



HAL
open science

Rôle des interfaces dans les propriétés macroscopiques de composites C/C

Michael Podgorski

► **To cite this version:**

Michael Podgorski. Rôle des interfaces dans les propriétés macroscopiques de composites C/C. Physique [physics]. Université Bordeaux 1, 2009. Français. NNT: . tel-03597231

HAL Id: tel-03597231

<https://hal.science/tel-03597231>

Submitted on 4 Mar 2022

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

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

N° d'ordre : 3852

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Michaël PODGORSKI

Ingénieur ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

RÔLE DES INTERFACES DANS LES PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES DE COMPOSITES C/C

Thèse dirigée par :

Alain Guette, Professeur, Université de Bordeaux 1
René Pailler, Ingénieur de Recherche, CNRS

Soutenue le : 23 octobre 2009

Après avis de :

M. Jean Denape, Professeur, Ecole Nationale d'Ingénieur de Tarbes
M. Jean-Claude Nièpce, Professeur Emérite, Université de Bourgogne

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Sandrine. Baud, Ingénieur, Messier-Bugatti	Examineur
M. Jean Denape, Professeur, Ecole Nationale d'Ingénieur de Tarbes	Rapporteur
M. Alain Guette, Professeur, Université de Bordeaux	Examineur
M. Jean-Marc Heintz, Professeur, Université de Bordeaux, Directeur de l'ENSCP	Président
M. Jean Claude Nièpce, Professeur Emérite, Université de Bourgogne	Rapporteur
M. René Pailler, Ingénieur de Recherche, CNRS	Examineur

Remerciements...

Je remercie les deux directeurs successifs du LCTS au cours de mon passage. Tout d'abord Alain Guette pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire mais aussi Francis Teyssandier qui a dirigé le LCTS pendant mes deux dernières années de thèse.

C'est à double titre que Alain Guette est cité car il a aussi participé à l'encadrement de ma thèse aux côtés de l'incontournable René Pailler précieux à la fois pour ses nombreuses nouvelles idées, sa technique mais aussi pour sa sympathie.

C'est maintenant aux tours de Sandrine Baud et Pascale Jacquemard, mes ingénieurs de suivi qui ont su, même loin de Bordeaux (Villeurbanne) être toujours disponibles et réactives. Il est évident que sans ce contact privilégié avec le milieu industriel, les thèses du LCTS n'auraient pas le même attrait.

Je suis également reconnaissant envers les rapporteurs de ce travail Messieurs Jean-Claude Nièpce et Jean Denape ainsi que Jean-Marc Heintz que j'ai eu comme professeur et qui m'a fait le plaisir de présider le jury de cette thèse.

Il m'est impossible d'oublier Catherine Francois, Patrick Weisbecker, Bruno Humez pour leur aide précieuse quant à la caractérisation des matériaux, et Vincent Couronneau pour son apport technique quotidien.

Différents stagiaires m'ont aidé à conduire ces travaux de recherche, je leur souhaite une bonne continuation : Emmanuel, Sylvain et Grégory.

Un clin d'œil à l'ensemble des membres du LCTS pour leur bonne humeur ainsi qu'aux différents doctorants Alixe, Guillaume, Julien, Sophie, Simon et mes colocataires de bureau qui se sont succédés : Magali, Aurélie et Florian.

Une pensée particulière à Hervé et puis.....Georges...

J'énumère quelques prénoms et je sais déjà que j'en oublie beaucoup, quoi qu'il en soit merci à : Clémence, Gaëlle Laurence, Ludivine, Margaux, Marine B., Marine R., Natacha, Adrien, Antoine, Frédéric, Louis, Mathieu, Nicolas, Pierre, Romain, Simon, Thomas B., Thomas H., Vincent, William, Yannick...

Et je termine bien évidemment par une pensée particulière à toute ma famille !!

Sommaire

Introduction générale **1**

Chapitre I : Synthèse bibliographique **3**

Introduction **4****I-1. Les composites Carbone/Carbone** **4**I-1-1. Les carbones **4**I-1-1-1. La structure des carbones **4**I-1-1-2. La chimie de surface des matériaux carbonés **6**I-1-2. Elaboration des composites Carbone/Carbone **8**I-1-2-1. Les fibres de carbone **8**I-1-2-2. La matrice de carbone **10**I-1-2-3. Le composite Carbone/Carbone de l'étude **12****I-2. L'interface fibre/matrice dans les composites Carbone/Carbone** **17**I-2-1. L'impact de l'interface sur les propriétés mécaniques **17**I-2-2. L'impact de l'interface fibre/matrice sur l'oxydation **25**I-2-3. Modification de la liaison fibre/matrice **28****I-3. L'ajout de céramiques dans les composites Carbone/Carbone** **35**I-3-1. L'état de l'art **35**I-3-1-1. A l'interface fibre/matrice **35**I-3-1-2. Dans la matrice **39**I-3-2. La zirconie **41**I-3-2-1. Le choix de la zirconie **41**I-3-2-2. Les propriétés de la zirconie **42**I-3-2-3. La zirconie dans les composites Carbone/Carbone **47****Conclusion** **48**

Chapitre II : Modification de l'interface Fibre/Matrice **49**

Introduction	50
II-1. L'oxydation anodique	50
II-1-1. Les traitements d'oxydation anodique	50
II-1-2. Présentation des méthodes de caractérisation	52
II-1-3. Les résultats et caractérisations	54
II-1-3-1. Traitements à base de NaOH	54
II-1-3-2. Traitements à base de HNO ₃	57
II-1-3-3. Traitements à base de NaHCO ₃	58
II-1-3-4. Traitements à base de H ₂ SO ₄	61
II-1-4. Discussion et changement d'échelle	62
II-1-4-1. Les mécanismes	62
II-1-4-2. Le changement d'échelle	66
II-2. Les oxydations ménagées	68
II-2-1. Les conditions expérimentales	68
II-2-2. Détermination des énergies d'activation	70
II-2-3. Les propriétés mécaniques des fibres	73
II-2-4. Changement d'échelle	77
II-3. Les traitements par plasma	78
II-3-1. Les conditions de traitement	78
II-3-2. Caractérisation à l'échelle du composite	82
II-3-2-1. Les essais mécaniques	82
II-3-2-2. Les essais de tenue à l'oxydation	99
II-3-3 Conclusions	100
Conclusion	101

Chapitre III : Les matériaux base zircon **103**

Introduction	104
III-1. Elaboration des matériaux base zircon	104
III-1-1. Elaboration du sol	104
III-1-2. Les composites C/C/ZrO ₂ de l'étude	109
III-1-3. Résultats et interprétations	112
III-1-3-1. Introduction au stade I0	112
III-1-3-2. Introduction au stade I1	112
III-1-3-3. Introduction au stade I2	115
III-2. Caractérisation physico-chimique des matériaux	117
III-2-1. Démarche et caractérisations préliminaires	117
III-2-1-1. Démarche de caractérisation	117
III-2-1-2. Caractérisations préliminaires	118
III-2-2. Caractérisation des composites au stade final	121
III-3. Caractérisation macroscopique des matériaux	149
III-3-1. Résistance à l'oxydation	149
III-3-1-1. Les résultats expérimentaux	149
III-3-1-2. Conclusions	152
III-3-2. Propriétés mécaniques	153
III-3-2-1. Les essais de traction [0/60/-60] _n	153
III-3-2-2. Les essais de traction [90/30/-30] _n	155
III-3-2-3. Conclusions	159
Conclusion	160

Conclusions et Perspectives **161**

Références bibliographiques **165**

Annexes **173**

Introduction

Un matériau composite est par définition composé de plusieurs constituants. D'un côté, le renfort supporte la charge. D'un autre, la matrice assure la répartition de cette charge, la cohésion du matériau et protège les fibres du milieu extérieur. Le but est d'associer des constituants présentant des caractéristiques différentes afin de créer un matériau répondant à un cahier des charges précis.

En effet, les composites sont aujourd'hui largement utilisés dans différents domaines industriels. Les composites à matrices organiques sont par exemple présents dans les domaines du sport et de l'automobile, les composites à matrices céramiques (CMC) dans les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatial. Ces composites sont couramment employés dans des conditions sévères de par les hautes températures atteintes et la présence d'atmosphères oxydantes. Ils sont alors nommés composites thermostructuraux car ils conservent leurs caractéristiques mécaniques dans ces conditions.

Parmi ces matériaux, les composites Carbone/Carbone se distinguent par leur très faible densité qui en fait un matériau de choix pour les applications de haute technologie. Leurs applications sont diverses : col de tuyère de fusée, bouclier thermique ou frein d'avion.

Les fibres de carbone sont le renfort des composites C/C. Ces fibres sont agencées selon des textures qui diffèrent en fonction de l'application visée. Il est alors question de préforme. Les fibres de carbone sont classiquement classifiées selon leur précurseur : ex-PAN (PolyAcryloNitrile), ex-brai (résidu de pétrole), ex-cellulose... Là encore, le choix des fibres est guidé par l'application visée, et donc par le coût et les propriétés mécaniques. En effet, les propriétés mécaniques des fibres dépendent directement du précurseur utilisé et de leur mode d'élaboration.

Le second composant est la matrice qui est aussi en carbone. Il existe différents procédés visant à élaborer la matrice : la voie liquide, avec des cycles imprégnation/pyrolyse de résine ou de brai, la voie gazeuse, par infiltration chimique en phase vapeur (CVI : Chemical Vapor Infiltration), la caléfaction... Différents types de carbone matriciel peuvent être obtenus en faisant varier les paramètres d'élaboration : pyrocarbone laminaire lisse, pyrocarbone laminaire rugueux, pyrocarbone laminaire régénéré... Le choix de la matrice est lui aussi dicté par l'application.

Ceci permet donc d'obtenir des composites très différents et présentant des propriétés macroscopiques diverses. Certains présenteront des propriétés mécaniques accrues, d'autres une meilleure tenue à l'oxydation ou à l'ablation et d'autres encore des comportements tribologiques qui en feront des matériaux de choix pour le freinage.

Bien qu'étant différents, les composites C/C présentent, outre leur coût de production souvent élevé, des points faibles communs.

Le carbone est extrêmement sensible à l'oxydation. L'attaque du carbone par l'oxygène commence dès 400°C. Cette attaque dégrade alors les propriétés mécaniques des composites en dégradant l'interface fibre/matrice (F/M). En effet, contrairement à la plupart des CMC, les composites C/C ne présentent généralement pas d'interphase spécifique.

C'est l'interface qui permet le transfert de charge ; donc si cette interface est dégradée, les propriétés de l'ensemble du matériau chutent.

Mais l'interface F/M n'est pas la seule partie du matériau touchée par l'oxydation. D'autres interfaces existent dans ces matériaux, telles que les interfaces entre deux stades de densification ou encore les interfaces entre zones de croissance de pyrocarbone, appelées limites des cellules de Voronoï. De plus les constituants eux-mêmes sont consommés lors d'un processus d'oxydation.

Afin d'améliorer les propriétés macroscopiques, et en particulier les propriétés mécaniques et la tenue à l'oxydation, des composites C/C, deux voies d'étude ont été proposées.

Dans un premier temps, la force de la liaison F/M a été modulée. Pour cela différents traitements de surface des fibres de carbone ont été investigués. En effet, la modification de l'organisation des carbones de l'extrême surface des fibres, par la création de nouveaux sites actifs, semble pouvoir influencer directement sur la force de la liaison F/M en favorisant un meilleur accrochage de la matrice.

Dans un second temps une nouvelle phase céramique a été introduite de façon à remplacer une partie de la matrice de carbone par un oxyde, la zircone. Cet ajout a été fait à différents stades de l'élaboration des composites : à l'interface F/M, entre le premier et le second stade de densification par le pyrocarbone et finalement après la densification finale pour pouvoir estimer l'impact de la localisation de la céramique sur les propriétés des matériaux finaux. Les nouvelles interfaces créées conduiront donc à la modification des propriétés macroscopiques des matériaux.

Le but de ce travail est donc de déterminer le rôle des interfaces dans les propriétés macroscopiques de composites C/C.

De nombreux matériaux ont été élaborés en suivant ces deux voies d'étude. Ils ont ensuite été caractérisés que ce soit à l'échelle microscopique ou à l'échelle macroscopique.

La corrélation des propriétés microscopiques et des propriétés macroscopiques permettra alors de comprendre les liens existants entre les caractéristiques des constituants et les propriétés globales des matériaux.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres.

Une synthèse bibliographique fait l'objet du premier chapitre. Dans une première partie, les notions de base concernant le carbone sont rappelées de façon à présenter les différents constituants que sont la fibre et la matrice. Cette partie se termine par la présentation du composite de base de l'étude. Dans une seconde partie, l'impact de la liaison F/M sur les propriétés macroscopiques des composites C/C est exposé. Cette seconde partie s'attache dans un dernier temps à la description des trois procédés retenus pour modifier la surface des fibres de carbone et ainsi moduler la force de la liaison F/M. La dernière partie de ce chapitre concerne l'ajout de céramiques au sein de composites C/C. Après un état de l'art, les choix de la zircone ainsi que du procédé sol-gel sont justifiés.

Le deuxième chapitre du mémoire est dédié à la modification de la surface des fibres de carbone. Les résultats des études préliminaires concernant les procédés d'oxydation anodique et d'oxydation « ménagée » sont détaillés. Suit, la description de l'élaboration des matériaux issus des traitements par plasma sur préforme. Quatre gaz ou mélanges gazeux différents ont été testés : CF_4/O_2 , H_2O , O_2 et CO_2 . Ce chapitre se termine avec la caractérisation des matériaux élaborés d'un point de vue macroscopique via des tests de tenue à l'oxydation et des essais de traction et de compression.

Le dernier chapitre du mémoire est consacré aux composites C/C avec ajout de zircone. L'élaboration des différents matériaux est exposée dans une première partie. Neufs matériaux différents sont suivis au cours de ce chapitre. Suite à l'élaboration, la caractérisation physico-chimique de ces composites est présentée. Puis les propriétés macroscopiques de ces matériaux ont été déterminées grâce à des essais de tenue à l'oxydation, et des essais mécaniques.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique **3**

Introduction	4
I-1. Les composites Carbone/Carbone	4
I-1-1. Les carbonés	4
I-1-1-1. La structure des carbonés	4
I-1-1-2. La chimie de surface des matériaux carbonés	6
I-1-2. Elaboration des composites Carbone/Carbone	8
I-1-2-1. Les fibres de carbone	8
I-1-2-2. La matrice de carbone	10
I-1-2-3. Le composite Carbone/Carbone de l'étude	12
I-2. L'interface fibre/matrice dans les composites Carbone/Carbone	17
I-2-1. L'impact de l'interface sur les propriétés mécaniques	17
I-2-2. L'impact de l'interface fibre/matrice sur l'oxydation	25
I-2-3. Modification de la liaison fibre/matrice	28
I-3. L'ajout de céramiques dans les composites Carbone/Carbone	35
I-3-1. L'état de l'art	35
I-3-1-1. A l'interface fibre/matrice	35
I-3-1-2. Dans la matrice	39
I-3-2. La zircone	41
I-3-2-1. Le choix de la zircone	41
I-3-2-2. Les propriétés de la zircone	42
I-3-2-3. La zircone dans les composites Carbone/Carbone	47
Conclusion	48

Introduction

Grâce à leurs performances les composites Carbone/Carbone (C/C) sont largement utilisés dans les secteurs de l'aéronautique et du spatial. Le défaut majeur de ces matériaux est lié à l'extrême sensibilité du carbone à l'oxydation dès 400°C. L'oxydation entraîne une perte de matière mais aussi une chute des propriétés mécaniques. Cette forte réactivité du carbone face aux espèces oxydantes, ainsi que le coût de production élevé de ces matériaux limitent fortement leurs applications.

Un composite Carbone/Carbone est composé d'un renfort fibreux et d'une matrice. Ces deux constituants sont séparés par une interface qui joue un rôle très important. Dans le cas de sollicitations mécaniques, elle assure le transfert de charge entre la matrice et les fibres et peut jouer le rôle de déviateur de fissure si la liaison fibre/matrice n'est pas trop forte. Mais elle est aussi un point faible du matériau en ce qui concerne sa tenue à l'oxydation. Le contrôle de ces interfaces est donc un point majeur dans l'amélioration du comportement des composites C/C que ce soit en termes de tenue à l'oxydation ou de comportement mécanique.

La modification du comportement des composites C/C peut aussi passer par l'ajout d'une autre phase, moins sensible à l'oxydation que le carbone, et permettant aussi de faire varier les propriétés mécaniques des composites C/C.

Cette synthèse bibliographique est donc composée de trois parties. Dans la première, le carbone est présenté afin d'introduire les composites C/C. La seconde partie traite de l'interface fibre/matrice (F/M) : son rôle ainsi que les différents procédés permettant de la moduler. Et la dernière partie concerne l'ajout d'une autre phase au sein des composites C/C.

I-1. Les composites Carbone/Carbone

Les composites Carbone/Carbone sont comme leur nom l'indique composés d'un seul élément qui est le carbone. C'est pourquoi cette première partie est dédiée à la description des carbones.

I-1-1. Les carbones

Le carbone présente des propriétés bien particulières qui dépendent de son organisation.

I-1-1-1. La structure des carbones

Les deux formes cristallisées sous lesquelles se présentent le plus souvent les carbones sont le diamant et le graphite. Ces deux arrangements se distinguent par leur degré d'hybridation. En effet les carbones du diamant sont hybridés sp^3 et forment des tétraèdres, tandis que les carbones du graphite sont eux hybridés sp^2 et forment des hexagones (**Figure I-1-a**). Comme le montre la **figure I-1-a**, la structure hexagonale est un enchaînement de couches de graphène A/B/A. Les liaisons au sein d'une couche de graphène sont fortes : elles sont covalentes et ont pour énergie 524 kJ.mol^{-1} . Les liaisons inter-couches sont faibles et de type Van Der Waals et ont pour énergie 7 kJ.mol^{-1} . La distance entre deux atomes de carbone d'une même couche est de $1,42 \text{ \AA}$ et deux couches sont séparées d'une distance de $3,35 \text{ \AA}$. Les paramètres du réseau hexagonal du carbone graphite sont $a = b = 2,46 \text{ \AA}$ et $c = 6,70 \text{ \AA}$.

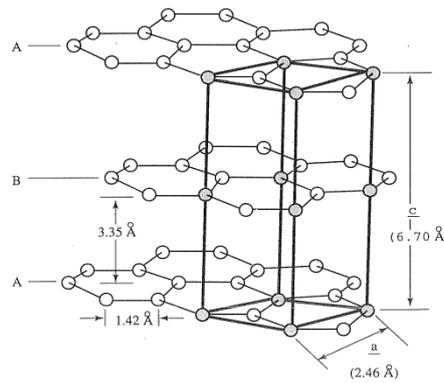


Fig. I-1-a : Structure idéale du graphite selon Bernal [Bern. 1924]

Les carbones des composites C/C, que ce soit celui des fibres ou celui de la matrice, sont des carbones de type turbostratique. On appelle carbone turbostratique un état d'organisation du carbone intermédiaire entre le carbone amorphe et le graphite. Les carbones turbostratiques sont composés de cristallites. Les cristallites sont des zones organisées formées de plans de graphène. Celles-ci présentent des défauts d'empilement, des lacunes ou des dislocations [Pier.1993]. Il est possible de faire évoluer la structure de ces carbones, si l'organisation des cristallites le permet, vers une structure graphitique. Pour cela il faut traiter thermiquement le carbone, ceci est appelé graphitisation. Le degré de graphitisation du carbone est directement lié à la distance entre les plans de graphène. Plus elle est proche de la valeur théorique de 3,35 Å plus le degré de graphitisation est élevé (Figure I-1-b) [Mars. 1989].

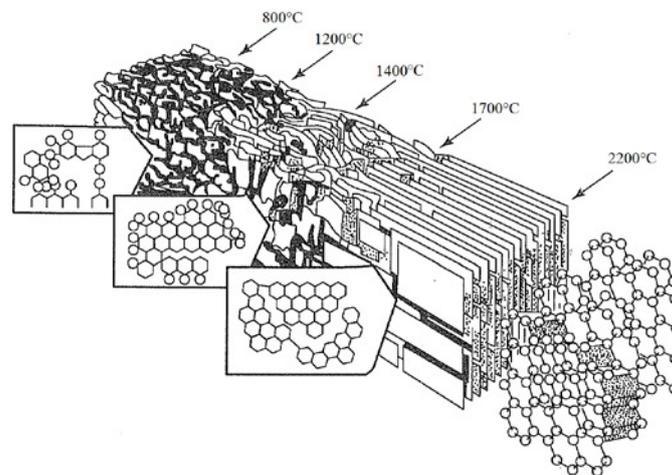


Fig. I-1-b : Représentation de l'évolution de la structure d'un carbone graphitisable en fonction de la température.

La graphitisation se déroule en trois principales étapes. Jusqu'à 1500°C les cristallites se réorganisent en colonnes. Puis jusqu'à 2000°C, les plans de graphène commencent à se lier entre eux par leurs bords. Par ailleurs à cette température il n'y a plus d'hétéroatome. Enfin entre 2000°C et 2200°C, les défauts cités précédemment disparaissent. Au-delà de 2800°C, il n'y a plus d'évolution de la structure [Ober. 1989].

De la structure des carbones dépend leur chimie de surface. Le paragraphe suivant est dédié à sa description.

I-1-1-2. La chimie de surface des matériaux carbonés

L'anisotropie structurale du graphite se reflète par une réactivité hétérogène. Deux types de carbone sont différenciés au sein d'un graphite. Les carbones basaux ou les carbones de milieu de plan sont les carbones situés au milieu des plans de graphène. Les carbones de bord de plan sont eux en bord des plans de graphène. On distingue deux types de carbone de bord de plan : les faces « Zig-Zag » {101} et les faces « fauteuil » {112} (**Figure I-1-c**) [Pier. 1993]. Les carbones de bord de plan, ainsi que les défauts tels que les lacunes, les dislocations et les défauts d'empilement sont appelés sites actifs. La réactivité des sites actifs est bien supérieure à celle des atomes de milieu de plan.

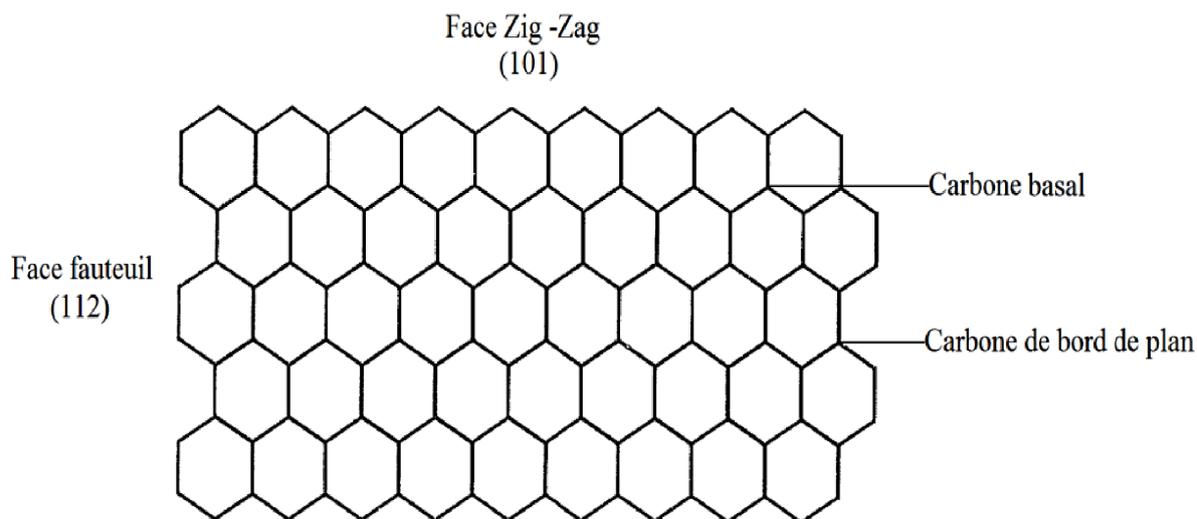


Figure I-1-c : Les faces d'un graphite cristallisé [Pier.1993]

En effet l'énergie de surface d'un graphite cristallisé dépend de la direction cristallographique considérée. Pour les plans basaux elle est de $0,11 \text{ mJ.m}^{-2}$, tandis qu'elle est de l'ordre de 5 mJ.m^{-2} pour les plans prismatiques [Pier. 1993] [Walk. 1990]. Cependant une telle énergie de surface n'est envisageable que sous vide, sous air les carbones de bord de plans sont occupés par des fonctions oxygénées et l'énergie de surface est alors de l'ordre de $9 \text{ à } 38 \text{ mJ.m}^{-2}$ [Donn. 1986]. On comprend alors que plus un carbone a un degré de graphitisation élevé moins il est réactif étant donné qu'il comporte moins de carbones prismatiques et qu'il présente moins de défauts. Ceci permet de définir la notion de surface active (ASA : Active Surface Area) qui est l'ensemble des sites actifs (défauts et carbones de bord de plan) [Lain. 1963] [Laha. Ehrb. 1990]. L'ASA est une valeur intrinsèque au matériau, il est possible de déterminer la teneur en sites actifs, selon la méthodologie suivante. Après une thermodésorption jusqu'à 950°C , la température du matériau est abaissée à 300°C , température à laquelle est réalisée une chimisorption de l'oxygène. Une thermodésorption programmée au cours de laquelle les complexes formés se désorbent sous forme de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone est alors effectuée [Vix Dent. 2007].

Les sites actifs sont donc occupés par des fonctions oxygénées. De nombreux auteurs ont étudié ces fonctions [Duvi. 1997] et ont déterminé les températures de désorption du monoxyde de carbone (CO) et du dioxyde de carbone (CO_2) en fonction de ces espèces [Walk. 1978] [Ziel. 1996]. La figure I-1-d présente les principales fonctions rencontrées à la surface des carbones et le tableau I-1-1 reprend les températures de désorption ainsi que les gaz associés à ces fonctions.

