: Part A 30 pages 445–450, 1999.

[http://dx.doi.org/doi:10.1016/S1359-835X\(98\)00133-X](http://dx.doi.org/doi:10.1016/S1359-835X(98)00133-X)

**[SIGM]** : Fiche produit Sigma Aldrich, page consultée le 02/06/2015.

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/m85301?lang=fr&region=FR>

**[SHIM 2000]** : T. Shimoo, H. Takeuchi, M. Takeda, K. Okamura, « Oxidation kinetics and mechanical property of stoichiometric SiC fibers (Hi Nicalon S) », Journal of the Ceramic Society Japan pages.1096-1102, 2000.

**[SHA 2009]** : J.J. Sha, T. Hinoki, A. Kohyama , « Microstructure and mechanical properties of Hi-Nicalon Type S fibers annealed and crept in various oxygen partial pressure », Materials characterization, pages 796-802, 2009.

<http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.matchar.2009.01.017>

**[SONE 2000]** : H. Sone, T. Kaneko, N. Miyakawa, « In-situ measurements and growth kinetics of CVD-SiC from MTS », Journal of Crystal Growth, pages 245-252, 2000.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00616-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00616-3)

**[SUGI 1987]** : K. Sugiyama, T. Nakamura, « Pulse CVI of porous carbon », Journal of Materials Science Letters, Volume 6, pages 331-333, 1987.

<http://dx.doi.org/10.1007/BF01729344>

[**TAKE 1998**] : M. Takeda, A. Urano, J. Sakamoto, Y. Imai, « Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Ncalon type S », Journal of Nuclear Materials, page 1594-1599, 1998.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00223-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00223-2)

[**TECH 2008**] : M. Karlik, B. Jouffrey, « Etude des métaux par microscope électronique en transmission (MET)-Microscope, échantillon et diffractions », Dossier technique de l'ingénieur, m4134, août 2008.

[**UDAY 2011**] : A. Udayakumara, A. Sri Ganesha, S. Rajab, M. Balasubramanian, « Effect of intermediate heat treatment on mechanical properties of SiC<sub>f</sub>/SiC composites with BN interphase prepared by ICVI» Journal of the European Ceramic Society, Volume 31, Issue 6, Pages 1145–1153, 2011.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.018>

[**UDAY 2011-2**] : A. Udayakumara, P.M. Raaleb, M. Balasubramanian, « Synthesis of tailored 2D SiC<sub>f</sub>/SiC ceramic matrix composites with BN/C interphase through ICVI», Journal of Nuclear Materials, Volume 417, Issues 1–3, pages 363–366, 2011.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.253>

[**VINC 1989**] : H. Vincent, B. Bonnetot, J. Bouix, H. Mourichoux, C. Vincent, « Caractérisation et propriétés des fibres de carbone revêtues de carbures réfractaires déposés par CVD réactive », Journal de Physique, Colloque C5, supplément au n°5, Tome 50, 1989, pp. 249-258.

[**VINC 1991**] : H. Vincent, H. Mourichoux, J.P. Scharff et al. « Croissance sélective du carbure de bore B<sub>4</sub>C par CVD réactive. Etude du système BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-C(graphite) », Thermochemica Acta, pages 253-272, 1991.

[http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80010-G](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(91)80010-G)

[**VINC 1996**] : C. Vincent, H. Vincent, M.P. Berthet, T. Piquero, J. Bouix "ESCA characterization of boron and silicon carbide mixed layers deposited on HR and HM carbon fibres by RCVD: properties of the as-coated fibres", Composites: Part A, 27A (1996) 365-311

[http://dx.doi.org/10.1016/1359-835X\(95\)00031-V](http://dx.doi.org/10.1016/1359-835X(95)00031-V)

[**VALL 2004**] : J-M. Vallerot, « Matrice de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique », Thèse de l'Université de Bordeaux I, n°2875, 2004.