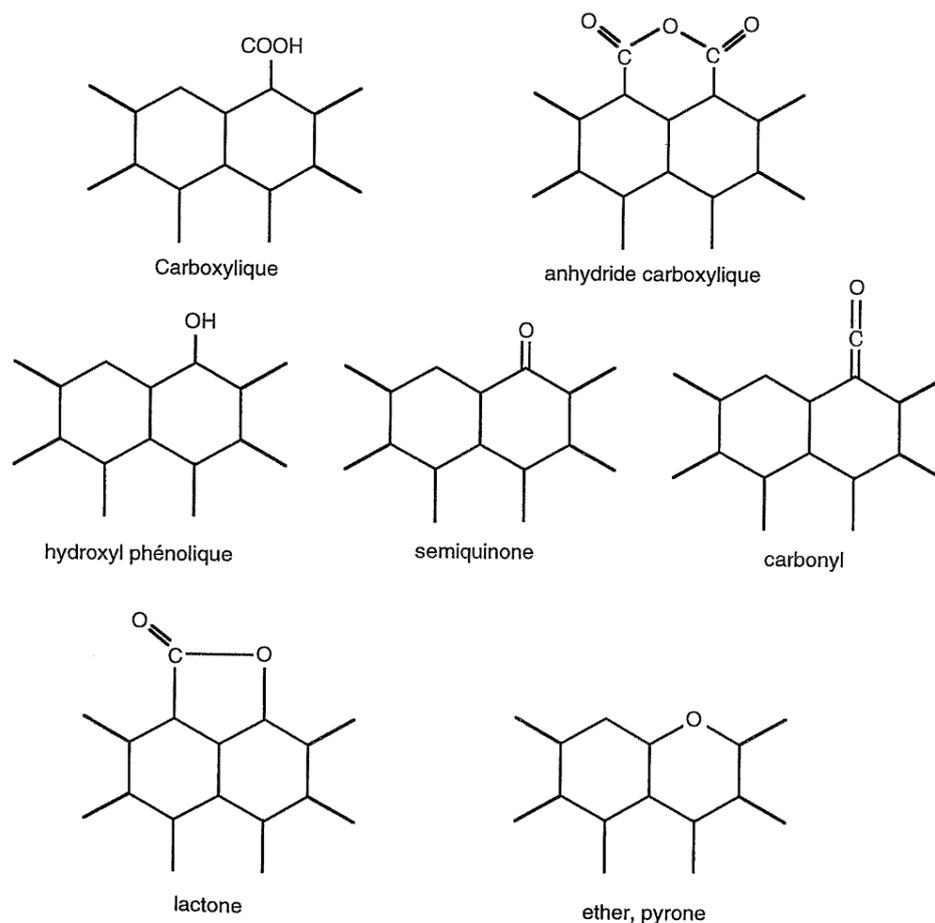


Figure I-1-d : Principales fonctions rencontrées à la surface d'un carbone [Duvi. 1997]

Fonction	CO ₂	CO
Acides carboxyliques	200-250°C et 350-400°C	-
Lactols	350-400°C	-
Lactones	350-400°C	-
Anhydrides	350-400°C	400-450°C
Peroxydes	550-600°C	-
Phénols et Hydroquinones	-	600-700°C
Carbonyles et Quinone	-	800-900°C

Tableau I-1-1 : Récapitulatif des fonctions et de leurs caractéristiques de désorption

Les sites actifs sont les sites privilégiés de la gazéification du carbone à haute température. En effet, les espèces telles que l'oxygène (O₂), l'eau (H₂O) ou le dioxyde de carbone (CO₂) sont susceptibles d'oxyder le carbone à partir de 350-400°C. (**Tableau I-1-2**) [Walk. 1959]. Lorsqu'un atome de carbone est gazéifié, une liaison de forte énergie est laissée libre à la surface. Il se présente alors plusieurs cas de figure. Une espèce de l'atmosphère peut être chimisorbée, et dans ce cas il se forme donc une fonction à la surface. Il est aussi possible qu'il se crée une liaison C-C, ou que la liaison reste libre. Une telle liaison est appelée liaison pendante. Ces liaisons peuvent jouer un rôle important dans les propriétés des carbones que ce soit d'un point de vue réactivité ou d'un point de vue comportemental comme par exemple en tribologie.

Réaction	Enthalpie (ΔH (kJ.mol ⁻¹))
$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	-393,4
$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$	130,3
$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2 CO_{(g)}$	170,7
$C_{(s)} + 2 H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)}$	-74,8

Tableau I-1-2 : Réactions de gazéification du carbone.

La description des carbones et de leur chimie de surface étant terminée, la partie suivante traite de l'élaboration des composites C/C.

I-1-2. Elaboration des composites Carbone/Carbone

Un composite est composé d'un renfort et d'une matrice qui donne au matériau une cohésion. Le paragraphe suivant est consacré à l'étude du renfort qui se présente sous forme de fibres dans cette étude. Il s'agit de fibres de carbone. Il en existe un grand nombre sur le marché. Elles diffèrent soit par leur précurseur (Brai, Polymère, Cellulose) soit par leurs caractéristiques mécaniques (qui varient en fonction de leurs degrés d'organisation). Dans cette étude le renfort utilisé est composé de fibres de carbone ex-PolyAcryloNitrile (ex-PAN).

I-1-2-1. Les fibres de carbone

De par leurs performances et leur prix les fibres ex-PAN sont aujourd'hui très largement utilisées. Le précurseur des fibres de la présente étude est donc un précurseur polymérique : le polyacrylonitrile. La transformation des fibres organiques en fibres de carbone s'effectue en deux ou trois étapes [Rigg, 1982]. La première étape est une stabilisation sous atmosphère oxydante. La seconde est une carbonisation sous atmosphère neutre entre 1000 et 1500°C. Le diamètre final de la fibre de carbone est environ égal à la moitié du diamètre de la fibre organique. Pour un traitement effectué à 1300°C il reste, au sein de la fibre, seulement 0,3% d'azote. La troisième et dernière étape n'est pas obligatoire, c'est la graphitisation qui peut être réalisée jusqu'à 2500°C comme cela a été expliqué au **paragraphe I-1-1-1**. [Pier. 1993].

Les propriétés mécaniques des fibres dépendent de leurs conditions d'élaboration (**Figure I-1-e**) (**Tableau I-1-3**), et varient avec la température de traitement thermique.

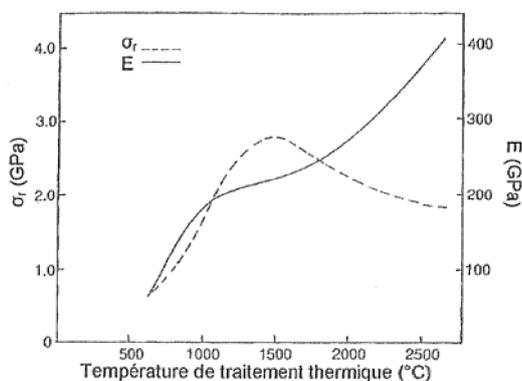


Figure I-1-e : Evolution des propriétés mécaniques des fibres ex-PAN en fonction de la température du traitement [Sava. 1993]

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

Tableau I-1-3 : Propriétés de fibres de carbone ex-PAN [Roll. 2007] [Sava. 1993]

Les fibres ex-PAN peuvent être classées en trois catégories selon leur module longitudinal [Sava. 1993] :

- LM (Low Modulus) : fibres à bas module d'élasticité (70- 190 GPa)
- IM (Intermediate Modulus) : fibres à module d'élasticité intermédiaire (190-280 GPa)
- et HM (High Modulus) : fibres à haut module d'élasticité (280-400 GPa)

Il apparaît aussi au **tableau I-1-3** que plus le traitement thermique a lieu à haute température plus la conductivité thermique de la fibre est élevée ; ceci étant directement lié au degré d'organisation du carbone de celle-ci.

La microstructure de la fibre a donc un impact direct sur ses propriétés macroscopiques. Il est donc important de la connaître. Plusieurs auteurs ont établi différents modèles de la texture de fibres ex-PAN (**Figure I-1-f**).

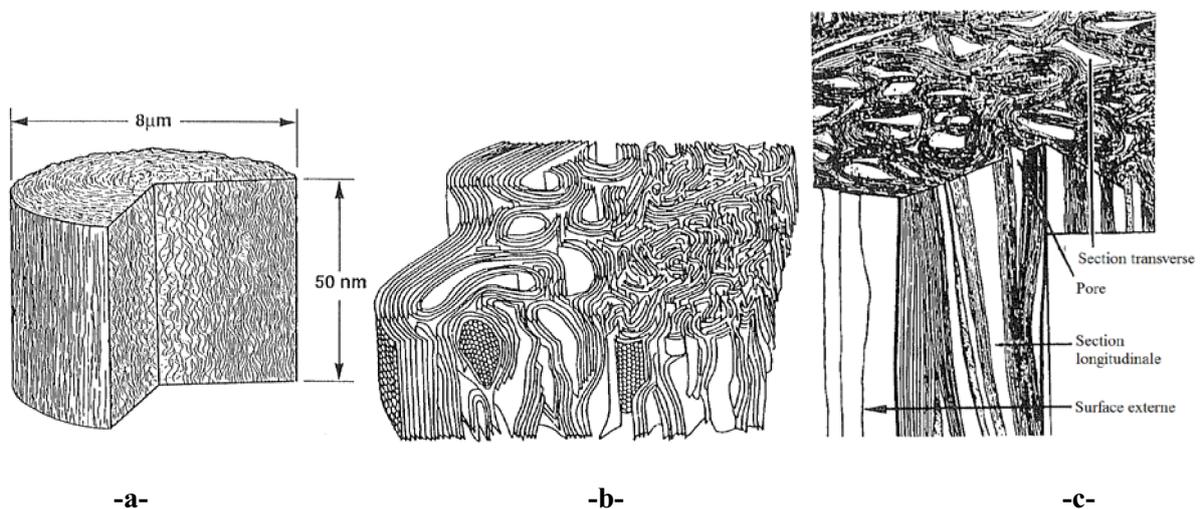


Figure I-1-f: Modèles représentatifs d'une fibre ex-PAN
a- [Rigg. 1982], b- Fibre HM [John. 1987], c -Fibre HM [Guig. 1984]

Ces modèles ont été construits à partir de clichés haute résolution de microscopie électronique par transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy). Quel que soit le modèle proposé, des tendances communes se dégagent ; il semble que les plans de graphène soient parallèles à l'axe de la fibre mais aussi qu'aux abords de la surface externe des fibres ils soient aussi parallèles à celle-ci. Cela

permet de conclure que les fibres ex-PAN, présentent très peu de carbones de bord de plan en surface, ce qui équivaut à dire qu'elles sont très peu actives au vu de ce qui a été décrit précédemment.

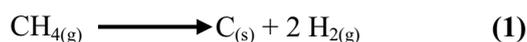
Les fibres de notre étude sont des fibres ex-PAN, traitées à une température supérieure à 1600°C. Elles ont une contrainte à rupture de 2,4 GPa et un module élastique de 300 GPa. Leur texture est donc relativement proche de celles présentées dans les modèles précédents mais avec un degré d'organisation moindre. Une mesure d'ASA a pu être faite à l'ICSI (Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces UPR 9069) sur la fibre référence de l'étude et a conduit à une valeur de surface active de 0,036 m².g⁻¹. Cette valeur très faible pour un carbone est une preuve supplémentaire de la très faible réactivité de surface des fibres étudiées.

I-1-2-2. La matrice de carbone

Maintenant, que les fibres de carbone et plus particulièrement les fibres ex-PAN ont été présentées, ce paragraphe va être dédié à la description de la matrice carbonée.

Il existe différents procédés permettant d'obtenir une matrice de carbone. Les deux principaux sont la voie liquide et la voie gazeuse. Cette dernière permet d'obtenir des propriétés finales supérieures mais aussi une meilleure reproductibilité. Bien qu'elle soit bien plus lente et donc plus coûteuse que la voie liquide, la voie gazeuse est souvent privilégiée. Dans le cas de densification de préforme (agencement de fibres de carbone) la voie gazeuse est appelé CVI. Ce procédé consiste à porter à haute température le substrat (ici les fibres) sur lequel le gaz précurseur de la matrice est craqué. Cette température peut varier de 950°C à 1100°C. Cette technique permet d'obtenir un dépôt solide à partir d'un précurseur gazeux. La réaction ayant lieu ici est donc le craquage d'un ou plusieurs hydrocarbures. Les mécanismes rentrant en jeu dans ce type de réaction sont toutefois complexes et ne seront pas décrits dans ce mémoire. La matrice du composite de cette étude est obtenue à partir de gaz naturel ou de méthane, du fait de leur approvisionnement aisé mais aussi parce qu'ils diffusent facilement dans la préforme tout en n'étant pas trop réactifs [Sava. 1993].

La réaction dans le cas du méthane est la suivante :



Il est généralement admis que la pyrolyse d'un hydrocarbure ne se fait pas selon une réaction simple comme celle présentée en **réaction (1)** mais suit en réalité un chemin plus complexe. Le mécanisme suivrait la séquence simplifiée suivante [Luca. 1990] [Bokr. 1969] [Lang. 2005] :



Le carbone issu de ce craquage est appelé pyrocarbone (PyC) et possède la structure d'un carbone turbostratique [Sava. 1993].

Lors du dépôt du carbone matriciel avec ce procédé il y a compétition entre la diffusion des gaz au sein des pores de la préforme et la réaction chimique de dépôt. En effet, si la vitesse de dépôt est trop élevée, les pores vont se boucher en entrée et le matériau final présentera une porosité importante (**Figure I-1-g**). Afin d'éviter cela, une température la plus basse possible et une faible pression sont maintenues de façon à augmenter le libre parcours moyen des molécules. Ceci explique le fait que ce procédé soit très lent lorsqu'une densification la plus complète possible est désirée. Il existe différentes variantes du procédé, c'est la CVI isotherme et isobare (I-CVI) qui est la plus utilisée dans l'industrie car elle permet de traiter un grand nombre de pièces en même temps. L'I-CVI est le mode de densification utilisé pour obtenir le carbone matriciel de l'étude.

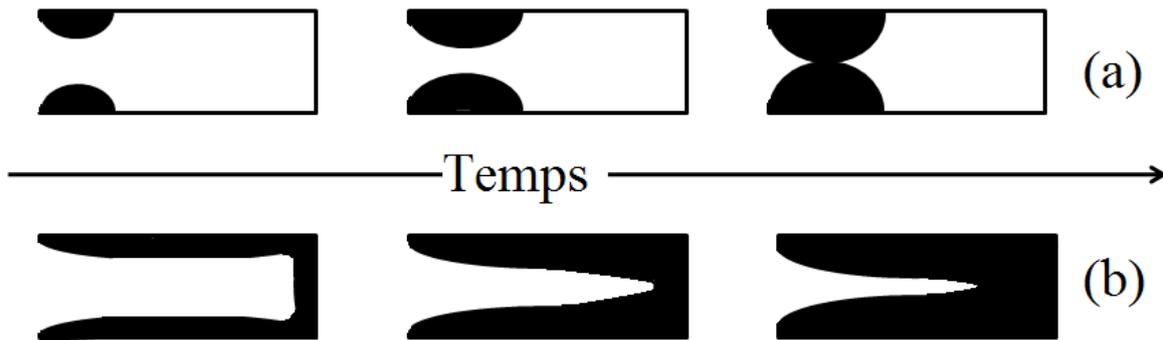


Figure I-1-g : (a) Obstruction des pores en entrée : Vitesse de réaction \gg Vitesse de diffusion, (b) Bonne densification des pores : Vitesse de diffusion \gg Vitesse de réaction.

Il existe différents types de pyrocarbones. Ils sont triés en différentes catégories classées par degré d'anisotropie croissante (cette liste n'est pas exhaustive) :

- le laminaire isotrope (PyC ISO) : orientation aléatoire des plans de graphène
- le laminaire lisse (PyC LL) : des défauts perturbent encore l'organisation des plans de graphène
- le laminaire rugueux (PyC LR) : les plans de graphène sont parfaitement parallèles à la surface des fibres. C'est le pyrocarbone de l'étude.

Certaines propriétés macroscopiques sont présentées au **tableau I-1-4**.

Pyrocarbone	Isotrope	Lisse	Rugueux
Aptitude à la graphitisation	Non	Partiellement	Oui
Densité	1,5-1,8	1,7-1,9	2,0-2,1
Conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	50	500-600	800-900
Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	12	14	35

Tableau I-1-4 : Récapitulatif de certaines propriétés des pyrocarbones [Bour. 1993] [Delh. 2002] [Fouq. 2003]

La microscopie optique en lumière polarisée est un moyen de caractérisation simple permettant de faire la différence entre les pyrocarbones. Lorsque l'on observe un pyrocarbone dans la direction perpendiculaire à l'axe des fibres, et que le polariseur et l'analyseur sont croisés, on observe des croix de Malte. Ces croix n'apparaissent pas dans le cas d'un PyC ISO, elles sont peu contrastées mais ont des contours bien définis dans le cas de PyC LL, et très contrastées mais avec des contours irréguliers pour le PyC LR. C'est d'ailleurs de ces observations que découlent les noms attribués à ces pyrocarbones par Lieberman et Pierson [Lieb. 1974] [Lieb. 1975]. La **figure I-1-h**, donne une illustration de ces différences observées en microscopie optique en lumière polarisée (PLM : Polarized Light Microscopy).

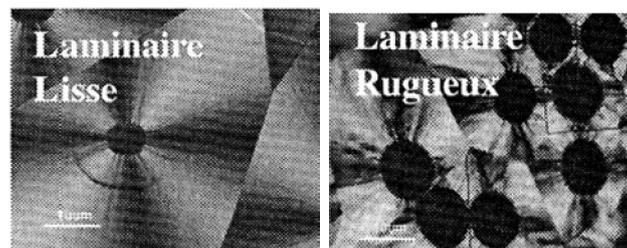


Figure I-1-h : Images des croix de Malte observées sur des pyrocarbones LL et LR.

De plus la mesure de l'angle d'extinction (A_e), obtenu en faisant tourner l'analyseur de façon à ne faire apparaître que deux zones d'extinction, permet aussi de différencier les pyrocarbones (**Figure I-1-i**).

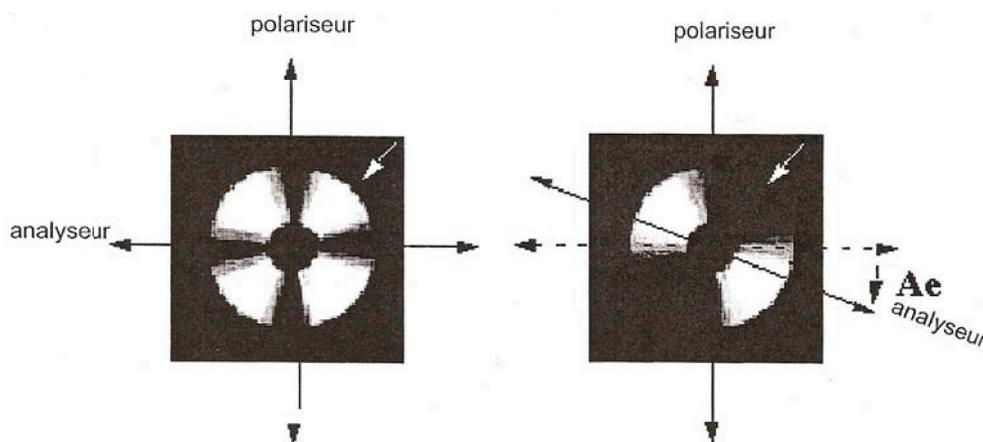


Figure I-1-i : Mesure de l' A_e d'un pyrocarbone [Trou. 1996].

Le **tableau I-1-5** présente quelques types de PyC en fonction de l' A_e :

A_e	PyC
$< 4^\circ$	PyC ISO
$12^\circ < A_e < 18^\circ$	PyC LL
$A_e > 18^\circ$	PyC LR

Tableau I-1-5 : Angles d'extinction des pyrocarbones

Les fibres et la matrice du matériau de l'étude ont été décrites, ce qui permet maintenant de présenter le composite de référence de l'étude.

I-1-2-3. Le composite Carbone/Carbone de l'étude

Comme cela a été précisé précédemment un composite, est constitué d'un renfort, les fibres de carbone ex-PAN, et d'une matrice, le pyrocarbone laminaire rugueux obtenu par I-CVI du gaz naturel. Il existe cependant différents types d'agencement du renfort fibreux. L'agencement qui est ensuite densifié est appelé préforme. L'arrangement des fibres dépend de l'application visée pour le composite final. En effet, de l'application visée dépendent les contraintes d'utilisation du matériau : contraintes mécaniques en traction, en compression, en flexion, en fatigue, contraintes environnementales (atmosphère, température)... Il existe donc des préformes tissées ou aiguilletées. C'est le cas de la préforme à partir de laquelle sont élaborés les composites dont il sera question dans ce mémoire. Pour fabriquer ce type de préforme, les fibres de PAN préoxydé sont tout d'abord alignées de façon à obtenir des nappes unidirectionnelles. Ces nappes sont ensuite superposées avec un angle de 60° entre chacune d'elles. Pour cela la nappe initiale, est maintenue en tension dans la direction X (0°), puis la nappe suivante est placée au dessus (60°) puis pliée en bout de façon à avoir la dernière direction (-60°) (**Figure I-1-j**). Cette opération est répétée jusqu'à obtenir l'épaisseur de préforme voulue. Pour terminer, une partie des fibres est entraînée perpendiculairement aux nappes par aiguilletage et assure la cohésion de la préforme. La direction de ces fibres est alors appelée la direction Z. Ce type de préforme porte le nom de texture Novoltex[®].

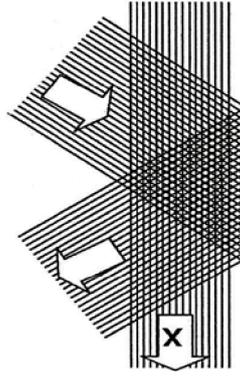


Figure : I-1-i : Fabrication des préformes.

Les fibres sont mises sous forme de texture avant l'étape de carbonisation de manière à ce qu'elles gardent une certaine souplesse et ainsi d'éviter qu'elles ne se rompent ou s'endommagent.

La texture est ensuite infiltrée par voie gazeuse. Comme il en a été question dans la partie précédente, lors de la densification, il y a compétition entre la diffusion et la réaction. Bien que les conditions de dépôt soient optimisées pour favoriser au maximum la diffusion et donc une meilleure densification du matériau, ce procédé très lent, qui dure plusieurs centaines d'heures, nécessite une étape d'écroutage. Ainsi trois stades de densification seront différenciés par la suite :

- le stade de préforme ou I0, la porosité est de l'ordre de 75%,
- le stade I1 où une première couche de PyC a été déposée, la porosité dans le matériau est de l'ordre de 30%,
- et le stade I2, matériau final dans lequel il y a environ 10 à 15% de porosité.

Le schéma suivant résume les principales étapes d'élaboration du matériau

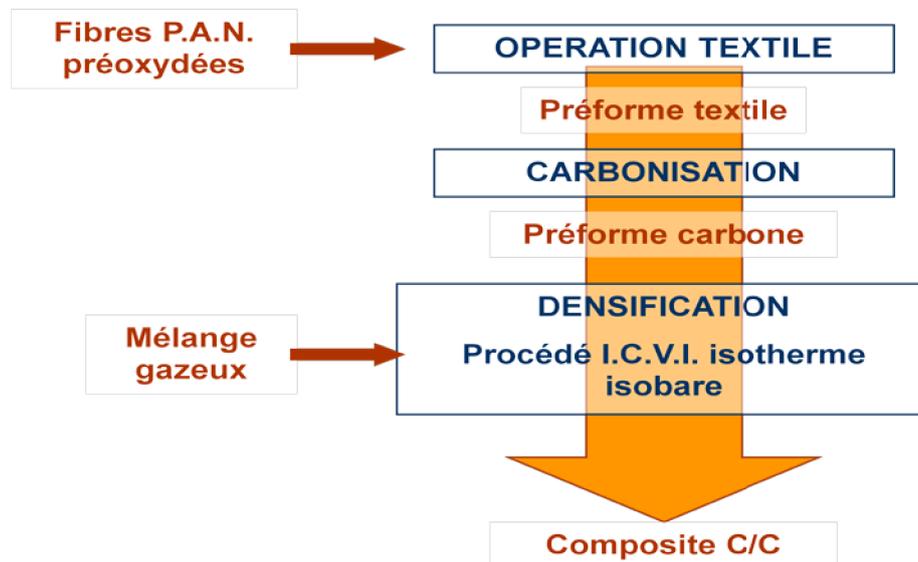


Figure I-1-j : Récapitulatif des étapes d'élaboration du composite [Roll, 2006].

Grâce à leurs constituants les composites C/C possèdent des propriétés thermiques et mécaniques qui en font des matériaux de choix pour une utilisation en tant que matériaux thermostructuraux. Ils conservent leurs propriétés mécaniques jusqu'à des températures pouvant atteindre 3000°C.

Les composites C/C possèdent des propriétés thermiques très proches de celles du graphite, de par une microstructure similaire. Ils présentent en plus de très bonnes propriétés mécaniques qu'ils conservent à haute température [Thom. 1993] [Mauc. 1997]. Certaines de ces propriétés sont comparées à celles de l'acier au **tableau I-1-6** [Thom. 1993].

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

Tableau I-1-6 : Comparaison de certaines propriétés macroscopiques

Au **tableau I-1-6**, il est question de l'indice de résistance au choc thermique (TSRI : Thermal Shock Resistance Index) [Thom. 1993]. Cet indice est défini de la façon suivante :

$$TSRI = \frac{K\sigma^R}{\alpha E}$$

Les composites C/C sont des matériaux réfractaires, car ils présentent un faible coefficient de dilatation thermique pour une forte conductivité thermique. Ce sont ces propriétés alliées aux bonnes propriétés mécaniques qui en font un matériau résistant aux chocs thermiques.

Les propriétés d'un matériau SepCarb[®], matériau proche de celui de l'étude sont présentées au **tableau I-1-7**.

Densité	1,75	
Module élastique (GPa)	20-25	
Résistance (MPa) à	Flexion	70-100
	Traction	45-80
	Compression	100
	Cisaillement	25-30
Coefficient de dilatation thermique (10⁻⁶.°C⁻¹)	-1-2	

Tableau I-1-7 : Propriétés mécaniques du composite C/C SepCarb[®] [Mauc. 1997]

Les propriétés des composites C/C en font aujourd'hui des matériaux de choix pour les domaines très exigeants du spatial et de l'aéronautique malgré leurs prix qui restent élevés et leur grande sensibilité à l'oxydation.

Fitzer et Manocha proposent la répartition suivante (**Figure I-1-k**) de la production mondiale de composites C/C en 1998.

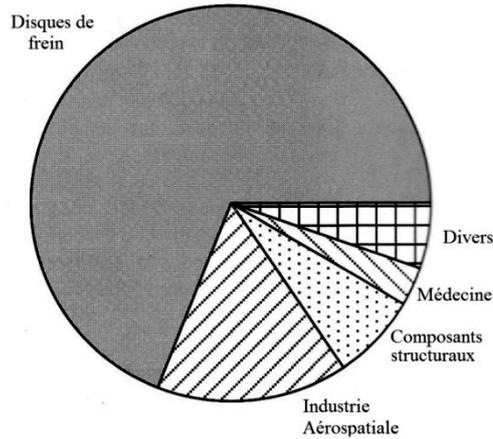


Figure I-1-k : Répartition de la production mondiale de composites C/C [Fitz. 1998]

Les applications des composites C/C sont donc diverses et variées. Une des applications connue est le col des tuyères de fusées. La **figure I-1-l** montre une telle tuyère. Lors d'un tir, le matériau est soumis au passage de gaz se déplaçant à près de 2800 km.h^{-1} et pouvant atteindre près de 3000°C [S.P.S. 2008].

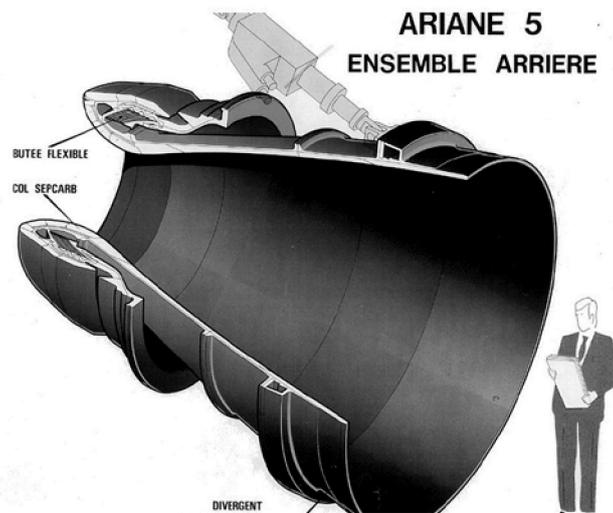


Figure I-1-l : Ensemble arrière de la fusée Ariane 5 [S.P.S. 2008]

La biocompatibilité du carbone laisse aussi imaginer de nouvelles applications dans le domaine de la médecine avec par exemple des prothèses ou des implants. Il est possible de voir sur la **figure I-1-m** des prothèses de tête de hanche en composite C/C.

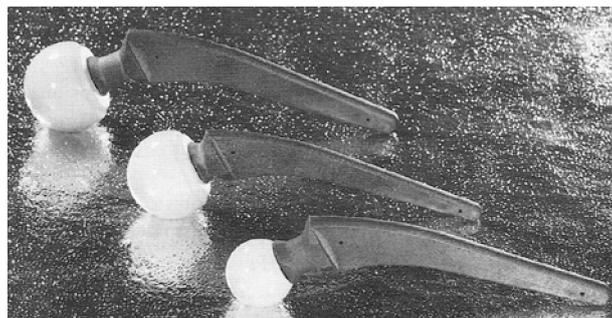


Figure I-1-m : Prothèse en composite C/C [Fitz. 1998]

Cependant l'application, la plus importante, des composites C/C est aujourd'hui le freinage aéronautique. Sur les 1000 tonnes de composites C/C produites chaque année, près de 75% sont destinées au freinage aéronautique. Ce sont les propriétés tribologiques des composites C/C qui en font des matériaux de choix pour le freinage. Ils présentent des taux d'usure faibles pour des coefficients de friction élevés. Le freinage sollicite très fortement le matériau. L'exemple du freinage d'urgence d'un Airbus A340, pesant près de 270 tonnes et lancé à 300 km.h^{-1} , est parlant. Ce type de freinage revient à dissiper un milliard de joules en quelques dizaines de secondes [M-B. 2008]. La température des disques de frein peut alors atteindre des températures supérieures à 2000°C en extrême surface et 1800°C en masse [Fitz. 1998]. La **figure I-1-o** présente deux photographies, la première montre une coupe d'une roue d'avion, ce qui laisse apparaître l'enchaînement des rotors et stators en composite C/C. La seconde photographie image l'échauffement subi par les disques au cours d'un freinage.



Figure I-1-o : Photographies présentant des disques de frein en composite C/C [M-B. 2008]

Un bref descriptif des diverses applications des composites C/C, vient d'être fait. Il est important de noter, que du fait de la baisse continue du prix de production de ces composites, la gamme d'application devrait continuer à croître au cours des prochaines années et des prochaines décennies. Les composites C/C sont déjà les composites thermostrostructuraux les plus produits aujourd'hui. Sur les 1100 tonnes de composites thermostrostructuraux produits annuellement, les composites C/C représentent quelques 1000 tonnes.

I-2. L'interface fibre/matrice dans les composites Carbone/Carbone

Comme cela a déjà été précisé, les composites C/C sont constitués d'un renfort fibreux et d'une matrice. L'interface fibre/matrice a un rôle prépondérant dans les propriétés mécaniques ou de résistance vis-à-vis de l'oxydation du matériau. Cette partie traite donc du rôle de l'interface F/M.

I-2-1. L'impact de l'interface sur les propriétés mécaniques

L'interface est par définition la zone immatérielle entre la fibre et la matrice. Elle sera distinguée de l'interphase qui est un matériau d'épaisseur finie entre la fibre et la matrice.

Les interfaces sont des actrices privilégiées du processus d'endommagement des composites. En effet, les propriétés mécaniques des composites dépendent en grande partie de la capacité des interfaces à dévier des fissures matricielles. En protégeant les fibres, les interfaces contribuent à maintenir l'intégrité du matériau. Cette capacité à dévier les fissures matricielles dépend du mode d'endommagement de l'interface qui est lui-même dépendant de la force de la liaison fibre/matrice. La microstructure de l'interface régit l'adhésion entre la fibre et la matrice. Trois facteurs principaux ont un impact sur la force de la liaison F/M (**Figure I-2-a**) :

- la liaison chimique entre la fibre et la matrice,
- la rugosité de la fibre et donc de l'interface,
- et les contraintes résiduelles, qu'elles soient d'origine thermique ou dues aux sollicitations.

Ces facteurs sont fonction de la nature de la fibre, de la matrice et du mode d'élaboration [Evan. 1991].

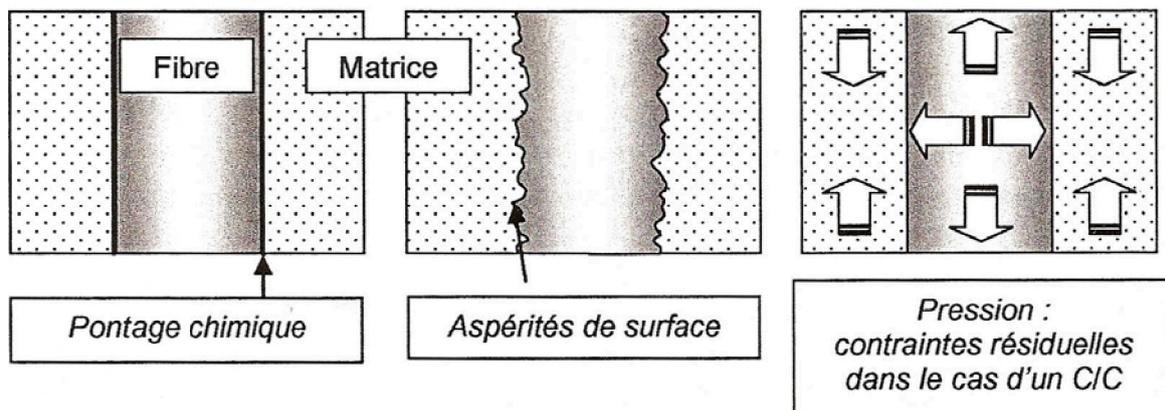


Figure I-2-a : Les facteurs de l'adhérence fibre/matrice [Roll. 2006]

Il est donc possible de différencier deux origines dans la force de la liaison F/M, à savoir l'ancrage chimique et l'ancrage mécanique.

En mécanique, deux composantes permettent de définir la force de la liaison interfaciale : la composante de décohésion et la force de frottement [Budi. 1986] [Evan. 1991].

D'un point de vue mécanique, on distingue classiquement deux étapes sous sollicitation [Hutc. 1990] [Lamo. 1995]. Il y a dans un premier temps décolllement de la fibre de la matrice. Cette phase est appelée phase statique. Comme il en a déjà été question ci-dessus, la force de la liaison interfaciale dépend de l'ancrage chimique mais aussi mécanique. La rupture de la liaison F/M est alors caractérisée par une contrainte de décohesion σ_a , et une énergie de décohesion Γ_a . Une fois la liaison F/M détruite, il reste donc deux surfaces en contact. La seconde phase débute alors. C'est le frottement de la fibre dans la gaine matricielle. C'est la phase dynamique, car il y a mouvement de la fibre par rapport à la matrice. Il est alors question de contrainte de frottement ou de contrainte de cisaillement interfacial τ_c . Il peut y avoir un effet d'abrasion des surfaces en contact [Jero. 1991] [Roub. 2002]. De ce fait, la contrainte de cisaillement interfacial est susceptible de diminuer au cours du mouvement. Ce n'est donc pas une constante et elle a tendance à décroître progressivement.

De nombreux auteurs s'accordent à dire aujourd'hui que l'endommagement de l'interface se propage le long de la fibre [Lamo. 1995].

Il est aisé de comprendre les mécanismes de transfert aux interfaces dans le cas des composites à matrice fragile (déformation à rupture inférieure à celle des fibres) et rigide (module d'élasticité supérieur à celui des fibres). En effet dans le cas de ces matériaux le mode d'endommagement varie en fonction de la force de la liaison fibre/matrice. C'est sur la base de ce qui va être décrit que sera interprété l'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire tout en sachant que la fonction mécanique des composites C/C est limitée par le caractère élastique de la matrice.

Dans ce type de composite, à matrice fragile et rigide, sollicité en traction, l'endommagement se manifeste en premier lieu par la création d'une fissure matricielle. Celle-ci se propage jusqu'à l'interface fibre/matrice. Pour les fibres longitudinales, c'est-à-dire dont la direction est la même que celle de la sollicitation, et donc perpendiculaire à la fissure créée, il y a deux modes d'endommagement possibles : rupture de l'interface F/M ou rupture de la fibre. Dans le cas de la décohesion, le transfert des efforts est repris par le frottement de la fibre dans la gaine matricielle, jusqu'à la rupture de la fibre (Figure I-1-b).

Dans le cas des fibres transverses, qui sont les fibres orientées perpendiculairement à la direction de sollicitation et donc parallèlement à la fissure créée, il n'y a pas de frottement. Lorsque la fissure matricielle atteint une liaison fibre/matrice, il y a décohesion mais pas de frottement. Ces fibres ont donc une influence plus limitée, voir nulle sur le comportement du matériau. En effet, Evans [Evan. 1994] a comparé un composite unidirectionnel (1D) composé de n fibres longitudinales, un composite 2D composé de n/2 fibres longitudinales et de n/2 fibres transverses et un composite unidirectionnel composé de n/2 fibres longitudinales. Il a pu montrer que les contraintes à rupture du composite bidirectionnel, et du composite unidirectionnel composé de n/2 fibres étaient similaires et deux fois inférieures au composite unidirectionnel composé de n fibres.

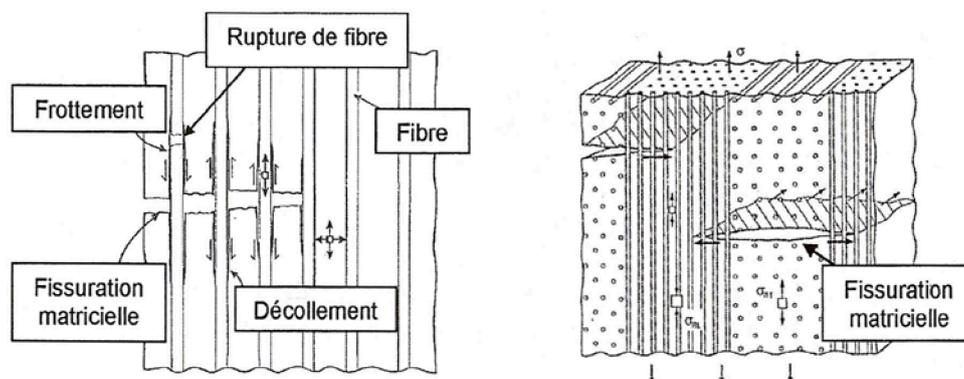


Figure I-1-b : Mode d'endommagement de composites [Evan. 1994]
(A gauche) Unidirectionnel, (A droite) 2D

Certains auteurs ont classé les matériaux en fonction de la force de la liaison fibre/matrice [Droi. 1995], [Droi. 1996] et [Nguy. 1996] :

- Liaison F/M faible : classe I :

Dans le cas d'une liaison fibre/matrice faible, lors de la propagation d'une fissure matricielle il y a endommagement de l'interface. Celle-ci présentant une liaison faible, la déliaison et le glissement demandent peu d'énergie. On est donc dans le cas d'une déviation de fissure à l'interface, les fibres ne sont donc pas atteintes. Il y a très peu, voire pas de transfert des efforts de la matrice aux fibres. De ce fait l'endommagement du matériau se manifeste par une multiplication des fissures matricielles et une augmentation de la décohésion F/M. Lorsque cette décohésion est totale seules les fibres supportent la charge et donc la rupture du composite est gouvernée par celle des fibres.

L'allure de la courbe contrainte-déformation de cette classe de matériau est typique, elle présente une courbe à la fin du domaine élastique linéaire. Cette courbure est la manifestation de l'apparition de la première fissure matricielle. Une fois que la totalité de la charge est supportée par les fibres, lorsque la décohésion est complète, la courbe présente une inflexion.

Ces matériaux sont dits tenaces et leur endommagement est géré par un mécanisme de décohésion/frottement.

- Liaison F/M modérée : classe II :

Dans le cas des matériaux de classe II, le glissement de la fibre dans la gaine matricielle est limité à une certaine longueur. Au-delà la propagation de la décohésion est plus coûteuse en énergie que la rupture de la fibre. Cette dernière a donc lieu et il y a alors rechargement de la matrice. Les fibres ne sont donc jamais totalement déliées de leur matrice, et de ce fait la charge est en permanence supportée par les fibres et la matrice.

Etant donné qu'il n'y a pas de décohésion totale fibre/matrice, il n'y a pas d'inflexion sur la courbe contrainte-déformation. Cette classe de matériau présente une déformation à rupture équivalente au matériau de classe I mais une contrainte à rupture légèrement supérieure.

Dans ce cas, c'est donc la multifissuration matricielle qui assure la ténacité du matériau. Ce dernier conserve alors la résistance des fibres mais aussi la rigidité de la matrice.

- Liaison F/M forte : classe III :

Lorsque la liaison fibre/matrice est forte, la décohésion demande plus d'énergie que la rupture. Il y a donc rupture de la fibre dans le cas d'une propagation d'une fissure matricielle à une interface. Ce mécanisme entraîne la ruine du composite. Le matériau présente donc le comportement fragile de sa matrice. Ceci se traduit sur la courbe contrainte déformation par une rupture du composite dès la fin du domaine linéaire élastique.

Les figures I-2-c et I-2-d [Roll. 2007] illustrent ce qui a été décrit dans les paragraphes précédents.

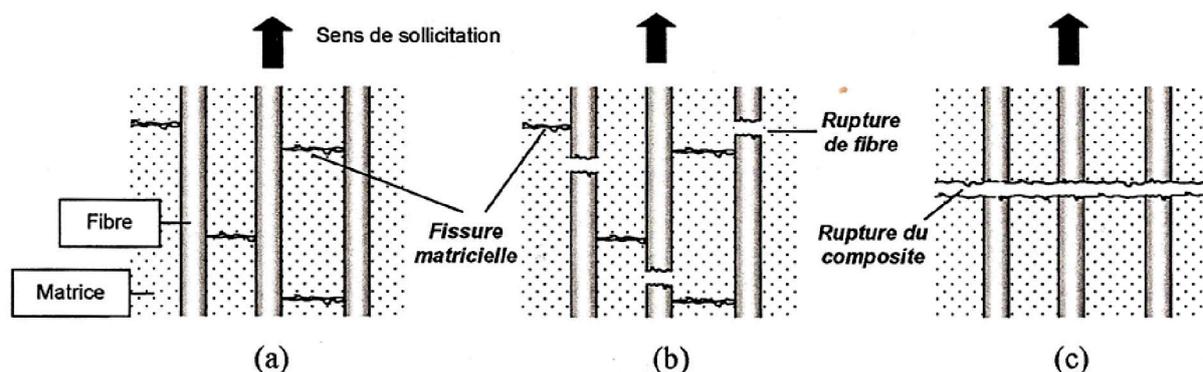


Figure I-2-c : Mécanisme d'endommagement en fonction de la classe du matériau (a : Classe I, b : Classe II, c : Classe III)

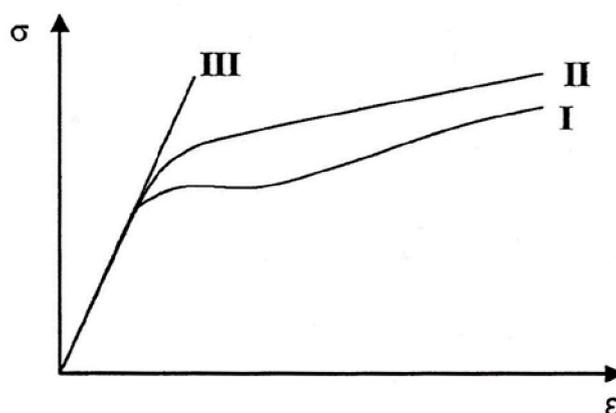


Figure I-2-d : Courbes Contrainte = f(Déformation) (I, II, III = classe du matériau)

- Les composites C/C

Les conditions d'élaboration ainsi que l'état de surface initial des fibres peuvent jouer sur la force de la liaison fibre/matrice. En effet la rugosité et la réactivité des fibres ont un impact direct sur la force de la liaison. De ce fait pour une même gamme de composites C/C (même matrice, même fibres) il est possible d'avoir des comportements mécaniques différents.

Le mode d'élaboration a un impact sur les contraintes thermiques résiduelles. Le dépôt de PyC étant fait par CVI, dans la présente étude, il est effectué entre 950°C et 1100°C. Le matériau redescend ensuite à température ambiante. Or, comme il est possible de le voir au **tableau I-2-1**, les fibres et la matrice n'ont pas les mêmes coefficients de dilatation thermique. Ces coefficients varient en fonction de l'orientation des plans de graphène.

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

Tableau I-2-1 : Propriétés thermiques et élastiques des constituants du matériau SepCarb® [Tall. 1996]

Contrairement à une élaboration par voie liquide, la CVI peut permettre d'obtenir des liaisons fibre/matrice fortes [Sava. 1993].

Le fait qu'il y ait une liaison forte entre fibre et matrice dans le cas d'un dépôt réalisé par CVI conduit lors du refroidissement à la création de contraintes au sein du matériau liées aux valeurs différentes des propriétés des fibres et de la matrice de carbone (**Tableau I-2-1**). Ces contraintes sont appelées les contraintes thermiques résiduelles (TRS : Thermal Residual Stress). Ces TRS créent une modification des pressions locales au sein du matériau, ainsi qu'un endommagement initial. En effet ces contraintes peuvent être à l'origine de la rupture de la liaison chimique et aussi d'un début de frottement. [Sava. 1993]. En ce qui concerne les pressions locales, Tallaron [Tall. 1996] a créé un modèle qui montre que les fibres sont en traction à la fois dans l'axe longitudinal et radialement. Par contre la matrice serait elle en compression longitudinalement, mais elle ne serait pas sollicitée radialement. Bien que ce soit en désaccord avec les chiffres du **tableau I-2-1**, Tallaron explique ceci par le fait que le retrait de la matrice est compensé par le fort pouvoir élastique de la fibre dans cette direction. Cependant des auteurs ont bien apporté la preuve que ce contact pouvait être diminué au cours de la descente en température [Labr. 1998]. De plus certains auteurs ont montré qu'un composite C/C sollicité à sa température d'élaboration présente une contrainte à rupture plus élevée et une déformation à rupture plus faible que pour le même matériau sollicité à température ambiante. Ceci démontre donc que la dilatation matricielle améliore la force de la liaison F/M qui avait été réduite lors du refroidissement [Tall. 1996] [Mauc. 1997] et [Lema. 2001]. Ceci porte le nom de frettage et peut être illustré de la façon suivante [Lema. 2001] :

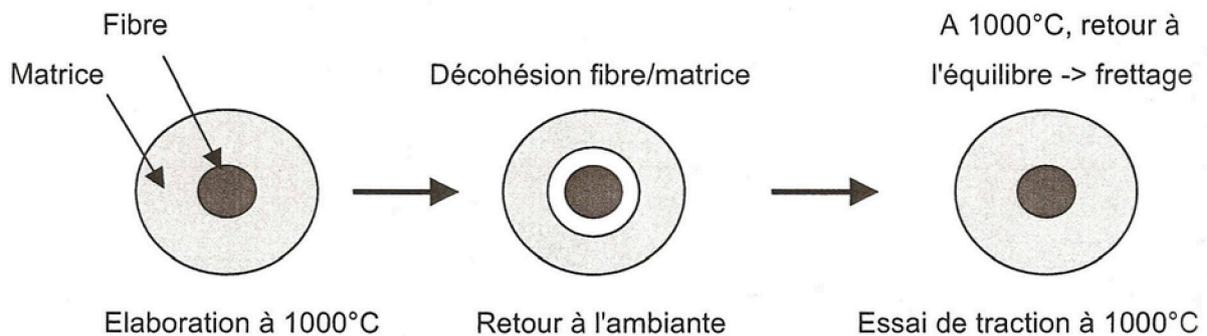


Figure I-2-e : Illustration du phénomène de frettage.

Par contre si le composite C/C subit une étape de graphitisation ce phénomène n'est plus respecté, on se trouve alors dans la situation suivante :

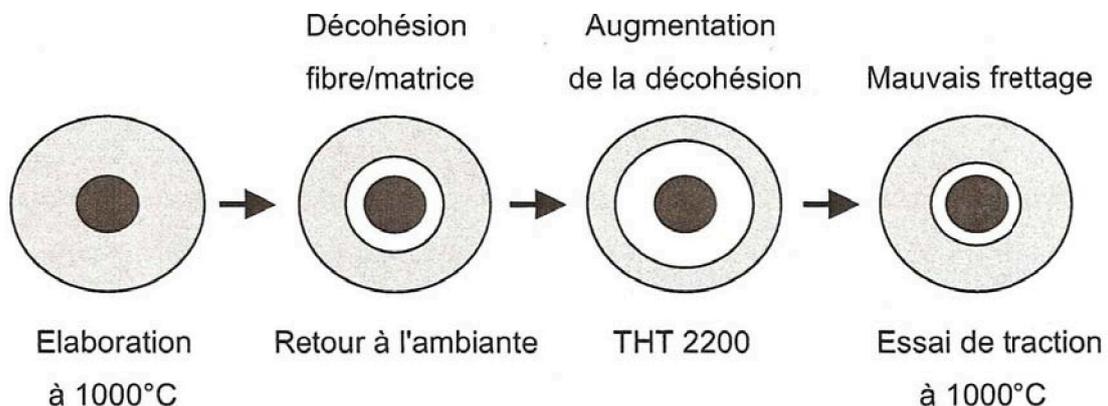


Figure I-2-f : Illustration du phénomène de frettage dans le cas d'un composite C/C graphité.

Pour un même type de fibre et pour une même matrice, deux facteurs peuvent avoir un impact sur la force de l'interface. L'impact des conditions d'élaboration vient d'être décrit, l'influence de la réactivité des fibres va donc maintenant être abordée.

Il semble que l'influence de la réactivité de surface des fibres n'ait été vérifiée que dans le cas de composites élaborés par voie liquide. L'augmentation de la force de la liaison chimique entre la fibre et la matrice serait directement liée à l'augmentation du nombre de sites actifs [Baud. 2004].

La fibre étant plus rigide que la matrice et la matrice plus fragile que la fibre, les composites C/C s'inscrivent dans les composites inverses. La matrice participe donc peu à la ténacité du matériau et donc l'interface semble avoir un rôle limité en mécanique. Mais certains auteurs tels que Savage [Sava. 1993] ont montré que dans le cas d'une liaison fibre/matrice forte, le composite a un comportement fragile.

L'endommagement initial des composites C/C se manifeste par des décohésions F/M ainsi que par des fissurations matricielles concentriques autour des fibres. Ces fissurations sont dues au fait que les liaisons entre les plans graphitiques sont faibles. Ces endommagements permettent la relaxation d'une partie des contraintes d'origine thermique [Siro. 1996]. Il peut y avoir aussi des fissurations matricielles (Figure I-2-g) [Siro. 1998].