<http://www.theses.fr/2004BOR12875>

[**WEIB 1951**] : W. Weibull, « A statistical distribution function of wide applicability », Journal of applied mechanics, 1951.

**[WUA 2010]** : H. Wua, M. Chena, X. Weia, M. Gea, W. Zhang, « Deposition of BN interphase coatings from B-trichloroborazine and its effects on the mechanical properties of SiC/SiC composites»

Applied Surface Science, Volume 257, Issue 4, pages 1276–1281, 2010

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.047>

**[YE 2012]** : F. Ye, L. Zhang, Y. Liu, S. Li et al. « Investigation on preparing boron nitride by nitriding pure boron at 1200-1550°C », Progress in Natural Science : Materials International, volume 5, pages 433-439, 2012.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.09.001>

**[YAJI 1978]** : S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M. Imura « Synthesis of continuous silicon carbon fibre with high tensile strength and high Young's modulus », Journal of Material Science 13, 1978, pages 2569-2576.

<http://dx.doi.org/10.1007/PL00020149>

**[YAMA 1988]** : T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki, K. Okamura, « Development of a new continuous Si-Ti-C-O fibre using an organometallic polymer precursor », Journal of Materials Sciences, 1988, Vol.23, 7, pages 2589-2594.

<http://dx.doi.org/10.1007/BF01111919>

**[ZHOU 2013]** : Y. Zhou, W-C. Zhou, F. Luo, D-M. Zhu, « Effect of dip-coated BN interphase on mechanical properties of SiCf/SiC composites prepared by CVI process », Transactions of Nonferrous metals Society of China, pages 1400-1406, 2013.

[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63205-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63205-2)





## Résumé

---

La performance mécanique des composites à matrice céramique repose en partie sur le contrôle de la liaison interfaciale et le choix des matériaux. Ces travaux s'intéressent au renforcement de la liaison interfaciale en traitant la surface des fibres SiC de dernière génération : les Hi-Nicalon S. L'objectif est d'établir une accroche chimique et/ou mécanique principalement avec l'interphase BN. Des composites modèles, minicomposites élaborés par voie CVI (Chemical Vapor Infiltration) sont utilisés comme base de travail. La quantification de la force de la liaison interfaciale s'effectue en évaluant l'énergie de liaisons interfaciales  $G_i^c$  issues d'essais de traction, et en calculant la contrainte de cisaillement  $\tau$  par essais de push-out.

Dans un premier temps, les fibres HNS dont les surfaces ont été légèrement modifiées, ont été testées avec l'interphase classique PyC. La liaison interfaciale sur minicomposites reste faible. Différents traitements chimiques ont été effectués à la surface des fibres dans l'optique de renforcer la liaison interfaciale avec le BN, interphase plus résistante à l'oxydation que le PyC. Au préalable, les conditions d'élaborations de l'interphase BN ont été étudiées.

**Mots clefs :** CVI, minicomposites, fibres Hi-Nicalon S, interphase BN, liaison interfaciale, traitements

## Abstract

---

Mechanical properties of ceramic composites can be improved by controlling interfacial bonding and choosing materials. To enhance interfacial bonding, treatment on the last SiC fiber, Hi-Nicalon S surface are proposed in this work. The aim is to allow chemical and/or mechanical bonds mainly with BN interphase. For this, composites models, minicomposites are elaborated by CVI (Chemical Vapor Infiltration). Quantification of the strength of interfacial bonding is based by evaluating interfacial bonding energy  $G_i^c$  with tensile tests, and by calculating interfacial shear stress  $\tau$  with push-out tests.

Firstly, Hi-Nicalon S fibers whose surfaces have been slightly modified have been tested with classic interphase PyC. Interfacial bonding on minicomposites is weak. Different treatments have been performed on surface fibers to enhance interfacial bonding with BN, which have a better resistance oxidation than PyC. Before, elaboration parameters of BN interphase have been studied.

**Keywords:** CVI, minicomposites, Hi-Nicalon S fibers, BN interphase, interfacial bonding, treatments.