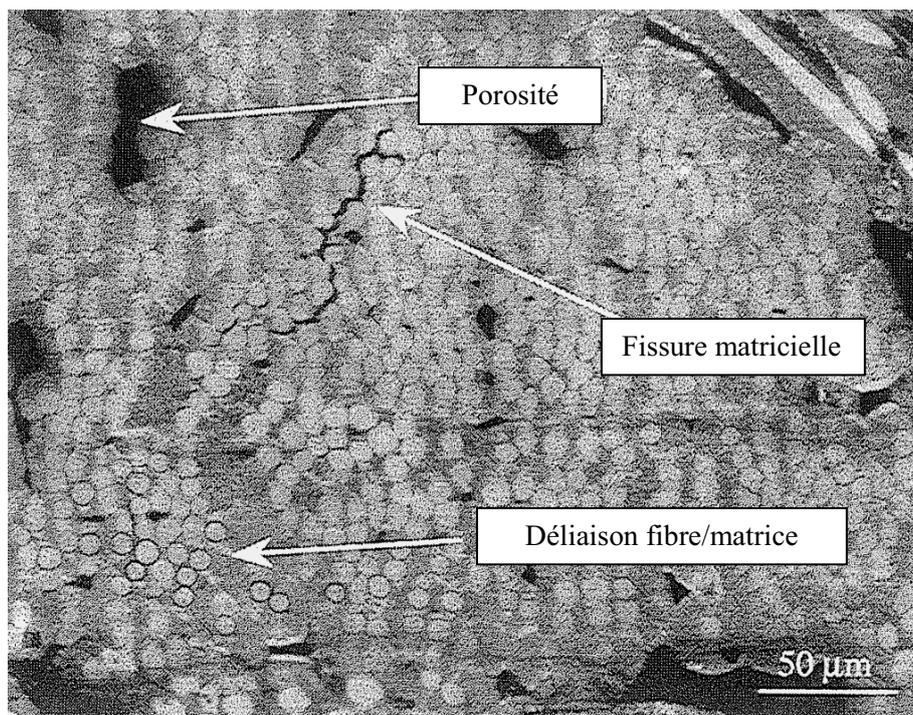


Figure I-2-g : Endommagement initial d'un composite C/C. [Siro. 1996]

Alors que le comportement mécanique en traction est du type élastique dans le cas de composites C/C unidirectionnels [Lamo. 2005], le comportement mécanique des composites stratifiés aiguilletés est élastique endommageable (Figure I-2-h) [Tall. 1996]. L'endommagement d'un composite multidirectionnel est imposé par la structure du renfort. Cet endommagement a lieu selon trois étapes distinctes. A chacune de ces étapes correspond un mode d'endommagement qui débute pour un seuil de déformation donné. Le passage d'un mode de déformation à l'autre ne se fait que si le précédent est terminé.

Dans le cas des composites C/C, le premier mode d'endommagement apparaît au sein des fils (ou des strates) : mode a. S'en suit, l'apparition de fissures dans les zones interfils (ou interstrates) : mode b. L'endommagement se termine par l'apparition de nouvelles fissures matricielles : mode c (**Figure I-2-i**) [Siro. 1996] [Tall. 1996]. Il est important de préciser que tous les endommagements, et ce quel que soit le mode, conduisent à des déliasions fibre/matrice (**Figure I-2-j**).

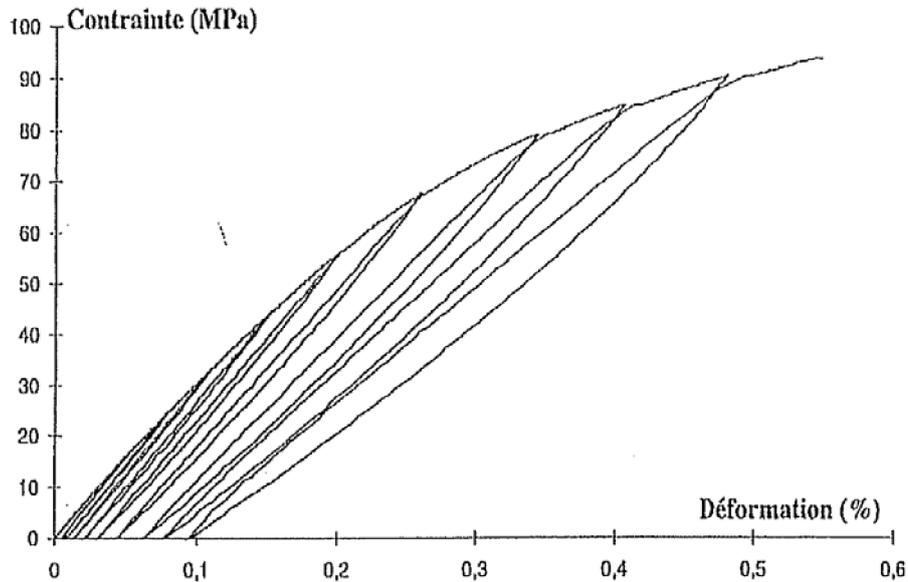


Figure I-2-h : Comportement mécanique d'un composite C/C 2,5 D [Tall. 1996]

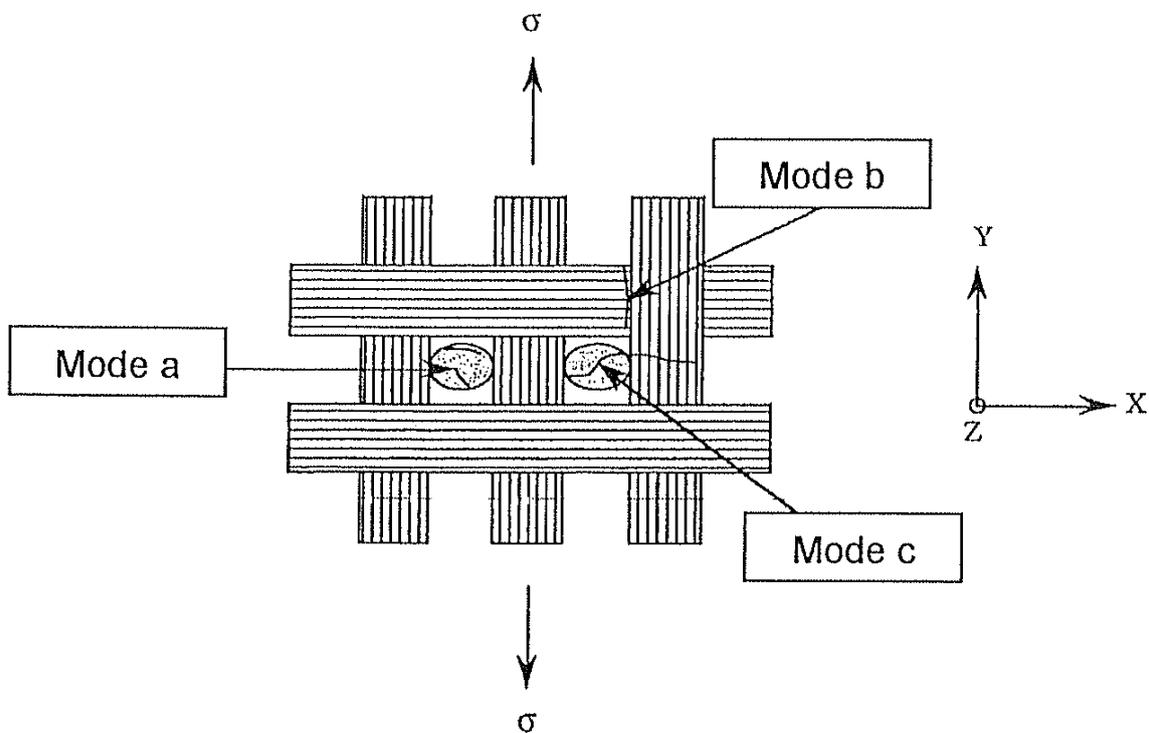


Figure I-2-i : Les différents modes d'endommagement [Siro. 1998]

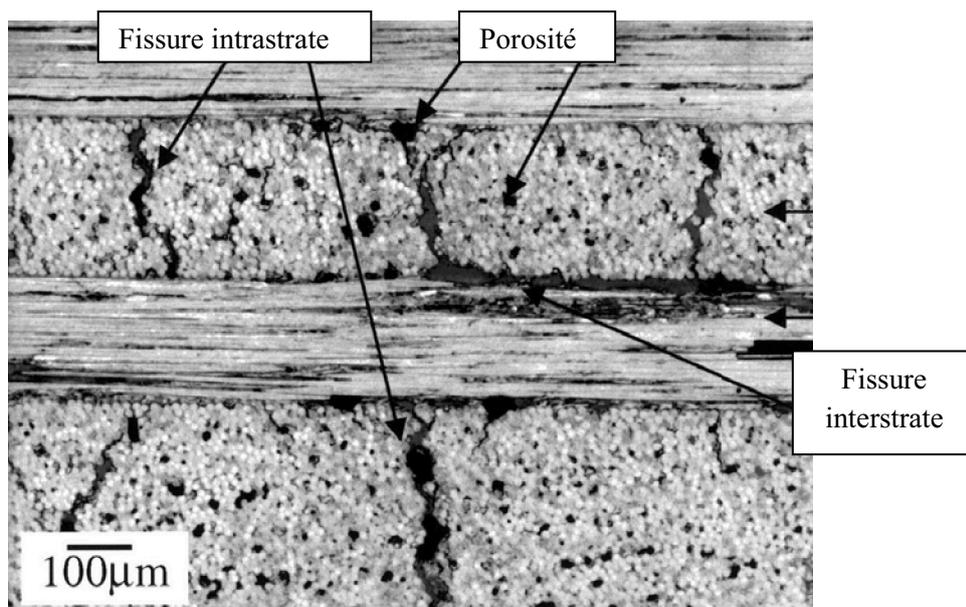
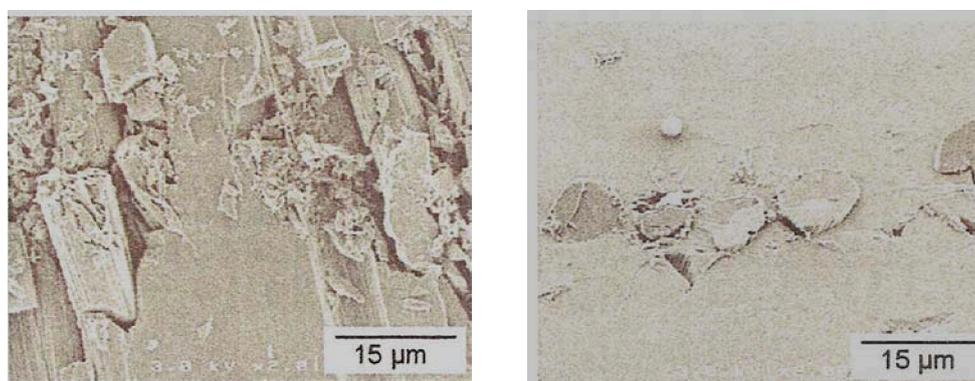


Figure I-2-j : Micrographie d'un composite C/C 2D [Chol. 2001]

L'application des composites C/C en tant que freins d'avion induit une autre sollicitation mécanique qui est le frottement. Des travaux antérieurs ont montré que l'interface fibre/matrice peut avoir un impact sur le comportement de ces matériaux en tribologie et en particulier sur l'usure de ceux-ci. Des essais de nanoindentation ont mis en évidence que l'interface F/M présente la plus faible résistance à l'endommagement, suivent les fibres puis la matrice [Joua. 2003], [Joua. 2004] et [Joua. 2005]. Le scénario d'enlèvement de matière proposé est alors le suivant : dans un premier temps les interfaces F/M se dégradent, ensuite les fibres se fissurent et cassent puis dans un dernier temps la matrice s'endommage. Des essais de nanorayure ont aussi été réalisés [Joua. 2003]. Le comportement du matériau dépend alors de l'orientation des fibres par rapport à la sollicitation. Si les fibres sont parallèles à la surface, lors du passage de la pointe diamantée, les fibres se déchaussent puis sont détruites. A l'issue de ce test il est alors observé un large sillon et de nombreux débris. Dans le cas où les fibres sont perpendiculaires à la surface, elles s'endommagent peu mais débouchent alors à la surface. Ce phénomène résulte de la décohérence interfaciale provoquée par le passage de la pointe suivie de la relaxation des contraintes thermiques résiduelles dont il a déjà été question précédemment (**Figure I-2-k**). Jouannigot a donc conclu que la force de l'interface fibre/matrice est un facteur important dans l'endommagement des fibres au cours d'une sollicitation de frottement.



(a) Fibres parallèles à la surface (b) Fibres perpendiculaires à la surface
Figure I-2-k : Surface d'un composite C/C après nanorayure [Joua. 2003]

L'impact de la liaison F/M sur les propriétés mécaniques des composites C/C ayant été décrit, la prochaine partie va s'intéresser à décrire l'impact de cette liaison sur les phénomènes d'oxydation.

I-2-2. L'impact de l'interface fibre/matrice sur l'oxydation

De par leur nature chimique, les composites C/C sont sensibles à l'oxydation dès 400°C. En effet, c'est à partir de cette température que la gazéification du carbone débute puis augmente exponentiellement [Sava. 1993]. Certains auteurs tels que Savage ont donc étudié l'effet de la température sur l'oxydation des composites C/C. La **figure I-2-l** illustre ce type d'étude, avec le suivi de la perte de masse (en %) en fonction du temps, durant l'oxydation sous air de composites C/C en faisant varier la température. D'autres auteurs ont davantage étudié l'impact de la nature et de la structure des carbones en présence sur l'oxydation du composite [Jone. 1986], [Laha. 1990] et [Cord. 1992].

Cependant ces études n'illustrent pas particulièrement l'impact de la force de l'interface fibre/matrice sur la résistance du composite à l'oxydation. En effet, au sein d'un composite C/C l'oxydation se situe préférentiellement dans les zones de faible cohésion : c'est-à-dire aux interfaces F/M et en limites des cellules de Voronoï ((**Figure I-2-m**) [Duvi. 1997] et [Labr. 1998]), où les gaz oxydants pénètrent relativement facilement.

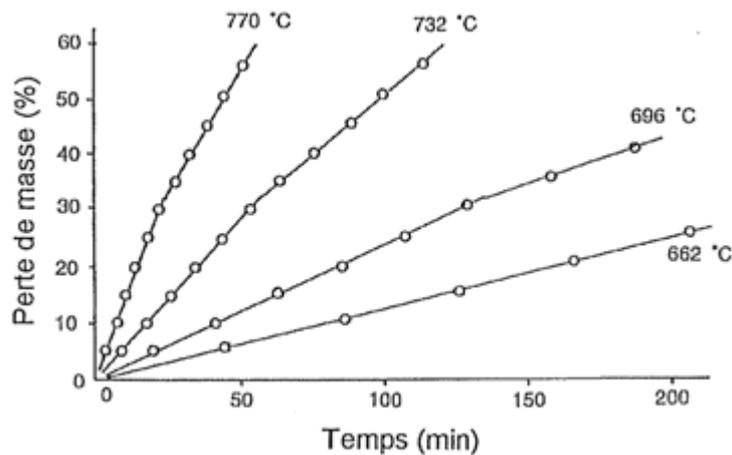


Figure I-2-l : Suivi de l'oxydation d'un composite C/C dans l'air en fonction de la température [Sava. 1993]

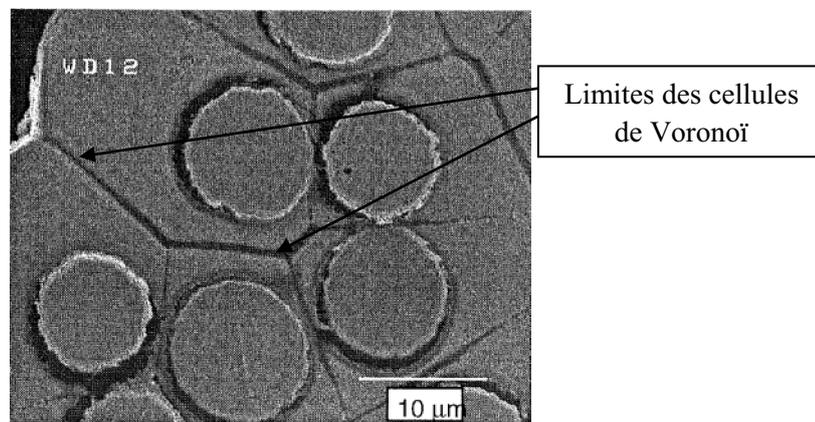


Figure I-2-m : Composite C/C oxydé sous air sec à 600°C (perte de masse 3%) [Labr. 1998]

Les cinétiques d'oxydation des composites C/C dépendent de plusieurs facteurs :

- l'élément du composite attaqué : fibre ou matrice
- le degré d'organisation du carbone : Labruquère a montré que dans le sens longitudinal, la vitesse de consommation de la matrice est supérieure ou égale à celle de la fibre (**Figure I-2-n**)
- la température.

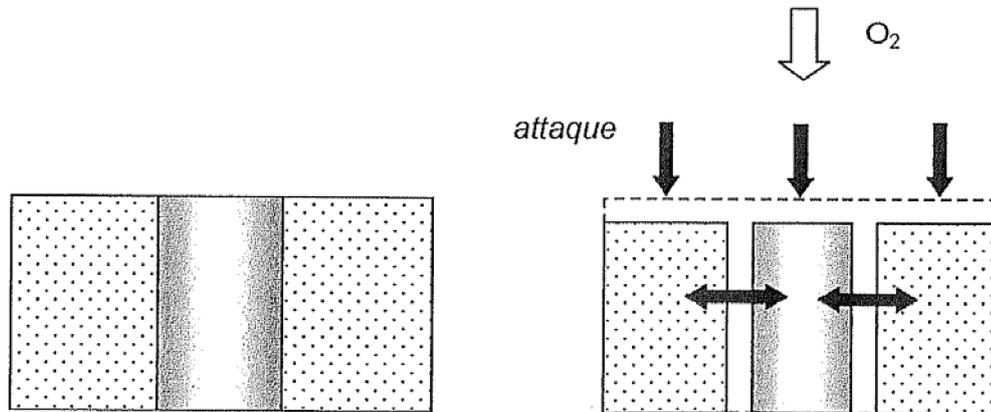


Figure I-2-n : Oxydation d'un composite C/C [Labr. 1998]

L'impact de la température a été étudié par Labruquère. A 600°C, l'attaque du composite est uniforme, que ce soit en surface ou à cœur du matériau, tandis qu'à 800°C, l'oxydation a surtout lieu en surface et les fibres prennent alors une forme particulière appelée « pointe de crayon » (**Figure I-2-o**).

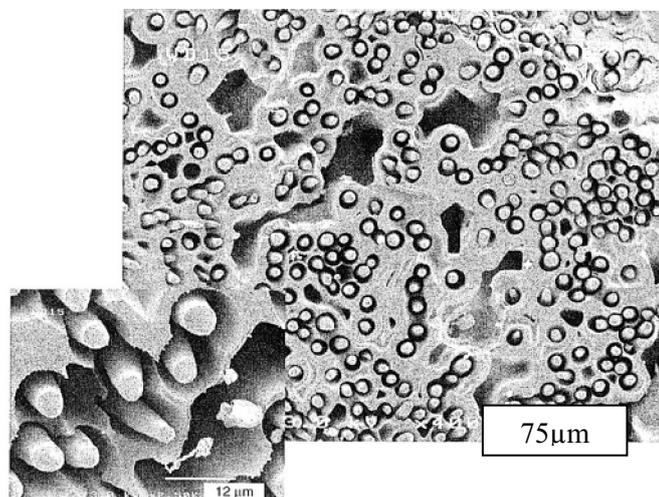


Figure I-2-o : Surface d'un composite C/C oxydé à 800°C sur air sec [Labr. 1998].

Ces résultats permettent de dire que l'oxydation des composites C/C ne se résume pas à une perte de masse. L'attaque de l'interface fibre/matrice se manifeste par une modification de la microstructure de l'interface et donc un affaiblissement du contact entre la fibre et la matrice. En effet si l'oxydation a lieu à des températures inférieures à 600°C et durant des temps suffisamment longs, les modifications des interfaces peuvent être homogènes à tout le composite et donc engendrer un changement de comportement mécanique du matériau.

Il se présente alors deux cas de figure :

- la liaison interfaciale initiale est faible : alors ce phénomène d'oxydation est néfaste [Duvi. 1997].
- la liaison interfaciale initiale est forte : alors ce phénomène peut être bénéfique. Si l'affaiblissement de cette liaison est modéré, il est alors possible de passer d'un matériau présentant une rupture fragile à un matériau présentant un comportement tenace. Ceci a pu être montré sur des composites C/C ayant pour matrice un carbone ex-brai [Ahea. 1996].

Le paragraphe précédant illustre donc le fait que l'oxydation des composites C/C, en modifiant l'interface fibre/matrice modifie les propriétés mécaniques. Mais ce constat est aussi vrai dans l'autre sens. En effet la force de la liaison fibre/matrice impacte directement sur la résistance du matériau à l'oxydation. La perte de masse est réduite lorsque la liaison fibre/matrice est forte [Fitz. 1988] (Figure I-2-p).

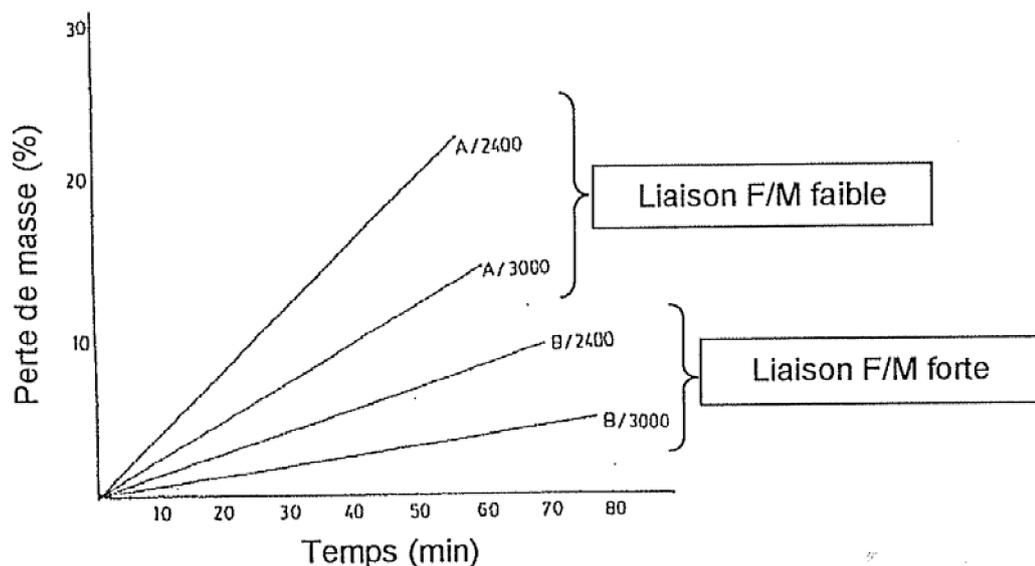


Figure I-2-p : Oxydation de composites C/C en fonction de la force de la liaison fibre/matrice et de la température de graphitisation [Fitz. 1998].

Il est donc important de maîtriser la force de la liaison fibre/matrice afin de contrôler les propriétés mécaniques des matériaux mais aussi d'en améliorer la tenue à l'oxydation. Le paragraphe suivant s'intéresse donc aux divers procédés envisagés afin de contrôler l'état de surface des fibres et donc la force de la liaison F/M.

I-2-3. Modification de l'interface fibre/matrice

Dans cette partie seront décrits les procédés permettant de modifier l'interface fibre/matrice avant densification. En effet, au vu de ce qui a été présenté précédemment il est possible de modifier cette interface après densification que ce soit par un traitement d'oxydation ou de graphitisation. Cependant, l'oxydation doit être parfaitement contrôlée afin de modifier les propriétés du matériau dans la globalité de son volume et la graphitisation ne modifie pas seulement l'interface mais aussi les propriétés de la matrice. Par contre, les traitements réalisés avant la densification, modifient seulement les propriétés des fibres et à terme les propriétés interfaciales.

Il existe plusieurs types de traitements destinés à modifier l'état de surface des fibres de carbone. Ces traitements ont été dans un premier temps destinés à modifier l'état de surface des fibres de carbones dans le cas de matériaux densifiés par voie liquide que ce soit les matériaux à matrice polymère ou les matériaux C/C densifiés par pyrolyse de résines phénoliques. L'adhésion d'une matrice polymère est gouvernée par les fonctions de surface présentes sur les sites actifs. Mais ces derniers étant en quantité insuffisante, la liaison fibre/matrice est généralement relativement faible.

Trois types de traitements de surface oxydants existent [Walk. 1993] :

Les traitements par voie gazeuse peuvent être de natures différentes. Les fibres peuvent être exposées à des mélanges gazeux oxydants dans des conditions maîtrisées (température, débits) afin de réaliser des oxydations « ménagées ». Les fibres peuvent aussi être traitées par des plasmas réactifs.

Des traitements par voie liquide ont aussi été étudiés. Les fibres sont plongées dans des solutions telles que des acides forts (acide nitrique, acide sulfurique..) ou des solutions contenant des espèces oxydantes (permanganate, carbonate de sodium, hydroxyde de sodium...). Ces traitements peuvent être fait à chaud via des montages à reflux.

Le dernier type de traitement est l'activation électrochimique. Les fibres (ou préformes) jouent alors le rôle d'anode, une électrode en graphite joue le rôle de cathode et l'électrolyte est alors un sel, un acide ou une base.

Ces traitements oxydants agissent donc sur la composition de la surface des fibres, mais aussi sur leur morphologie. Dans un premier temps, les débris, peu adhérents, sont éliminés. Ensuite des réactions d'oxydation conduisent à la formation de complexes oxygénés. La réactivité de surface des fibres peut être alors accrue. Par exemple, dans le cas de composites à matrice phénolique, l'efficacité du renfort est directement liée à la quantité de groupements phénoliques [Fitz. 1980]. Pamula a montré qu'un traitement par voie liquide est adapté afin de diminuer l'hydrophobie de fibres ex-PAN [Pamu. 2005]. Dans un dernier temps, la rugosité de surface des fibres peut être augmentée par consommation du carbone [Zhad. 1998] et [Jiqi. 2002].

Dans le cadre de cette étude, les matériaux sont densifiés par CVI à une température de 950°C, la plupart des fonctions de surface sont alors éliminées. Seuls les traitements visant à augmenter le nombre de carbones de bord de plan en attaquant les carbones de milieu de plan seront détaillés dans la suite de cette partie. L'intérêt d'augmenter le nombre de carbones de bord de plan est d'accroître la force de la liaison fibre/matrice. En effet, les atomes de bord de plan sont des sites d'adsorption privilégiés pour le carbone issu de la densification par CVI [Delh. 2002] et [Gour. 2001]. Il semble que le processus de nucléation s'amplifie avec le nombre de sites actifs, et donc le nombre de liaisons chimiques augmenterait.

De plus en favorisant une croissance orientée du pyrocarbone, les sites actifs permettraient une continuité des plans de carbone entre la fibre et la matrice et donc dans le même temps de renforcer l'interface F/M [Labr. 1998].

- Les oxydations « ménagées » :

- Sous air sec :

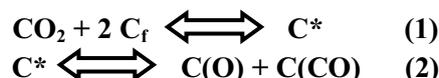
Les oxydations sous air sec permettent de créer différentes fonctions de surfaces telles que les fonctions acide carboxylique, anhydride carboxylique, hydroxyle phénolique, semiquinone, carbonyle, lactone, éther et pyrone [Duv. 1997]. Cependant les températures de désorption de ces fonctions sont inférieures à la température de densification du matériau [Ziel. 1996]. De plus une poursuite de l'oxydation sous air sec jusqu'à l'obtention d'une rugosité de surface conduit à une diminution importante des propriétés mécaniques des fibres [Boul. 2008].

L'oxydation du carbone par l'oxygène a lieu préférentiellement sur les atomes de carbone de bord de plan. De ce fait, il n'y a pas création de nouveau site actif.

- Sous mélange O₂/CO₂ :

La littérature fait état d'une possible inhibition de l'attaque des sites actifs par le dioxyde de carbone qui conduirait à une attaque des carbones de milieu de plan par l'oxygène, et donc, à la création de nouveaux carbones de bord de plan [Mars. 1989].

Un mécanisme proposé est le suivant : [Mars. 1989]



C_f : site actif vacant

C(O) : site actif occupé par un atome d'oxygène adsorbé

C(CO) : site actif occupé par une molécule de monoxyde de carbone adsorbé

Une structure possible pour C* est présentée ci-dessous :

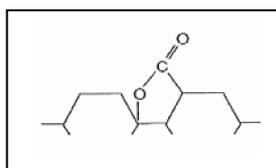


Figure I-2-r : Structure possible de C* : lactone [Mars. 1989]

Ce mécanisme de création de nouveaux carbones de bord de plan par inhibition du CO₂ a été observé par Rollin [Roll. 2006]. En effet, des traitements thermiques réalisés sur des fibres de carbone ex-PAN dans une atmosphère confinée en CO₂ ont conduit à un matériau présentant une interface fibre/matrice forte.

- Sous mélange O₂/H₂O :

Au même titre que le dioxyde de carbone, l'eau inhiberait l'oxydation des sites actifs par le dioxygène par occupation de ceux-ci. Il résulterait de cette action inhibitrice une attaque des carbones de milieu de plan par le dioxygène et donc une augmentation du nombre de sites actifs.

Marsh propose le mécanisme suivant :



$C(H_2)$: site actif occupé par une molécule d'hydrogène adsorbée.

Des travaux de Rebillat [Rebi. 2005] confirment le fait que H_2O inhibe l'oxydation du carbone par l'oxygène. En effet comme il est possible de le voir sur la **figure I-2-s**, la variation de masse pour un temps donné est bien plus faible en présence d' H_2O . De plus, les photographies prises en microscopie électronique à balayage (SEM : Scanning Electron Microscopy) présentées à la **figure I-2-t** montrent que l'attaque est différente lorsque l'atmosphère varie. Ces constats tendent à confirmer le fait qu'en présence d'une atmosphère $N_2/O_2/H_2O$ il est possible de créer de nouveaux carbones de bord de plan.

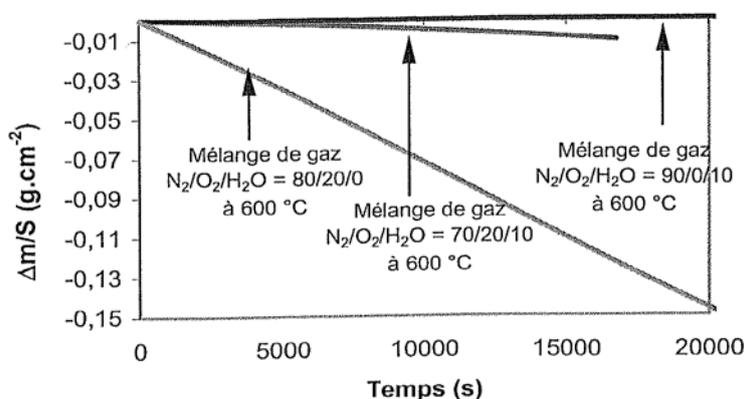


Figure I-2-s : Courbe de variation de masse des fibres ex-PAN en fonction du temps sous différentes atmosphères oxydantes à 600°C [Rebi. 2005]

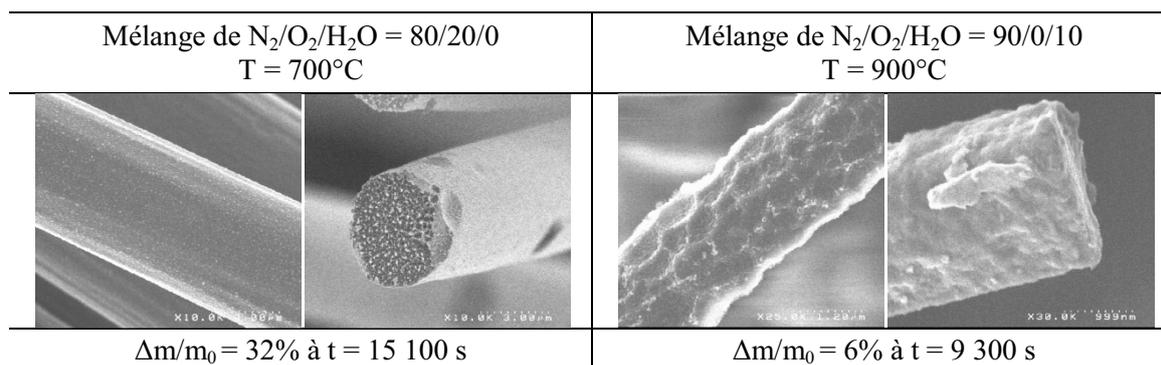


Figure I-2-t : Photographies de microscopie électronique à balayage de fibre ex-PAN sous différentes atmosphères et à haute température [Rebi. 2005]

Par ailleurs l'inhibition de l'oxydation des carbones de bord de plan par l'eau permet un contrôle aisé des pressions partielles (H_2O , O_2 , N_2 et mélanges) et un gain de sécurité. De plus, elle permet de moduler le nombre de sites actifs par variation de la température. En effet, en augmentant la température il est alors possible d'oxyder des sites inhibés à basse température.

- Les traitements par plasma réactif :

De nombreux auteurs se sont penchés sur les traitements de surface des fibres de carbone, par plasma réactif. De façon générale, ces études sont menées de manière systématique, sur différents types de fibres (ex-brai, ex-PAN ...), avec divers gaz (H_2O , CO_2 , O_2 , O_3 , Ar...) en faisant varier divers paramètres tels que la durée du traitement ou encore la puissance du plasma. Cependant la plupart des auteurs cherchent à modifier le type de fonctions de surface afin d'accroître la force de la liaison fibre/matrice dans le cas de composites à matrice organique.

Nakahara fait état d'une attaque équiprobable des carbones de bord de plan et des carbones de milieu de plan par un traitement par plasma à base d'oxygène sur un graphite pyrolytique [Naka. 1995]. L'oxydation se ferait en deux temps. Dans un premier temps il y aurait fonctionnalisation de la surface puis, la désorption de CO et de CO_2 conduirait à une abrasion de la surface. D'après cet auteur le début de l'abrasion débute lorsque le maximum de la contrainte de cisaillement du matériau (matrice polymère) est atteint (Figure I-2-u). Cette chute de la contrainte serait due à l'altération de la structure graphitique en surface.

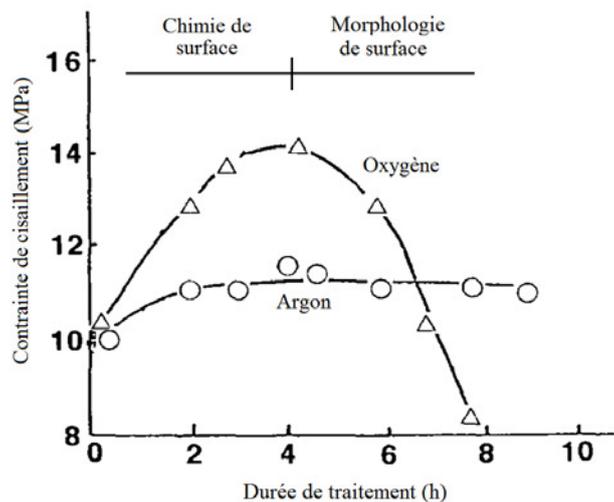


Figure I-2-u : Contrainte de cisaillement du composite en fonction de la durée du traitement [Naka. 1995]

Dans une étude similaire Paredes montre par microscopie à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscopy) et spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) qu'un plasma d' O_2 permet d'introduire un certain désordre dans l'organisation des atomes de carbone en surface des fibres traitées (fibres ex-brai à très haut module). Le mécanisme avancé pour l'abrasion est le même que celui proposé par Nakahara : chimisorption de l'oxygène, fonctionnalisation, puis désorption sous forme de CO et CO_2 [Pare. 2003].

Une dernière étude propose un modèle de l'abrasion provoquée par un plasma d'oxygène sur des fibres ex-brai. Une augmentation de la surface active d'un facteur 7 (mesurée par ASA) pour une augmentation de la surface physique de 23% (mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) au Krypton) a été constatée lors d'un tel traitement [Fuku. 1999]. De plus, grâce à une caractérisation de surface des fibres par spectrométrie Raman, un degré d'organisation moindre du carbone de surface, par rapport à la fibre non traitée, a pu être mis en évidence pour des traitements par des plasmas d'oxygène et d'argon. En effet la bande D (1360 cm^{-1}) est plus large pour les fibres traitées que pour la référence. Un modèle de l'attaque de la surface des fibres par ces traitements plasma est proposé (Figure I-2-v).

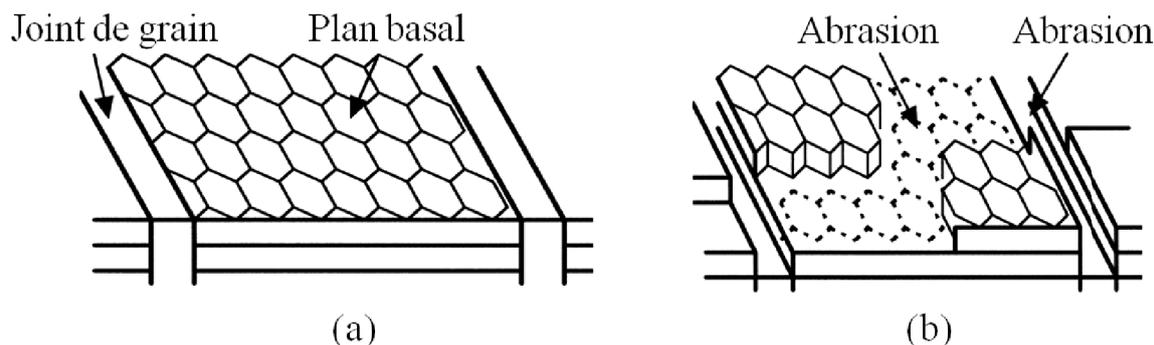


Figure I-2-v : Modèle d'abrasion par traitement par plasma : (a) avant traitement, (b) après traitement [Fuku. 1999]

Cet état de l'art permet donc de conclure qu'il semble possible d'augmenter l'aire de surface active des fibres de carbone mais aussi de modifier l'organisation des plans graphitiques en surface de celle-ci. De ce fait, les traitements par plasma peuvent être un procédé efficace afin de moduler la liaison fibre/matrice et donc d'augmenter la force de celle-ci.

- L'activation électrochimique :

L'activation électrochimique est la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. Elle permet de faire évoluer un système chimique dans le sens contraire de son sens d'évolution spontané. En imposant une tension électrique entre deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique, on provoque un transfert d'électrons entre une cathode et une anode. Une électrolyse est ainsi réalisée. L'électrolyse est faite dans une cuve contenant un électrolyte dans lequel sont plongées les deux électrodes reliées aux bornes d'un générateur de courant. L'électrode reliée à la borne positive du générateur est appelée anode et celle reliée à la borne négative du générateur, cathode. Les fibres de carbone font office d'anode et la cathode est en graphite. Il est alors question de traitement d'oxydation anodique.

Un des principaux paramètres gouvernant l'oxydation anodique est le choix de l'électrolyte. Un grand nombre d'électrolytes a été testé dans la littérature : NaOH, NaHCO₃, NH₄OH, HNO₃, Na₂CO₃, H₂SO₄, KOH, K₂CO₃... [Bism. 1999], [Fuku. 2000], [Yumi. 1996] et [Száz. 2002]. Selon la nature de l'électrolyte, l'attaque ne sera pas la même. L'état de surface est donc modifié en conséquence. Certains traitements (en fonction des conditions) conduisent à un lissage de la surface des fibres pendant que d'autres créent de la rugosité de surface. La concentration des électrolytes, la tension et la durée du traitement sont aussi des paramètres importants de ce procédé.

Comme cela a été décrit précédemment, l'adhérence entre fibre et matrice est fonction de la microstructure interfaciale. Dans la plupart des cas, les auteurs ayant travaillé sur ce procédé cherchent à accroître la force de la liaison entre une fibre de carbone et une matrice polymère [Bism. 1999] [Fuku. 2000] [Yumi. 1996] et [Száz. 2002].

En effet, l'oxydation anodique permet de créer des groupes fonctionnels à la surface des fibres de carbone qui améliorent l'accrochage de la matrice. Ce sont des groupements superficiels oxygénés comme par exemple : les groupes hydroxyles, carboxyles, carbonyles dans le cas des électrolytes H₂SO₄ et NaOH [Yumi. 1996].

Cependant, lorsque les conditions de traitement sont plus sévères (concentrations, tensions, durées, électrolytes...), certains auteurs ont fait état d'une dégradation importante de la surface des fibres conduisant à une ruine de leurs propriétés mécaniques. En effet Bismarck, rapporte des états de surface fortement oxydés (fissuration, rugosité importante) dans le cas du mélange KNO_3/KOH [Bism. 1999]. Ces résultats sont confirmés par des images SEM mais aussi par des constats expérimentaux tels que le noircissement de la solution au cours de l'oxydation anodique. Lorsque les pertes sont effectives, la solution après oxydation devient noire signe de la dégradation des fibres. Ce sont les liaisons faibles qui sont cassées ce qui pourrait augmenter les performances finales des composites. D'après cet auteur, ce traitement s'attaquerait donc préférentiellement aux zones de liaisons faibles entre les plans graphitiques. De plus Fukunaga montre que dans le cadre de son étude (NH_4HCO_3), il n'y a pas de variation de l'organisation du carbone en surface de fibre visible en spectroscopie Raman contrairement à ce qu'il a pu montrer dans le cas de traitement plasma. Fukunaga propose un modèle d'attaque présenté à la **figure. I-2-w** [Fuku. 2002].

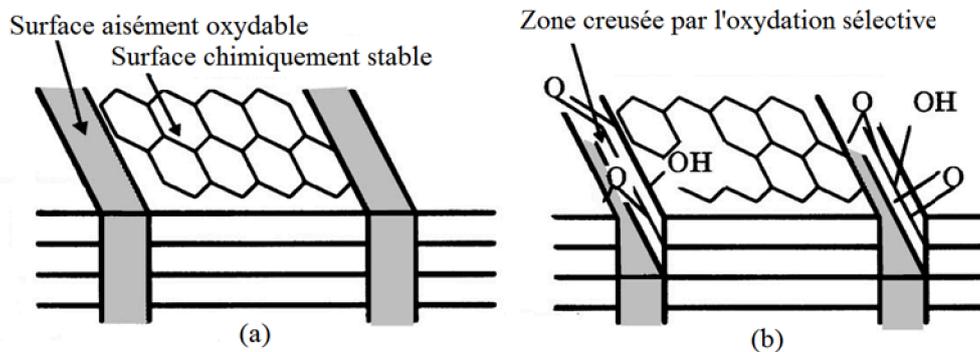


Figure I-2-w : Modèle d'abrasion par oxydation anodique : (a) avant traitement, (b) après traitement [Fuku. 2000]

Il est intéressant de constater que dans le modèle d'attaque proposé par Fukunaga, même si l'oxydation anodique ne permet pas d'attaquer les carbones de milieu de plan et ainsi de créer de nouveaux carbones de bord de plan, ce traitement permet de dégager des sites actifs, donc de rendre la surface plus réactive et ainsi de modifier l'interface fibre/matrice. Il faut néanmoins veiller à ne pas altérer les propriétés mécaniques des fibres.

Cependant dans certaines conditions, l'oxydation anodique attaquerait aussi bien les sites actifs que les carbones de milieu de plan. Il serait alors possible d'augmenter le nombre de sites actifs. C'est le cas de l'électrolyse par une solution de NaOH [Yumi. 1996] (**Figure I-2-x**).

Il semble donc possible par ce procédé d'accéder à de nouveaux carbones de bord de plan. Que ce soit par création ou par « dégagement ». De nouveaux sites actifs peuvent être rendus accessibles pour modifier l'interface fibre/matrice. De même si les auteurs faisant état d'un lissage ne parlent pas de sites actifs, le lissage élimine les défauts de surface. Ce qui est susceptible d'améliorer les propriétés mécaniques des fibres en éliminant les défauts de surface (théorie de Weibull [Weib. 1939]), là où l'augmentation de la rugosité accroît les défauts et donc les risques de rupture des fibres.

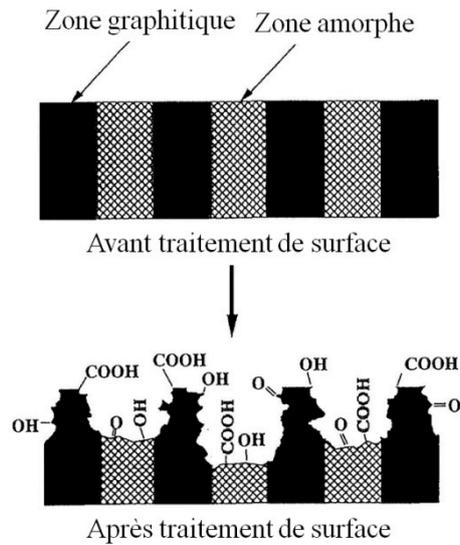


Figure I-2-x : Structure de surface avant et après traitement [Yumi.1996]

L'oxydation anodique est donc un procédé envisageable afin de modifier la surface des fibres, du fait que les paramètres, nature de l'électrolyte, concentration, tension, durée du traitement, sont facilement maîtrisables.

Les trois procédés envisagés ayant pour but de modifier la surface des fibres de carbone pour en augmenter le nombre de sites actifs ont été présentés. L'oxydation anodique, l'oxydation ménagée et les traitements par plasma réactif seront donc testés afin d'améliorer les propriétés macroscopiques des composites C/C, telles que la tenue à l'oxydation et les propriétés mécaniques.

I-3. L'ajout de céramiques dans les composites Carbone/Carbone

De nombreuses études ont porté sur l'inclusion de céramiques dans les composites C/C. Les applications visées sont diverses : augmentation de la conductivité thermique, modification des propriétés mécaniques... Mais c'est en particulier la sensibilité des composites C/C à l'oxydation dès 400°C qui a motivé l'introduction de céramiques afin de remplacer tout ou partie de la matrice carbonée.

I-3-1. L'état de l'art

Les céramiques ajoutées sont de différentes natures : carbure, nitrure, ou oxyde. Pour cela les céramiques ont été introduites à tous les stades possibles : à l'interface fibre/matrice, après un premier stade de densification ou même après la densification finale du composite. La quantité de céramique introduite dépend alors du stade d'introduction de celle-ci. En effet, la porosité est directement liée au stade considéré.

Différents procédés sont alors utilisés afin de déposer ces céramiques : la voie gazeuse avec la CVI par exemple, la voie liquide avec des dépôts par voie sol-gel ou des infiltrations réactives par des métaux fondus. Le procédé impacte lui aussi la quantité de céramique introduite.

Cette partie va donc présenter quelques exemples d'ajout de céramique dans les composites Carbone/Carbone.

I-3-1-1. A l'interface fibre/matrice

- Les dépôts d'interphases déposés par CVI

Dans un premier temps il va être question de l'ajout de céramique à l'interface fibre/matrice. Lorsqu'il s'agit d'une interphase, elle est la plupart du temps destinée à protéger les fibres des agressions chimiques. Mais elle peut aussi être élaborée de façon à modifier les propriétés mécaniques des matériaux.

Pour ce qui est de l'amélioration des propriétés mécaniques, deux matériaux peuvent être cités. Le pyrocarbone et le nitrure de bore. En effet, ces matériaux ont des structures lamellaires anisotropes qui leur permettent d'assurer le transfert de charge entre la matrice et la fibre mais aussi la déviation des fissures matricielles. Ce rôle de fusible mécanique est dû au fait que ces structures lamellaires présentent des plans à faible cohésion dans la direction parallèle à celle des fibres [Nasl. 2001]. Dans le cas d'une utilisation à des températures supérieures à 400°C, le nitrure de bore est préféré au pyrocarbone car sa température de début d'oxydation est de 700°C [Tzap. 1978].

Les matériaux d'interphase utilisés pour protéger les fibres sont de nature différente. Labruquère a élaboré des interphases Si-B-C qui limitent la diffusion de l'oxygène vers les fibres [Labr. 1998]. Il a aussi été montré que ces interphases (épaisseur < 100 nm) n'altèrent pas les propriétés mécaniques des composites finaux.

D'autres matériaux ont été étudiés tels que le SiC [Warr. 1975], la silice [Ehrb. 1990], ou le B₄C [Piqu. 1995]. Le carbure de bore s'oxyde en B₂O₃ à 800°C, et cet oxyde a une température de fusion relativement basse (450°C). Le carbure de silicium s'oxyde à des températures inférieures à 600°C en SiO₂ dont la température de fusion est de 1700°C. Il est important de préciser que ces interphases sont la plupart du temps déposées par CVI, sauf pour la silice qui peut être déposée par voie sol-gel.

- Les dépôts non continus à l'interface F/M

L'autre pratique possible du dépôt de céramique à la surface des fibres n'est plus un dépôt d'interphase continue mais d'une interphase discontinue formée d'un dépôt ponctuel de particules déposées par voie sol-gel, par imprégnation de suspension de poudre ou par électrophorèse de suspension. Un traitement thermique peut être effectué avant la suite de la densification. Il y a alors contact entre la fibre et la matrice mais présence de particules à l'interface. Walker et Matsumoto utilisent le même mode opératoire : imprégnation des préformes par une suspension colloïdale de silice, suivi d'un séchage et d'un traitement thermique permettant la carboréduction de la silice en carbure de silicium par réaction avec le carbone des fibres [Walk. 1999 (1) et (2)] et [Mats. 2002].

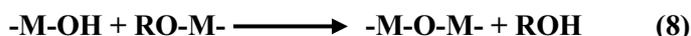
Rollin a travaillé sur ce type d'interphases. Différents oxydes et carbures ont été introduits dans les matériaux en utilisant divers procédés.

- La voie sol-gel :

L'utilisation de sols a conduit à l'élaboration d'interphases contenant de la zircone et un carbonitrure de titane. Ces sols ont été obtenus à partir de précurseurs appelés alkoxydes métalliques : $M(OR)_n$. Ces alkoxydes s'hydrolysent selon la réaction suivante :



Cette réaction est suivie de la réaction de condensation qui est initiée par les groupements $-OH$ très réactifs. Il est alors question de déshydratation ou de désalcoolisation :



C'est ainsi qu'est formé le réseau d'oxyde.

Cependant le titane et le zirconium sont des métaux de transition ; le Ti^{IV} et le Zr^{IV} présentent donc une orbitale d^0 . Les métaux de transition, ayant plusieurs degrés d'oxydation, ont un nombre de coordination insaturé ; ils ont alors tendance à utiliser leur orbitale vacante pour accepter des électrons de ligands nucléophiles. Par exemple le Zr^{IV} est électrophile et a tendance à augmenter sa coordination jusqu'à sept ou huit comme dans la zircone cristallisée. Ils sont donc très sensibles aux réactions d'hydrolyse et de condensation. Or une réaction d'hydrolyse trop rapide conduit à la formation d'un précipité. Afin de contrôler cette réaction, dont dépend la stabilité du sol, et donc la capacité de celui-ci à être utilisé pour imprégner les préformes, plusieurs possibilités sont offertes.

Les alkoxydes de titane et de zirconium sont stabilisés par dissolution dans un solvant. Les molécules forment alors des oligomères, qui peuvent éventuellement se solvater dans le cas où le solvant est polaire [Liva. 1998]. La figure I-3-a montre un exemple d'oligomérisation.

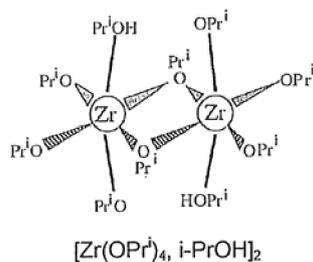


Figure I-3-a : Isopropoxyde de zirconium oligomérisé dans l'isopropanol

Le degré d'oligomérisation dépend de la taille de l'atome métallique, de l'encombrement stérique des ligands, mais aussi de la coordinence de l'atome métallique. Les propriétés finales du dépôt dépendront donc des groupements de l'alkoxyde.

Un deuxième type de stabilisation existe : c'est la stabilisation par complexation. Contrairement aux alkoxydes de silicium peu réactifs, qui présentent des cinétiques d'hydrolyse et de condensation lentes, des stabilisations chimiques peuvent diminuer la forte réactivité des alkoxydes de titane et de zirconium de façon à contrôler les cinétiques de réaction. En effet dans le cas du silicium des catalyseurs acides ou basiques sont souvent utilisés pour accroître ces cinétiques. Cette modification chimique consiste à faire réagir l'alkoxyde avec un composé ayant un groupe hydroxyle (alcool, acide, base, cétone...). Cette réaction conduit au départ d'un groupement alkoxyde selon la réaction suivante :



Il y a alors stabilisation par augmentation du nombre de coordination de l'atome métallique. L'atome métallique est alors lié à l'espèce complexante soit par une liaison faible par pontage, soit par une liaison forte par chélation. La **figure I-3-b** illustre l'augmentation du nombre de coordination d'un atome de titane par l'acide acétique ou par l'acétylacétone utilisé comme chélatant.

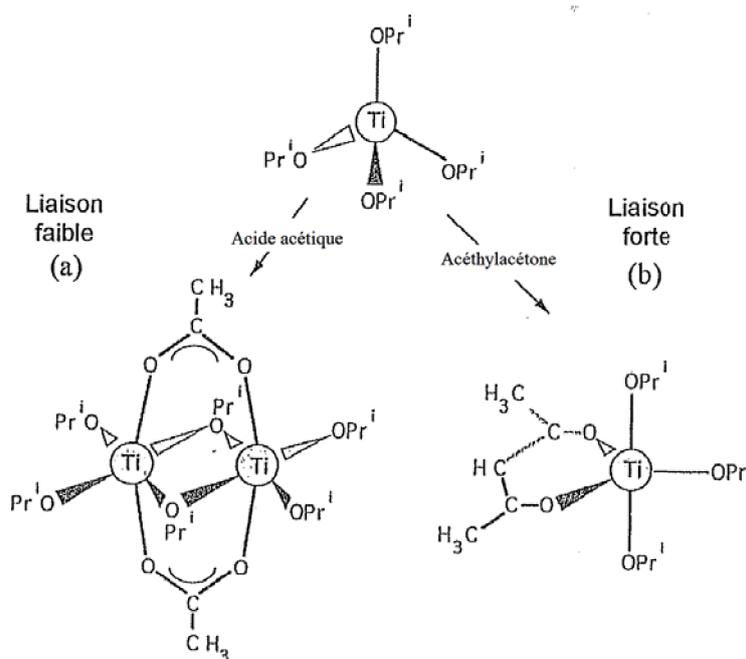


Figure I-3-b : Complexation d'un atome de titane par pontage ou chélation

Avec l'isopropoxyde de titane, l'acétylacétone va former des monomères dans lesquels l'atome de titane est en coordinance 5. Les liaisons formées sont fortes et seuls les groupements alkoxydes seront hydrolysés.

Le précurseur ainsi modifié peut ensuite être hydrolysé par ajout d'eau. Le rapport d'hydrolyse est noté h :

$$h = \frac{[H_2O]}{[M]}$$

L'hydrolyse des ligands alkoxydes conduit à la formation de groupements –OH, qui permettent ensuite la réaction de condensation. La taille et la composition des espèces résultantes de ce procédé peuvent être contrôlées grâce à deux paramètres : x et h où x est le rapport de complexation :

$$x = \frac{[\text{Chélatant}]}{[M]}$$

Si $h \leq 1$ il y aura alors formation d'amas, tandis que si $h \gg 10$ tous les groupements alkoxydes seront éliminés et un squelette de type –M-O-M- sera obtenu. Entre ces bornes, on obtiendra un réseau d'oxyde où des groupements alkoxydes non hydrolysés pourront donc interagir avec des substrats (pouvant être fonctionnalisés au préalable).

De même si $x \leq 0,1$ il y aura alors formation d'un gel aqueux d'oxyde, tandis que si $x \geq n$ alors des précipités de $M(\text{XO})_n$ seront formés.

Par ailleurs il est aussi possible d'ajouter un catalyseur acide, qui est susceptible de rendre l'espèce complexante labile par protonation. L'espèce complexante peut alors repasser en solution avant de complexer à nouveau, mais préférentiellement en surface, des agrégats se formant. Les sols ainsi obtenus sont stables pendant des mois et sont faits de particules colloïdales monodisperses d'un diamètre de quelques nanomètres [Liva. 1998].

La nature de l'oxyde formé dépend donc :

- de l'alkoxyde dont la taille influera sur la coordination du métal,
- du chélatant,
- du taux d'hydrolyse,
- du taux de complexation,
- et de la présence d'un catalyseur.

Les précurseurs majoritairement utilisés par Rollin sont le butoxyde de zirconium et le butoxyde de titane. Le chélatant est l'acétylacétone et le catalyseur l'acide chlorhydrique. Ces précurseurs ainsi que les isopropoxydes de titane et de zirconium sont les plus utilisés dans la littérature [Roll. 2007], [Gibo. 2002] et [Liva. 1998].

Il y a différentes façons d'introduire un précurseur liquide au sein de préformes. En ce qui concerne les sols la technique la plus couramment utilisée est le trempage (Dip coating). Cette technique permet l'imprégnation de fibres de carbone [Vix 1997] et [Gibo. 2002] et aussi de préformes carbonées [Walk. 1999 (1) et (2)].

- L'électrophorèse :

Le deuxième procédé largement utilisé est le dépôt de particules en suspension par électrophorèse. L'électrophorèse est un procédé électrocinétique qui par l'application d'un champ électrique conduit au déplacement de particules chargées en suspension et à leur dépôt sur un substrat chargé [Harb. 1998]. La figure I-3-c présente un schéma de montage de ce procédé. L'électrophorèse a été utilisée par Rollin pour déposer des particules de SiC [Eber. 2006], de ZrO_2 [Harb. 1998] et de diamant.

L'électrophorèse passe par la mise en suspension des particules. Pour cela il est tout d'abord nécessaire de connaître la surface spécifique de celles-ci. Ensuite, il faut choisir un solvant et un dispersant. La quantité de dispersant dépend à la fois de la nature et de la surface spécifique de la poudre utilisée. Pour terminer un traitement de désagglomération doit être appliqué. La sonification est utilisée la plupart du temps.

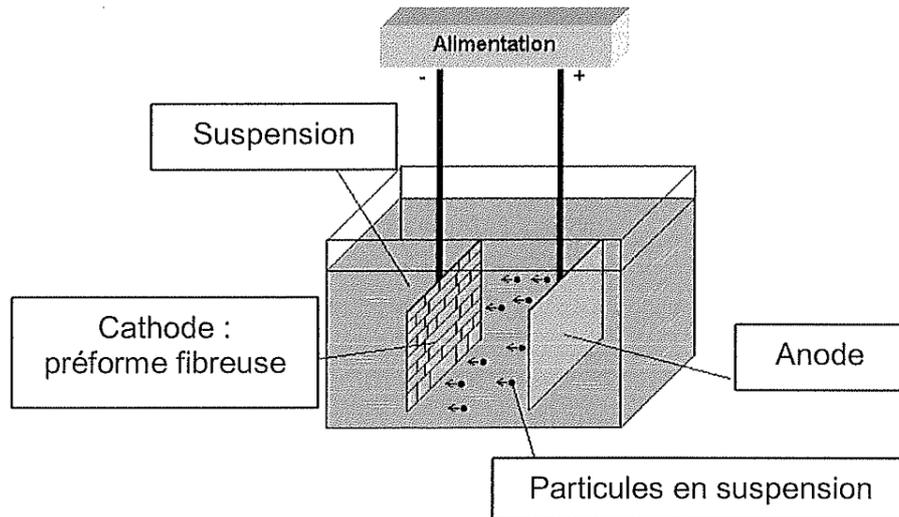


Figure I-3-c : Schéma de principe du montage d'électrophorèse

Divers procédés de dépôt ont été présentés dans cette partie : CVI, sol-gel, électrophorèse. La littérature fait état d'une grande diversité de céramiques déposées à l'interface fibre/matrice visant des objectifs très différents.

Cependant afin de modifier les comportements macroscopiques des composites C/C, l'ajout de céramiques est souvent envisagé afin de remplacer l'ensemble ou une partie de la matrice, c'est pourquoi cette étude s'intéresse aux dépôts effectués à la surface des fibres mais aussi à ceux remplaçant en partie la matrice.

I-3-1-2. Dans la matrice

L'introduction de céramique peut donc aussi se faire dans la matrice. Il reste alors deux possibilités :

- Soit la céramique est ajoutée entre deux stades de densification successifs, et peut alors jouer un rôle d'interphase.
- Soit elle est ajoutée en fin de densification par du pyrocarbone et peut jouer le rôle d'une protection chimique par exemple.

La littérature fait état de l'introduction d'une grande variété de céramiques et d'un nombre de procédés important. Parmi les céramiques introduites seront distingués dans cette partie les nitrures et les carbures.

- Nitrures :

Le nitrure de bore a été introduit dans une matrice carbonée afin d'améliorer les propriétés tribologiques des composites C/C [Segh. 2004]. Il a été introduit par voie liquide sous vide via la borazine sous forme d'oligomères puis traité en température sous diazote.

L'application visée par Seghi est le freinage aéronautique. Les températures atteintes sont donc importantes ($>900^{\circ}\text{C}$ en masse), au moins dans le cas du freinage de détresse. Le nitrure de bore qui est stable jusqu'à 900°C [Gala. 1991], se transforme au cours de l'utilisation en B_2O_3 qui lui est liquide dès 450°C . Ceci crée des problèmes d'un point de vue de la stabilité du coefficient de friction [Quet 2007].

Ce nitrure ne semble donc pas être un candidat idéal afin d'améliorer les comportements macroscopiques des composites C/C. C'est le cas de nombreux nitrures, sensibles à l'oxydation à des températures relativement faibles.

- Carbures :

Certains auteurs se sont intéressés à l'ajout de SiC aux composites C/C. Le procédé de CVI a été utilisé par exemple par Lacombe alors que Krenkel a préféré l'infiltration réactive de métal ou de silicium fondu (RMI : Reactive Melt Infiltration) [Laco. 1991] [Kren. 1994].

Les quantités introduites varient elles aussi en fonction des auteurs. Alors que certains n'en introduisent que quelques pourcents (massiques) [Fill. 1999] par CVI, d'autres comme Fouquet atteignent des valeurs très importantes pouvant aller jusqu'à 60% par RMI [Fouq. 2003].

Fouquet a montré que la présence de SiC, élaboré par RMI après la densification finale du matériau par le pyrocarbone, permet d'en améliorer les propriétés thermiques telles que la diffusivité ou la conductivité thermique. Ceci est dû aux propriétés intrinsèques du carbure de silicium mais aussi au fait qu'une partie de la porosité résiduelle du composite C/C est comblée par cet ajout.

De plus ces matériaux présentent des coefficients de friction intéressants et sont déjà utilisés dans le freinage automobile haut de gamme. Par contre tout comme le nitrure de bore, leur utilisation à haute température est impossible du fait de l'oxydation du SiC en SiO_2 [Fouq. 2003]. Par ailleurs, le procédé utilisé, la siliciuration, implique la présence de silicium libre, qui favorise un frottement de type adhésif et conduit à des coefficients de frottement élevés et instables qui provoquent des vibrations [Quet 2007].

Quet a dressé un bilan des carbures pouvant être utilisés dans des applications à haute température et a sélectionné le carbure de zirconium sur des critères de température de fusion, de stabilité chimique, de température de fusion des oxydes susceptibles de se former ainsi que sur la densité des carbures. Cependant les composites C/C-ZrC élaborés par RMI présentent des défauts importants. Tout d'abord il y a décohérence entre le ZrC formé et le pyrocarbone, ce qui constitue un chemin de diffusion des espèces oxydantes dans le cas d'une utilisation sous une telle atmosphère. De plus, le carbone matriciel est fortement dégradé en surface de par le procédé utilisé, en effet le pyrocarbone est consommé afin de transformer le métal fondu en carbure. Ceci rend le pyrocarbone plus sensible à l'oxydation. Par ailleurs, l'expansion volumique brutale due à l'oxydation du ZrC en ZrO_2 conduit à un délaminage du matériau. Le composite offre alors une surface plus importante aux espèces oxydantes. L'ensemble de ces phénomènes conduisent à la destruction du matériau sous atmosphère oxydante, et ce dès 380°C [Shim. 1990].

Un dernier exemple de carbure testé dans les composites C/C est le carbure de titane. Quet, face aux problèmes de délaiison pyrocarbone/ZrC rencontrés ainsi qu'aux phénomènes d'oxydation conduisant à la ruine du matériau, a conduit des essais sur l'ajout de TiC. Bien que les cinétiques d'oxydation soient plus faibles que dans le cas du carbure de zirconium, le carbure de titane s'oxyde dès 400°C et les matériaux finaux présentent toujours des décohérences entre le pyrocarbone et le carbure.

I-3-2. La zirconne

Afin de modifier les propriétés macroscopiques des composites Carbone/Carbone tout en conservant un comportement stable aux hautes températures ($T^{\circ} > 2000^{\circ}\text{C}$) le choix de la céramique passe par une sélection obéissant à plusieurs critères. Tout d'abord afin d'éviter une oxydation de la céramique ajoutée au matériau, la céramique sélectionnée sera un oxyde.

I-3-2-1. Le choix de la zirconne

Le **tableau I-3-1** répertorie les principaux oxydes ainsi que leurs températures de fusion. Il ne figure pas dans ce tableau les oxydes de métaux alcalino-terreux. En effet les alcalino-terreux sont tous des catalyseurs de l'oxydation du carbone, sauf le béryllium qui lui est toxique. Figurent donc dans ce tableau les oxydes des éléments des colonnes IVB, VB, VIB et IIIA ainsi que du cobalt, du nickel, du zinc et du silicium.

Le premier critère fixé est une température de fusion supérieure à 2100°C .

Oxyde	T°fusion (°C)	Oxyde	T°fusion (°C)
B ₂ O ₃	450	NbO	
SiO ₂	1700	Nb ₂ O ₃	
TiO	1750	Nb ₂ O ₅	1500
TiO ₂	1825	NbO ₂	2000
Ti ₂ O ₃	1850	Mo ₂ O ₃	
Ti ₂ O ₅	1780	MoO ₂	
Ti ₃ O ₅	2150	MoO ₃	800
VO	1790	Mo ₂ O ₅	1155
V ₂ O ₃	2070	HfO ₂	2800
V ₂ O ₄	1545	Ta ₂ O ₅	1877
V ₂ O ₅	670	WO ₂	1500
Cr ₂ O ₃	2265	WO ₃	1472
CrO ₂	300	W ₄ O ₁₁	800
CrO ₃	190	Ni ₂ O ₃	1980
ZrO ₂	2700	ZnO	1975
Al ₂ O ₃	2054	Ga ₂ O ₃	1780

Tableau I-3-1 : Récapitulatif des principaux oxydes et de leurs températures de fusion [Weim. 1997] et [Robi. 2004]

Il reste alors Ti_3O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 ainsi que HfO_2 . La densité très élevée de l'oxyde d'hafnium (9,68) est rédhibitoire. En effet, un des critères justifiant l'utilisation des composites Carbone/Carbone est leur faible densité. Par ailleurs l'existence d'autres oxydes, pour Ti_3O_5 et Cr_2O_3 , aux températures de fusion plus basses est un critère ne permettant pas d'envisager leur utilisation. Le seul oxyde restant est donc la zirconite.

Maintenant que la sélection de l'oxyde a été faite, le paragraphe suivant va être dédié à la description de ses propriétés.

I-3-2-2. Les propriétés de la zirconite

La zirconite existe sous forme amorphe ou sous forme cristallisée. Elle peut avoir trois formes cristallines différentes :

- si elle cristallise en dessous de $1000^\circ C$ elle adopte une structure monoclinique, cette structure est aussi appelée baddeleyite.
- entre $1000^\circ C$ et $2300^\circ C$, sa structure est quadratique
- aux températures supérieures à $2300^\circ C$ la structure est cubique.

La zirconite monoclinique présente une masse volumique de 5830 kg.m^{-3} avec les paramètres de maille suivants : $a = 5,156 \text{ \AA}$, $b = 5,191 \text{ \AA}$, $c = 5,304 \text{ \AA}$ et $\beta = 98,9^\circ$. Le zirconium est alors entouré de sept oxygènes. Son groupe d'espace est $P2_1/c$.

La phase quadratique est plus dense que la phase monoclinique. Sa masse volumique est de 6100 kg.m^{-3} . Les paramètres de maille sont alors : $a = 5,094 \text{ \AA}$ et $c = 5,177 \text{ \AA}$. Le zirconium est alors en coordination 8. Le groupe d'espace est $P4_2/nmc$.

La masse volumique de la zirconite cubique est égale à 6090 kg.m^{-3} . Le paramètre de maille est $a = 5,124 \text{ \AA}$ et le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$.

Les transitions entre ces phases ont été étudiées afin de comprendre comment stabiliser la phase cubique de la zirconite.

La transition monoclinique-quadratique [Smit, 1965] n'est pas simple. En effet il y a un changement du nombre de coordination de l'atome de zirconium mais aussi d'un atome d'oxygène ce qui exige de rompre des liaisons. On passe d'une coordination 7 à une coordination 8 pour le zirconium. La large hystérésis est donc due au fait que les réarrangements atomiques sont de nature semi-reconstructive.

Baun a montré que dans le cas d'une montée en température la transition monoclinique-quadratique a lieu à partir de $1000^\circ C$ et se termine à $1180^\circ C$ avec la disparition des dernières traces de ZrO_2 monoclinique. Par contre, dans le cas d'une baisse de température, la phase monoclinique apparaît seulement à $970^\circ C$ et la phase quadratique disparaît à $750^\circ C$ [Baun, 1963].

L'hystérésis est donc bien plus importante que dans le cas de la transition quadratique-cubique qui sera présentée par la suite.

Sur la figure I-3-e, il est possible de voir le déplacement probable des atomes d'oxygène, durant cette transition de phase, figuré par des flèches.

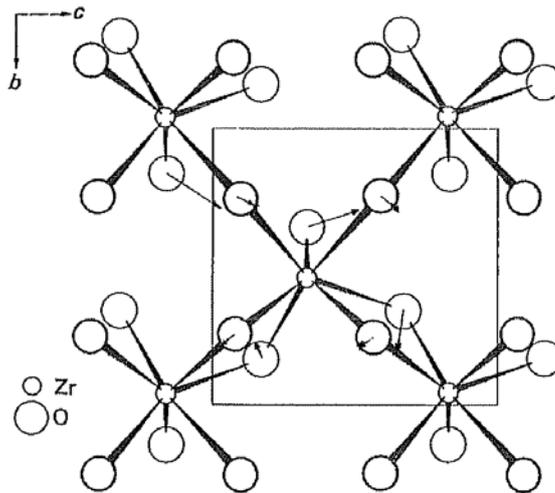


Figure I-3-e : Une couche de groupes ZrO_7 à $x = 1/4$ projeté selon le plan (100)

La transition quadratique-cubique [Smit, 1965] a lieu à $2285^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ avec un maximum d'hystérésis de 30°C . Cette faible hystérésis laisse penser à une transformation de phase par léger déplacement. La **figure I-3-d** illustre ce propos. En effet, les atomes d'oxygène de la structure quadratique se décalent le long de l'axe c vers les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$, ce qui correspond à une diminution du paramètre de maille c et une augmentation du paramètre de maille a jusqu'à ce qu'ils soient égaux. Aucun changement de configuration n'est nécessaire.

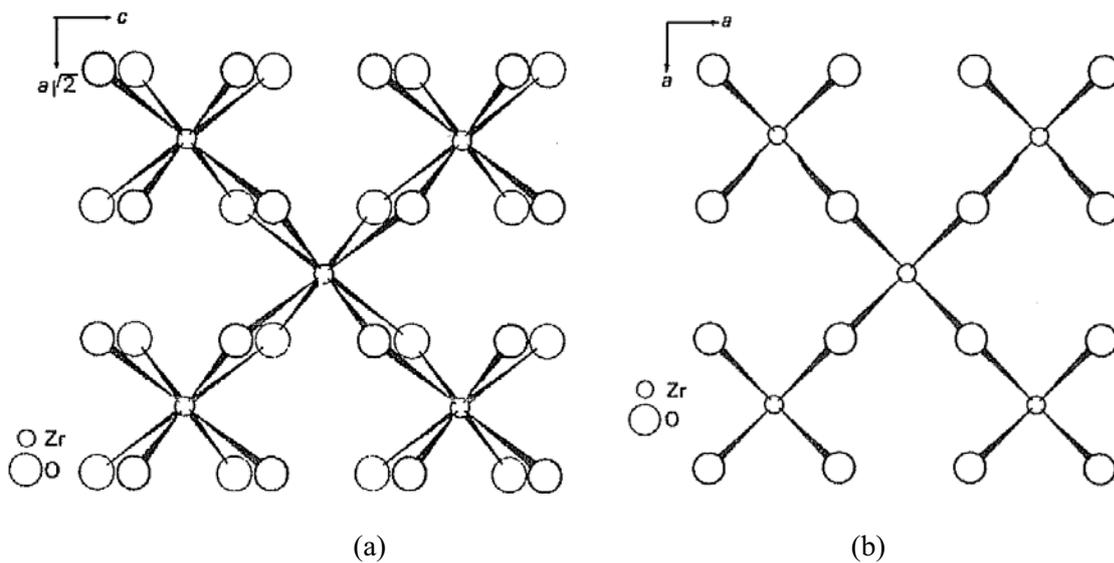


Figure I-3-d : (a) Une couche de groupes ZrO_8 dans la structure quadratique (Plan de projection (110)); (b) une couche de groupes ZrO_8 dans la structure cubique (Plan de projection (100))

Des facteurs autres que la température peuvent influencer sur la stabilité de la structure cristallographique. Il y a bien évidemment la pression, mais aussi la taille des grains. Comme le montre le graphique de la **figure I-3-f**, lorsque les grains sont de petite taille à température ambiante, la phase quadratique peut être la phase la plus stable.

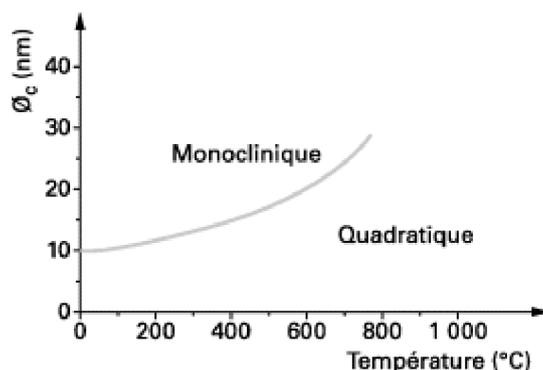


Figure I-3-f : Influence de la taille des grains sur la stabilité de la zircone [Meth. 1992]

Il est possible de voir sur cette figure qu'à température ambiante la taille critique des grains est en théorie de 10 nm. Cependant, ces tailles sont issues de calculs et une étude expérimentale a permis d'obtenir la valeur de 18 nm [Chara. 2000]. Cette stabilisation de la phase quadratique est due au fait que l'énergie de surface des grains de cette taille, dans cette structure est inférieure à celle de la structure monoclinique.

Le refroidissement, et donc le passage de la phase quadratique à la phase monoclinique, s'accompagne au vu de ce qui a été décrit précédemment, de variations dimensionnelles qui peuvent être catastrophiques pour le matériau (variation volumique de quelques pourcents ~ 4,5%). C'est pour ces raisons que la plupart du temps la zircone est alliée à des oxydes dits stabilisants tels que l'oxyde d'yttrium. Le diagramme de phase de la zircone avec introduction d'yttrine (Y_2O_3) est présenté ci-dessous.

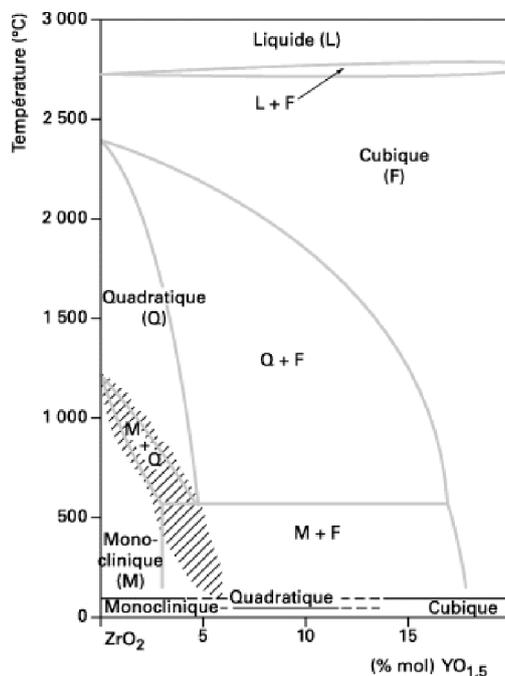


Figure I-3-g : Diagramme de phase ZrO_2 - Y_2O_3 [Scot. 1975]

Pour des taux de Y_2O_3 importants il est donc possible d'avoir la structure cristalline cubique stable quelle que soit la température. Il a été montré qu'une phase quadratique t' (plus proche de la phase cubique que de la phase quadratique ordinaire) ou même cubique pouvait être stabilisée par la présence de carbone [Grem. 2002].

Les structures cristallines de la zirconite ayant été présentées, le paragraphe suivant détaille la réactivité de cet oxyde face aux espèces susceptibles d'être en contact avec lui au cours de la présente étude.

La carboréduction de la zirconite au contact du carbone lors d'utilisation en température peut avoir lieu. Le ZrC formé ne présente qu'une seule structure qui est une structure cubique (**Figure I-3-h**). La réaction se produisant est la suivante :

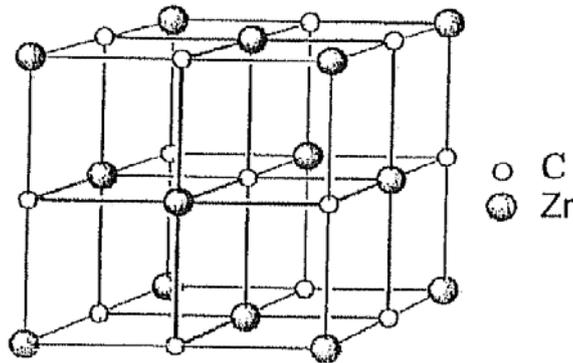


Figure I-3-h : Structure cristallographique du ZrC

En présence d'azote et de carbone, le chauffage de la zirconite peut conduire à la formation du nitrure de zirconium selon la réaction suivante :



Le nitrure de zirconium a lui aussi une structure cubique.

Le **tableau I-3-1** reprend les valeurs thermodynamiques des réactions (10) et (11).

Réaction	T (°C) à $\Delta G = 0$	ΔH (kJ/kg) à $\Delta G = 0$
(10)	1657	+ 6258 (ZrC)
(11)	1628	+ 4619 (ZrN)

Tableau I-3-1 : Récapitulatif des données thermodynamiques de formation du carbure de zirconium et du nitrure de zirconium [Weim. 1997]

Le **tableau I-3-2** regroupe quelques propriétés thermiques de la zirconite comparées à celles du ZrC, du ZrN et du graphite. Dans ce tableau la résistance à l'oxydation est classée par gamme de température pour laquelle l'attaque par l'air commence à être sévère (1 : >1700°C ; 3 : 1100-1400 ; 5 : 500-800°C).

Matériau	T _{fusion} (°C)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	Coefficient de dilatation thermique à Ta (10 ⁻⁶ .°C ⁻¹)	Degré de résistance à l'oxydation sous air
ZrO ₂	2700	2	7,5	1
ZrC	3030	20	6,22	3
ZrN	2980	21,9	7,0	3
Graphite	3700	80-250	1-29 selon orientation	5

Tableau I-3-2 : Récapitulatif des propriétés thermiques de la zircone, du carbure de zirconium, du nitride de zirconium et du graphite [Lide 1990], [Rahi. 2006], [Adac. 2005] et [Adac. 2007]

De plus la **figure I-3-i** montre que la conductivité thermique de la zircone est constante quelle que soit la température.

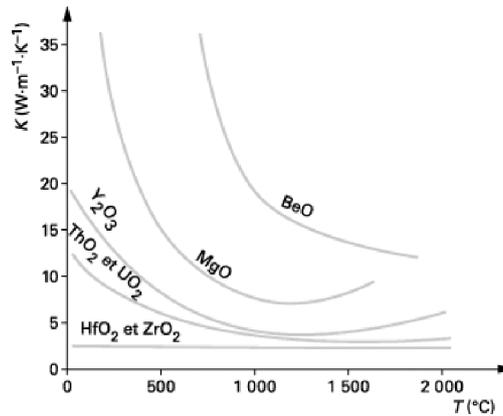


Figure I-3-i : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour différents oxydes [Tech. 2009]

Il est important de noter que la zircone est très stable face à l'oxydation et que sa conductivité thermique est faible. L'impact de cette faible conductivité thermique sur le matériau final dépendra de la quantité de zircone introduite au sein du composite.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques de la zircone, certaines d'entre elles sont comparées à celles du graphite, du ZrC et du ZrN au **tableau I-3-3**.

Matériau	Densité théorique	Dureté Knoop	Module de Young à Ta (GPa)
ZrO ₂	5,56	1160	170-250
ZrC	6,56	2100	495
ZrN	7,35	-	328
Graphite	2,25	-	36,5-1060 selon orientation

Tableau I-3-3 : Propriétés mécaniques de la zircone, du carbure de zirconium, du nitride de zirconium et du graphite [Lide 1990] [Shac. 2001] [Weim. 1997]

L'ensemble de ces valeurs est donné à titre indicatif, elles peuvent en effet varier d'un auteur à l'autre. Du fait de ces propriétés thermiques, la zircone est très largement utilisée en tant que matériau réfractaire dans les barrières thermiques par exemple. De plus, sa dureté, fait qu'elle résiste bien à l'usure, et donc à des sollicitations de frottement. Elle est aussi utilisée en tant que prothèse dentaire ou tête de prothèse de hanche.

I-3-2-3. La zirconie dans les composites Carbone/Carbone

Aucune étude ne fait état d'introduction de zirconie pure dans le but de créer une interface complète. Au vu de ce qui a été décrit jusqu'à présent, ceci semble logique. En effet, les composites Carbone/Carbone sont utilisés dans des domaines de températures larges pouvant atteindre des températures très élevées ce qui dans le cas d'une interface ZrO_2 conduirait à sa fissuration lors des changements de température. Ces fissures seraient des chemins de diffusion des espèces oxydantes au sein du matériau, et contribueraient donc à l'oxydation du carbone.

De plus les études traitant de l'introduction de la zirconie visent toujours la formation du carbure de zirconium [Toyo. 2007].

Rollin a introduit de la zirconie dans des composites C/C mais seulement à l'interface fibre/matrice. Deux procédés par voie liquide ont été utilisés : la voie sol-gel et des suspensions de poudre. L'introduction de ces solutions a été faite par trempage pour la voie sol-gel et par électrophorèse pour la voie de suspensions de poudre [Roll. 2007].

Les poudres sont mises en suspension grâce au PEI (polyéthylèneimine) dans de l'éthanol. Cependant, Rollin traite thermiquement les fibres sur lesquelles les dépôts de particules ont été réalisés afin de conduire à la carboréduction de l'oxyde. Cette carboréduction, de la zirconie qui réagit avec le carbone des fibres, induit la chute des propriétés mécaniques des fibres.

Une alternative a été proposée en s'inspirant des travaux de Gibot [Gibo. 2002]. L'introduction de zirconie a été complétée par l'ajout de sources de carbone autre que celui des fibres. Deux sources ont été testées : le méthylcellulose et le saccharose. Les résultats sont intéressants, en effet la protection des fibres par ces ajouts de précurseurs de carbone est efficace et ce, dans les cas de la voie sol-gel et de l'électrophorèse.

Le sol retenu par Rollin contient donc du saccharose et est à base de butoxyde de zirconium. L'ajout de zirconie représente 4,5% massique du composite final.

L'introduction d'un oxyde va donc être testée. L'oxyde retenu est la zirconie. Cet ajout sera réalisé par voie sol-gel car ce procédé devrait permettre une bonne imprégnation des préformes et des ébauches (matériaux partiellement densifiés) ainsi qu'une mise en œuvre relativement simple. Le sol sélectionné contient du saccharose de façon à protéger les fibres ou le pyrocarbone d'un début de carboréduction éventuel bien qu'elle ne soit pas recherchée. L'impact de l'introduction de cette nouvelle phase aux différents stades (préformes, ébauches) sur les propriétés mécaniques et la tenue à l'oxydation sera estimé.

Conclusion

L'ensemble de ce chapitre bibliographique permet d'avoir à la fois les bases pour la compréhension de la suite du mémoire mais aussi de dégager l'étude qui sera décrite dans les chapitres suivants.

Trois procédés seront étudiés afin de modifier la surface des fibres de carbone et donc l'interface fibre/matrice : l'oxydation anodique, l'oxydation « ménagée » ainsi que des traitements par plasma. Le but est de créer de nouveaux carbonés de bord de plan et donc de confirmer l'hypothèse selon laquelle ce sont ces carbonés qui régissent la force de la liaison fibre/matrice. En modulant cette liaison il sera alors possible de modifier les propriétés mécaniques des composites et d'en limiter l'oxydation.

Toujours dans un souci d'amélioration des propriétés macroscopiques, l'introduction de la zircone se fera par voie sol-gel. Le sol sera élaboré à base de butoxyde de zirconium et contiendra une source de carbone, bien que l'on ne désire pas aller jusqu'à la carboréduction de la zircone.

Ces modifications apportées aux composites C/C conduiront à un changement des propriétés macroscopiques des matériaux.

Afin de bien comprendre l'ensemble des mécanismes mis en jeu, les caractérisations se feront à divers niveaux, à l'échelle de la fibre et à celle du composite.

L'objectif de cette étude est donc d'élaborer et de caractériser des composites Carbone/Carbone présentant des propriétés mécaniques accrues et une bonne tenue à l'oxydation. La corrélation des propriétés microscopiques et des propriétés macroscopiques permettra alors de comprendre les liens existants entre les caractéristiques des constituants et les propriétés globales des matériaux.

Ces résultats permettront alors de répondre à la problématique ouverte par l'élaboration des différents matériaux, à savoir de déterminer le rôle des interfaces dans les propriétés macroscopiques de composites C/C.

Chapitre II

Modification de l'interface Fibre/Matrice

Chapitre II : Modification de l'interface Fibre/Matrice **49**

Introduction	50
II-1. L'oxydation anodique	50
II-1-1. Les traitements d'oxydation anodique	50
II-1-2. Présentation des méthodes de caractérisation	52
II-1-3. Les résultats et caractérisations	54
II-1-3-1. Traitements à base de NaOH	54
II-1-3-2. Traitements à base de HNO ₃	57
II-1-3-3. Traitements à base de NaHCO ₃	58
II-1-3-4. Traitements à base de H ₂ SO ₄	61
II-1-4. Discussion et changement d'échelle	62
II-1-4-1. Les mécanismes	62
II-1-4-2. Le changement d'échelle	66
II-2. Les oxydations ménagées	68
II-2-1. Les conditions expérimentales	68
II-2-2. Détermination des énergies d'activation	70
II-2-3. Les propriétés mécaniques des fibres	73
II-2-4. Changement d'échelle	77
II-3. Les traitements par plasma	78
II-3-1. Les conditions de traitement	78
II-3-2. Caractérisation à l'échelle du composite	82
II-3-2-1. Les essais mécaniques	82
II-3-2-2. Les essais de tenue à l'oxydation	99
II-3-3 Conclusions	100
Conclusion	101

Introduction

Ce chapitre est entièrement dédié à la modification de la surface des fibres, et ce, dans le but de moduler la force de la liaison fibre/matrice. Comme cela a été décrit dans le chapitre bibliographique, cette force est en partie dépendante du nombre de carbones de bord de plan en surface des fibres. Trois procédés ont été décrits et présentés dans le premier chapitre. Ces procédés qui sont l'oxydation anodique, l'oxydation ménagée et les traitements par plasma permettraient en effet de dégager de nouveaux sites actifs. La première partie de ce chapitre détaillera les conditions de traitement et les résultats obtenus par oxydation anodique. Dans un deuxième temps, les traitements d'oxydation ménagée dans des atmosphères et des conditions contrôlées seront décrits ainsi que les résultats obtenus. Puis la dernière partie de ce chapitre s'attachera à la description des traitements par plasma et des diverses caractérisations qui en ont découlé.

II-1. L'oxydation anodique

II-1-1. Les traitements d'oxydation anodique

Le but du traitement d'oxydation anodique est de renforcer la liaison F/M via la création de nouveaux carbones de bord de plan. Ce procédé permet de modifier en continu la surface des fibres. Ses paramètres sont faciles à contrôler, ce qui le rend aisément industrialisable. Dans le cadre de la présente étude ce traitement est réalisé dans une cuve contenant un électrolyte dans lequel sont plongées les deux électrodes reliées aux bornes d'un générateur de courant continu. Le générateur utilisé permet de travailler jusqu'à une tension de 80 volts et une intensité de 6 ampères. On appelle anode, l'électrode reliée à la borne positive du générateur et cathode celle reliée à la borne négative du générateur. L'ensemble constitue une cellule d'électrolyse (**Figure II-1-a**).

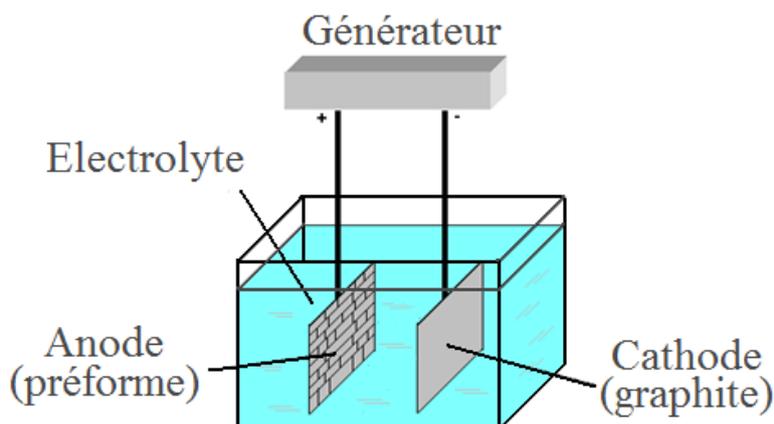
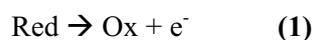


Figure II-1-a : Le dispositif d'électrolyse

Lors d'un traitement, l'anode est le siège d'une réaction d'oxydation : avide d'électrons, elle se comporte comme un oxydant. La réaction ayant lieu à l'anode est du type suivant :



La cathode est le siège d'une réaction de réduction : source d'électrons, elle se comporte comme un réducteur. La réaction ayant lieu à la cathode est du type suivant :



La préforme de carbone est placée à l'anode (reliée au pôle positif) et subit l'oxydation anodique. La cathode est une plaque en graphite reliée au pôle négatif du générateur. La distance entre les électrodes est de l'ordre de trente millimètres.

Dans un premier temps les traitements d'électrolyse ont été réalisés sur des morceaux de préforme qui présentent des dimensions de l'ordre de $30*30*2 \text{ mm}^3$. Ces échantillons de préforme ont d'abord été nettoyés à l'eau distillée puis séchés. Ils sont ensuite pesés pour pouvoir calculer les pertes de masse après traitement.

Les paramètres étudiés sont la nature des électrolytes, leur concentration, la tension de travail ainsi que la durée de traitement.

Un paramètre majeur pour l'oxydation anodique est le choix de l'électrolyte. Selon la nature de l'électrolyte, l'attaque ne sera pas la même. Les traitements ont été réalisés avec différents électrolytes : l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃), l'acide nitrique (HNO₃) et l'acide sulfurique (H₂SO₄).

Les concentrations des différents électrolytes sont les suivantes :

- NaOH :

La soude a d'abord été dosée à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Mais les pertes de masse étant négligeables les essais ont été poursuivis avec des solutions plus concentrées $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et 1 mol.L^{-1} .

- NaHCO₃ :

L'oxydation anodique a été effectuée dans une solution concentrée à 1 mol.L^{-1} .

- HNO₃ :

Il a été extrêmement difficile d'effectuer les traitements, du fait du caractère très oxydant de l'acide nitrique. Les pinces permettant la fixation des électrodes ont été totalement rongées sous l'action combinée du courant et de l'acide. Un fil de platine résistant à l'acide a remplacé les pinces et a permis de mener à bien les traitements sous acide nitrique à une concentration de 1 mol.L^{-1} .

- H₂SO₄ :

Ces traitements ont été réalisés dans une solution concentrée à 1 mol.L^{-1} .

Pour chacun de ces électrolytes et chacune des concentrations testées, un premier balayage en tension a été réalisé. C'est-à-dire, que pour chacune des solutions, des traitements de 15 minutes à différentes tensions ont été effectués. A partir de ces essais, il a été possible d'obtenir la perte de masse (en %) en fonction de la tension pour 15 minutes de traitement. De cette courbe a été extraite la valeur de la tension pour laquelle un traitement de 15 minutes a conduit à une perte de masse de 3%. Cette tension a été la tension de travail de la suite de l'étude pour chaque électrolyte. Ce critère d'une perte de masse de 3% pour un traitement de 15 minutes a été fixé dans le cas d'une industrialisation éventuelle du procédé.

Pour cette tension, un balayage en temps a ensuite été réalisé. Grâce à ces traitements il a été possible d'obtenir la perte de masse en fonction du temps de traitement pour cette tension. Puis, après avoir déterminé les propriétés mécaniques des fibres, les courbes des évolutions de la contrainte à rupture et du module de Young en fonction du temps de traitement peuvent être tracées.

Du fait du caractère très oxydant de HNO₃ le protocole suivi diffère de celui utilisé pour les autres électrolytes. Il est présenté dans la partie concernant les résultats de cet électrolyte.

Certains des électrolytes testés contiennent du sodium. Le sodium est un catalyseur d'oxydation. Après traitement, les fibres sont donc rincées dans plusieurs bains d'eau distillée pour éviter toutes traces de pollution, puis passées dans des bains à ultrason de faible puissance afin de les nettoyer sans les dégrader. Elles sont séchées pendant 2 heures à 200°C à l'étuve. Elles sont finalement pesées pour suivre leurs pertes de masse.

II-1-2. Présentation des méthodes de caractérisation

Après avoir suivi l'évolution de la masse des fibres traitées, celles-ci sont observées au microscope électronique à balayage (SEM) et leurs propriétés mécaniques sont suivies par traction monofilamentaire. Un essai de traction monofilamentaire consiste à réaliser un essai de traction à vitesse imposée sur un monofilament jusqu'à la rupture de celui-ci. Les images prises en SEM permettront de faire une corrélation entre l'état de surface des fibres et leurs propriétés mécaniques.

- Essai de traction monofilamentaire : principe

Chacune des fibres à tester est fixée sur un cadre en papier dont la taille dépend de la longueur de jauge (10 mm dans le cas de la présente étude). Les fibres sont collées aux extrémités à l'aide d'une colle de type cyanoacrylate. Il faut veiller à ce que les fibres soient tendues et bien orientées avant le collage afin d'assurer la linéarité de l'essai de traction.

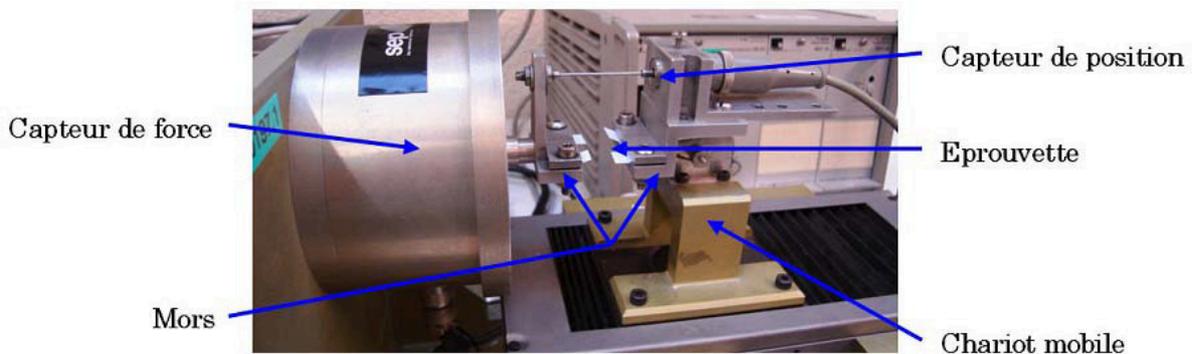


Figure II-1-b : Table de traction monofilamentaire

La table de traction (**Figure II-1-b**) est constituée d'un capteur de force de type piézo-électrique et de deux mors dont un mobile. Le déplacement de ce mors est assuré par un moteur pas à pas (chaque pas correspond à 0,1 μm). La vitesse de déplacement a été fixée à 1% de la longueur de jauge par minute pour tous les essais. Les parties collées sont serrées dans les mors. Puis le cadre de papier est coupé de façon à réaliser l'essai sur la fibre seule. Les éprouvettes sont placées une à une entre les mors et un déplacement constant est appliqué sur la fibre jusqu'à sa rupture. La force appliquée à la fibre (F) mesurée à l'aide du capteur de force ainsi que l'allongement subi ($l-l_0$), mesuré à l'aide du capteur de déplacement, sont enregistrés. Une courbe donnant la force en fonction de l'allongement est ainsi obtenue. L'allure des courbes de traction traduit un comportement linéaire élastique, typique des matériaux céramiques fragiles. Avec les valeurs de la force F et de la section S , la contrainte à rupture σ_R est obtenue suivant la relation :

$$\sigma_R = \frac{F_R}{S} \quad (3)$$

σ en MPa, F en N et S en mm^2

Et la déformation est obtenue par la relation :

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (4)$$

La rupture des fibres céramiques étant liée à la présence d'un défaut de taille critique (et non aux propriétés intrinsèques du matériau), un traitement statistique des données à rupture doit être effectué grâce à la statistique de Weibull [Weib. 1939]. Pour avoir une représentation statistique, vingt essais de traction sont réalisés pour chaque traitement. En exploitant ces courbes, la contrainte à la rupture ainsi que le module de Weibull sont déterminés grâce à la théorie de Weibull. La probabilité (P) de rupture d'une fibre pour une contrainte donnée (σ) est obtenue via l'expression suivante :

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left[-\frac{V}{V_0}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (5)$$

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

σ_0 : facteur d'échelle (MPa)

V_0 : volume de référence (1 mm³)

V : volume testé $V = \Pi d^2 L_0 / 4$, avec L_0 la longueur de jauge (mm) et d le diamètre de la fibre (mm)

m : module de Weibull

La probabilité empirique pour qu'une fibre casse à σ_i est donnée par la relation :

$$P(\sigma_i) = \frac{i - 0,5}{N} \quad (6)$$

i : le rang des σ_i classés par ordre croissant

N : le nombre de fibres dans le lot

Le module de Weibull m est déterminé par une linéarisation de la fonction de Weibull :

$$\text{LnLn}\left(\frac{1}{1 - P(\sigma)}\right) = m \text{Ln}\sigma + \text{cste} \quad (7)$$

Le tracé de cette fonction donne le diagramme de Weibull. Quand la loi de distribution de Weibull est suivie, une droite de pente m qui correspond au module de Weibull est obtenue. Le module de Weibull caractérise la dispersion des valeurs autour d'une moyenne. De façon générale, quand m est petit, les valeurs de contrainte à la rupture sont dispersées (caractéristique des matériaux céramiques : $m \leq 10$), ce qui signifie que l'origine de la rupture varie d'une fibre à l'autre et donc que les défauts sont de nature et/ou de taille différentes. Ainsi, il est possible qu'un lot de fibres très endommagées présente une valeur de m élevée si les défauts sont de même nature, de même taille et répartis de façon homogène entre chaque fibre. En pratique, la présence de défauts favorise l'obtention d'un m faible. En effet, plus le nombre de défauts augmente et plus la probabilité d'avoir des défauts différents est importante.

Avant la traction, le diamètre des fibres est déterminé par interférométrie laser, ce qui permet le calcul de la contrainte et du module de Weibull.

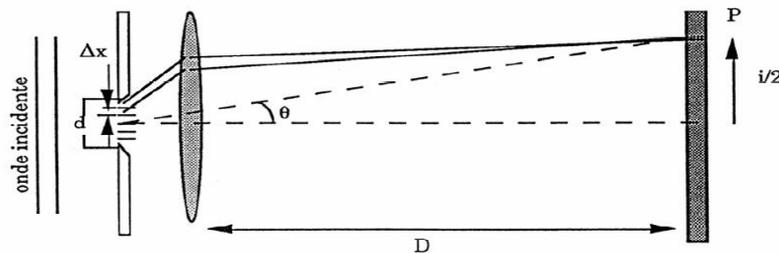


Figure II-1-c : Principe de l'interféromètre laser

Le principe repose sur la diffraction de Fraunhofer (**Figure II-1-c**): sous le faisceau incident du laser hélium-néon émettant à une longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm, la fibre diffracte le rayon lumineux. Une frange d'interférence de taille i est ainsi observée sur un écran placé à une distance D . Pour obtenir un diamètre le plus représentatif possible, l'interfrange (i) est mesuré à trois reprises sur des zones distinctes de la fibre. Le diamètre d est calculé suivant la relation :

$$d = \frac{2\lambda D}{i} \quad (8)$$

Une loi de correction est apportée pour retrouver le diamètre vrai d_v des fibres. Une étude théorique entre le modèle de Fraunhofer et la théorie électromagnétique de la diffusion de la lumière par un cylindre absorbant et optiquement isotrope a permis d'établir la relation suivante [**Gagn. 1987**] :

$$d_v = \frac{d - 0,22}{1,0365} \quad (9)$$

Maintenant que les méthodes de caractérisation ont été présentées, la partie suivante concerne la description des résultats des essais d'oxydation anodique.

II-1-3. Les résultats et caractérisations

Dans un premier temps les résultats des essais d'oxydation anodique sont présentés en fonction de l'électrolyte utilisé puis des conclusions en sont tirées en y associant les observations faites en SEM.

II-1-3-1. Traitements à base de NaOH

Les essais ont été menés avec des solutions de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et 1 mol.L^{-1} . Des électrolyses de quinze minutes ont été réalisées pour ces deux concentrations en effectuant un balayage en tension et en suivant les pertes de masse (**Figure II-1-d**). Il faut franchir un seuil de tension pour observer des pertes de masse. C'est le seuil d'énergie nécessaire à l'attaque du carbone par OH^- . Les tensions conduisant à 3% de perte de masse pour 15 minutes de traitement, ont été retenues pour explorer des durées d'oxydation de 1 min à 40 min.

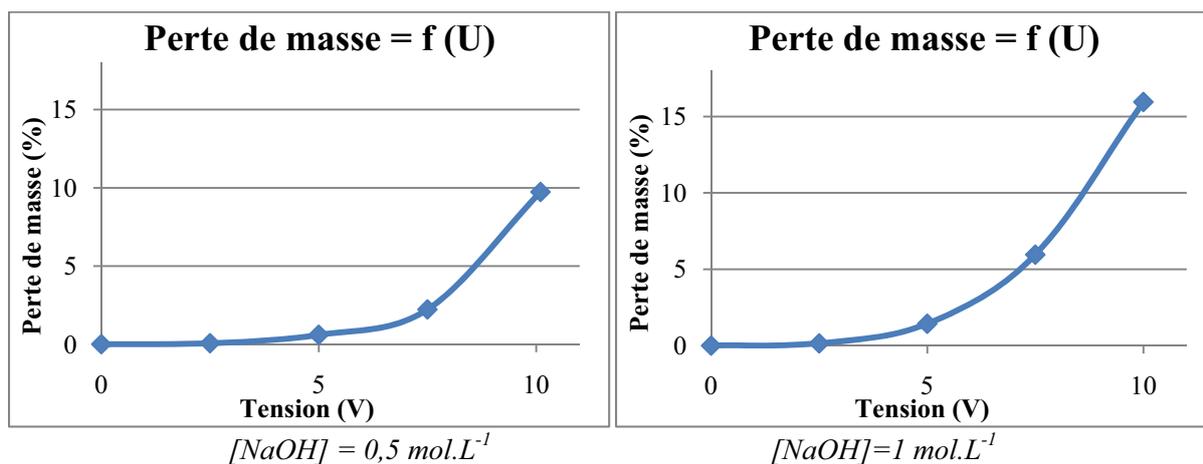


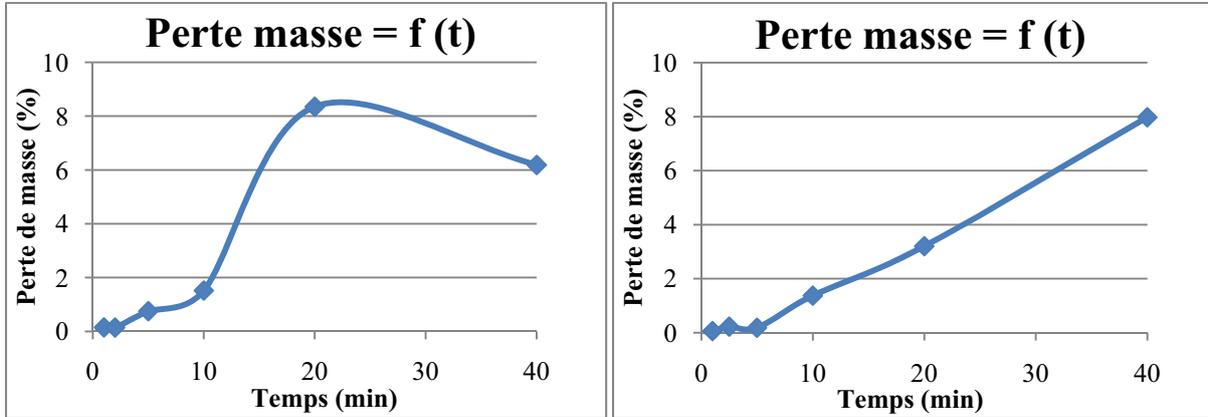
Figure II-1-d : Evolution des pertes de masse en fonction de la tension pour 15 minutes de traitement

L'origine de ce seuil sera discutée dans la partie discussion (**II-1-4**). Il est de 2,5 V quelle que soit la concentration de l'électrolyte.

Les tensions de travail sont donc de 8 V pour la solution à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et de 6 V pour la seconde. Le fait d'augmenter la concentration accentue les pertes de masse. En effet, pour 10 V et 15 min

d'oxydation, la concentration de 0,5 mol.L⁻¹ conduit à une perte de masse est de 9% tandis que pour la concentration de 1 mol.L⁻¹ elle est de 16%. Ceci est logique étant donné qu'une fois le seuil de tension franchi, la concentration impacte directement sur la quantité de carbone oxydée.

Pour ces deux tensions de travail et ces deux concentrations la perte de masse est alors suivie en fonction de la durée du traitement (**Figure II-1-e**).



$[NaOH] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1} / \text{Tension} = 8V$

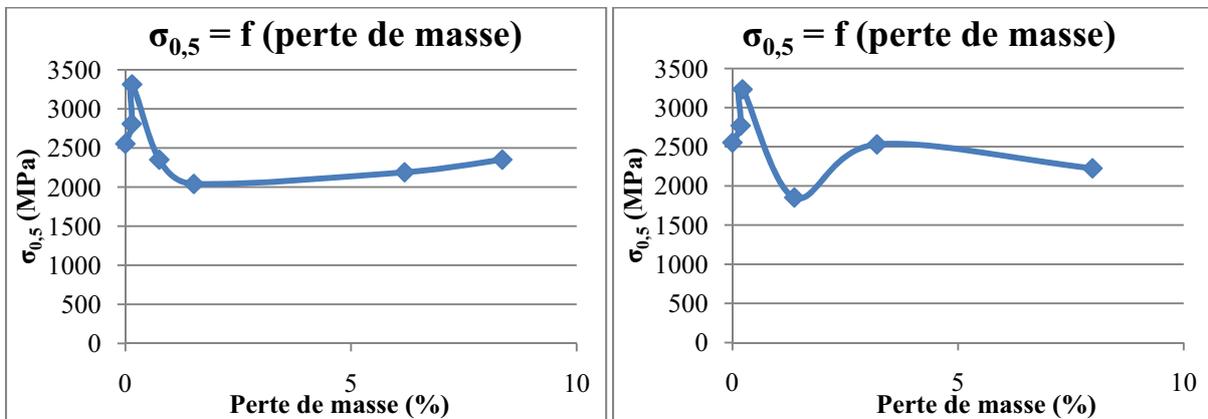
$[NaOH] = 1 \text{ mol.L}^{-1} / \text{Tension} = 6V$

Figure II-1-e : Evolution des pertes de masse en fonction du temps de traitement

Il existe aussi un seuil à dépasser avant d'observer une perte de masse. Ceci est en partie dû au fait que dans un premier temps l'oxydation consiste en une fonctionnalisation de la surface. Pendant cette phase il n'y a pas de départ de carbone (Cf. II-1-4.).

La position de l'avant dernier point des essais réalisés avec la solution de concentration 0,5 mol.L⁻¹ est anormalement haute. Ceci peut provenir d'un problème de manipulation tel qu'une perte de fibres conduisant à une surévaluation de la perte de masse.

Grâce aux essais de traction monofilamentaire réalisés sur les fibres extraites de ces échantillons il est possible de tracer l'évolution des propriétés mécaniques des fibres en fonction de la perte de masse (**Figure II-1-f et Figure II-1-g**). La contrainte présentée est $\sigma_{0,5}$; c'est la valeur de contrainte pour laquelle les probabilités de rupture et de survie des fibres sont égales. Il n'y a donc pas de barre d'erreur sur cette valeur par définition.



$[NaOH] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1} / \text{Tension} = 8V$

$[NaOH] = 1 \text{ mol.L}^{-1} / \text{Tension} = 6V$

Figure II-1-f : Evolution de $\sigma_{0,5}$ en fonction de la perte de masse

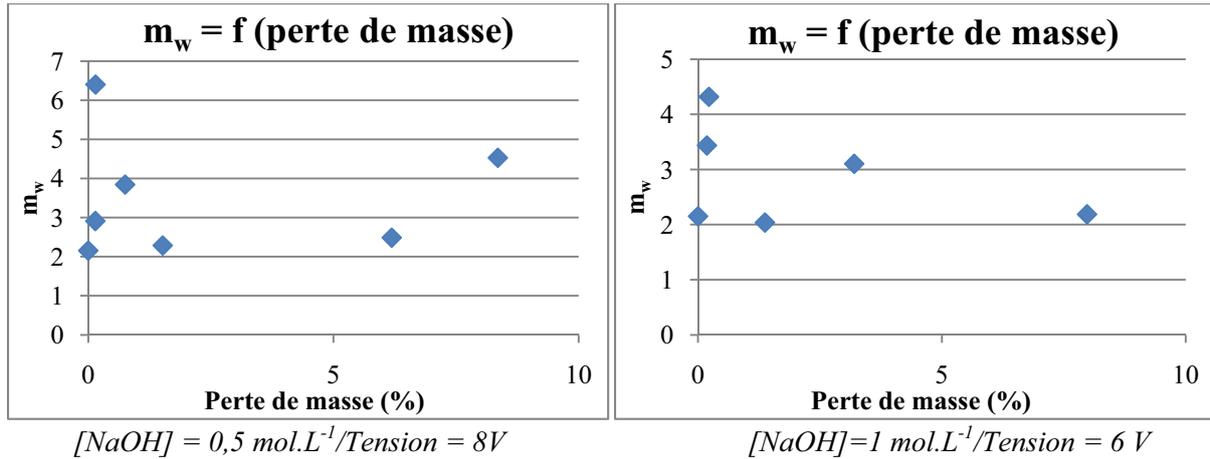


Figure II-1-g : Evolution de m_w en fonction de la perte de masse

Pour de faibles pertes de masse (<0,3%), il y a augmentation des propriétés mécaniques : $\sigma_{0,5}$ atteint 3300 MPa dans le cas de la solution concentrée à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, alors que pour les fibres de référence, $\sigma_{0,5}$ a une valeur de 2500 MPa. Ceci peut être expliqué par la disparition des défauts de surface les plus importants, ce qui est confirmé par l'augmentation du module de Weibull qui traduit une homogénéité plus importante des défauts. Aux pertes de masse intermédiaires (de 0,3% à 1,5 %) $\sigma_{0,5}$ chute autour de 2000 MPa. Le module de Weibull connaît lui aussi une chute vers la valeur de 2. L'apparition de nouveaux défauts explique ces chutes. Pour les pertes de masse plus importantes $\sigma_{0,5}$ remonte. L'oxydation anodique a gommé les défauts initiaux. Il reste alors la nouvelle population de défauts dégagée.

Pour les faibles pertes de masse l'observation des images réalisées en SEM ne permet pas de voir un changement de la morphologie des fibres. Les observations commencent autour de 1,5 % de perte de masse. Comme il est possible de le voir à la **figure II-1-h** un phénomène de « piqûration » (« pitting ») est observé. Les photographies (SEM) confirment la présence d'une nouvelle population de défaut. La rugosité de surface est plus importante pour des pertes de masse plus grandes. Les propriétés mécaniques restent acceptables bien que la rugosité de surface augmente.

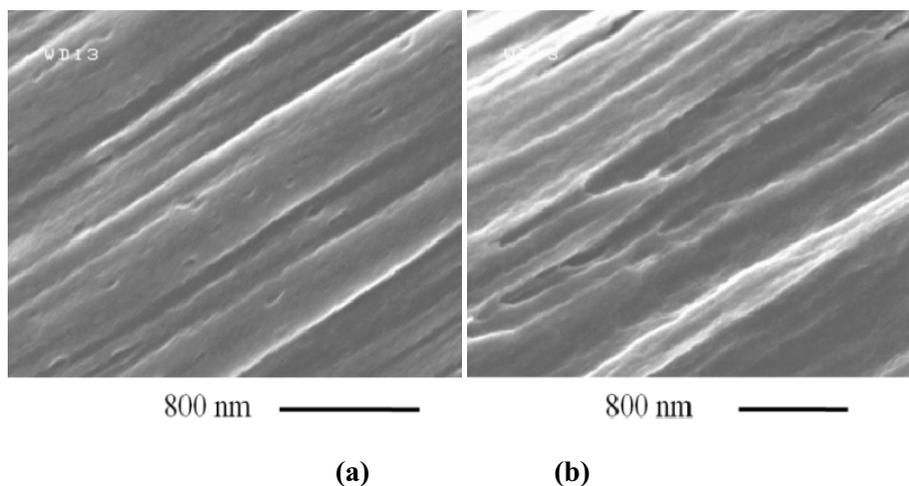


Figure II-1-h : Photographies des échantillons (a) Perte de masse de 1,5% ($0,5 \text{ mol/L}$) (b) : Perte de masse de 6,2% ($0,5 \text{ mol/L}$)

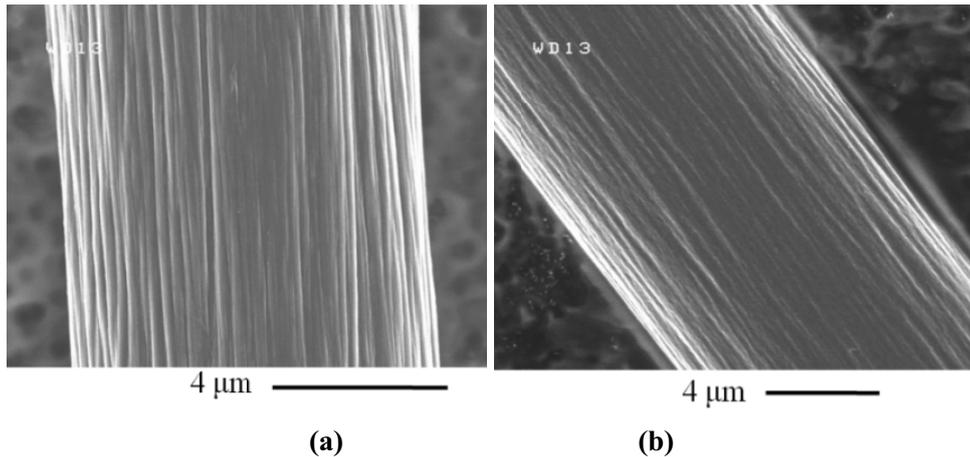


Figure II-1-i : Photographies (SEM) des fibres traitées (a) 2,5V 1 mol/L, 15 min (b) : 10 V, 1 mol/L, 15 min

Lorsque les pertes sont effectives, la solution après oxydation devient noire signe de la dégradation du carbone.

D'après certains auteurs, pour des traitements faibles l'oxydation est sélective. Elle se produit préférentiellement sur des défauts et sur les endroits de plus faible cohésion [Yumi. 1996] [Bism. 1999].

Seulement pour des traitements forts, la concentration et la tension permettent un lissage de la surface comme en témoigne la **figure II-1-i**. En travaillant à plus haute tension ce lissage des fibres est favorisé. Le fait d'augmenter la tension permettrait aussi d'attaquer les carbones en milieu de plan en principe stables chimiquement (**Figure II-1-j**). Ceci créerait des sites actifs en surface là où il n'y en avait pas. Par contre si l'oxydation est trop poussée, il est alors possible de détruire la nouvelle surface créée.



Figure II-1-j : Création de nouveaux sites actifs

Le mécanisme est discuté dans le paragraphe II-1-4.

II-1-3-2. Les traitements à base de HNO_3

Les essais d'électrolyse ont été réalisés pour une concentration de 1 mol.L^{-1} . Il n'y a pas de seuil de tension à franchir : l'action de l'acide nitrique est immédiate, ce qui témoigne de son fort pouvoir oxydant. Du fait du caractère très oxydant de l'acide nitrique les durées de traitement ont été réduites à 10 minutes. Les graphiques de la **figure II-1-k** présentent l'évolution de la perte de masse en fonction de la tension appliquée pour 10 minutes de traitement ainsi que l'évolution de $\sigma_{0,5}$ correspondant à ces traitements.

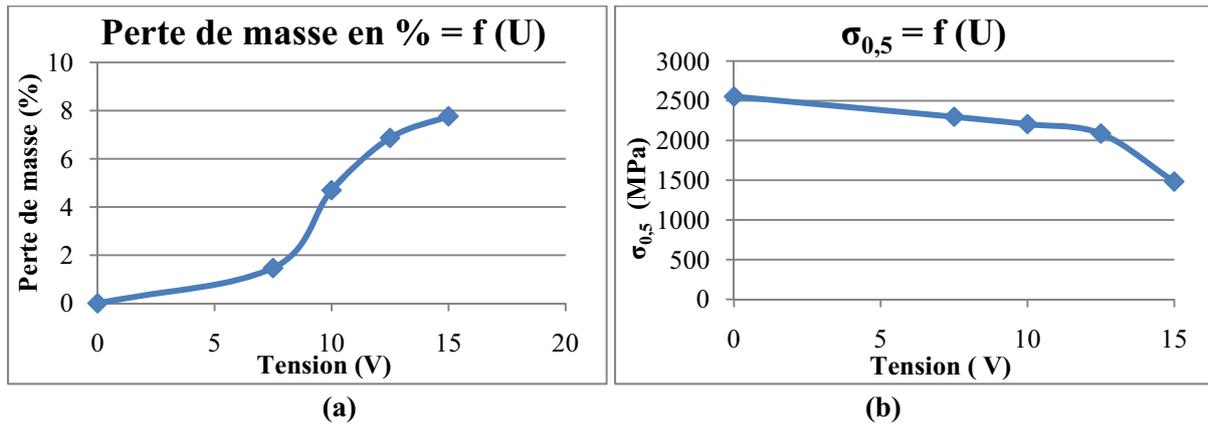


Figure II-1-k : (a) Perte de masse en fonction de la tension (10 min) (b) $\sigma_{0,5}$ en fonction de la tension (10 min)

Les propriétés mécaniques chutent dès le premier point. Une baisse progressive d'abord jusqu'à 12,5 V pour atteindre 2200 MPa, puis une baisse plus importante à 15V où $\sigma_{0,5}$ est égal à 1600 MPa. Par ailleurs, pour cette durée de traitement (10 min) et des tensions supérieures à 10 V, des hétérogénéités au niveau des surfaces des fibres ont été constatées (SEM). Certaines fibres sont lissées alors que d'autres ne le sont pas bien qu'elles soient voisines. Certains auteurs ont constaté une dégradation importante des fibres lors de traitements à l'acide nitrique dans des conditions trop sévères [Wu 1995], ces derniers pourraient conduire à la destruction de la structure même des fibres. Il a donc été décidé de choisir une tension de travail inférieure à celle donnée par les critères fixés initialement. Elle est alors de 6,5 V, ce qui correspond à une perte de masse de l'ordre de 1% alors que pour une perte de masse de 3% la tension est de 9 V.

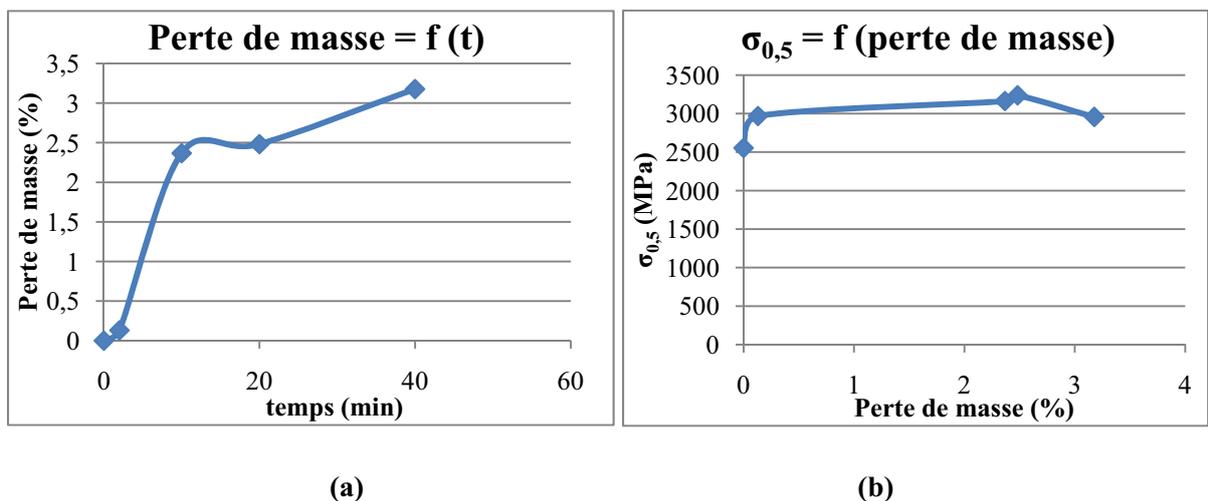


Figure II-1-l : (a) Evolution de la perte de masse en fonction du temps (6,5 V) (b) Evolution de $\sigma_{0,5}$ en fonction de la perte de masse (6,5 V)

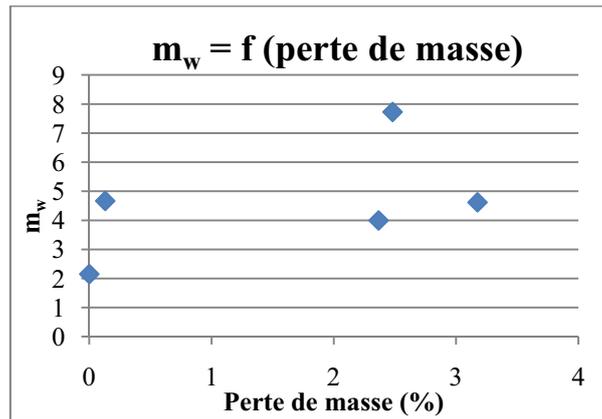


Figure II-1-m : Evolution du module de Weibull en fonction de la perte de masse

Les propriétés mécaniques sont légèrement accrues (**Figures II-1-l (b) et II-1-m**) dans ces conditions, que ce soit $\sigma_{0,5}$ ou le module de Weibull. Le lissage de la surface des fibres est fort et provoque donc une diminution importante du rayon des fibres qui est mal maîtrisée mais il peut expliquer cette légère amélioration des propriétés mécaniques par un lissage des défauts initiaux.

Il y a donc une évolution de la surface des fibres au cours de ces traitements. Plus les pertes de masse sont importantes plus les surfaces des fibres sont lissées (**Figure II-1-n**). Cependant il est toujours possible de distinguer des défauts à la surface des fibres.

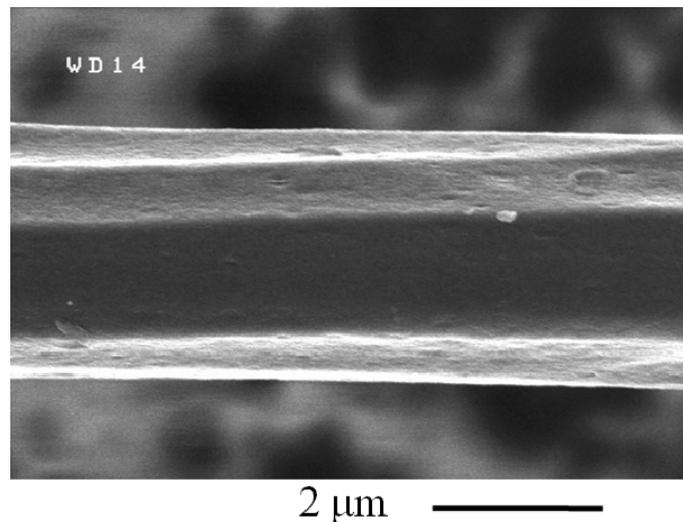


Figure II-1-n : Photographie d'une fibre traitée 40 min à 6,5 V dans HNO_3 à 1 mol/L (SEM)

II-1-3-3. Traitements à base de NaHCO_3

L'oxydation anodique a été effectuée dans une solution concentrée à 1 mol.L^{-1} . Le balayage en tension donne les résultats reportés à la **figure II-1-o**. La tension de seuil est de 7,5 V. L'énergie à apporter est donc plus importante que dans le cas de la soude (**Cf. II-1-4**). Les propriétés mécaniques sont suivies à la **figure II-1-q**. La tension de travail est égale à 14 V et le balayage en temps est effectué à cette tension. L'évolution de la perte de masse est présentée à la **figure II-1-p**.

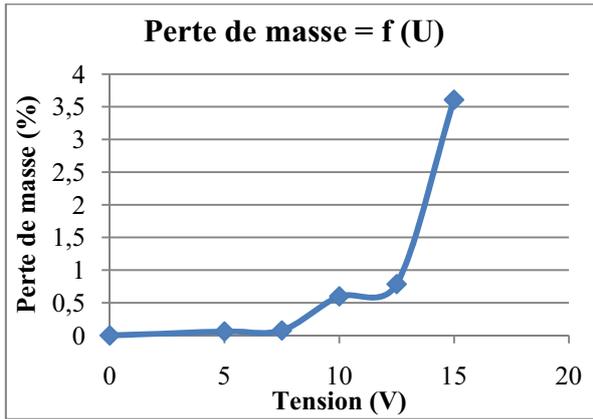


Figure II-1-o : Perte de masse en fonction de la tension pour 15 minutes de traitement

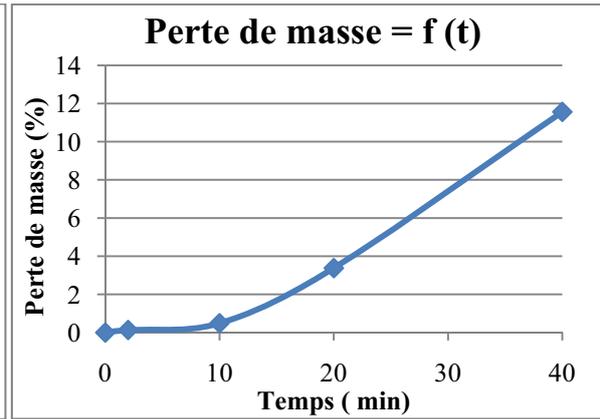
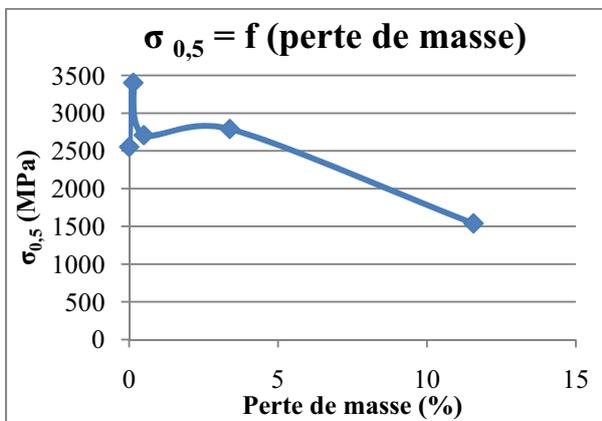
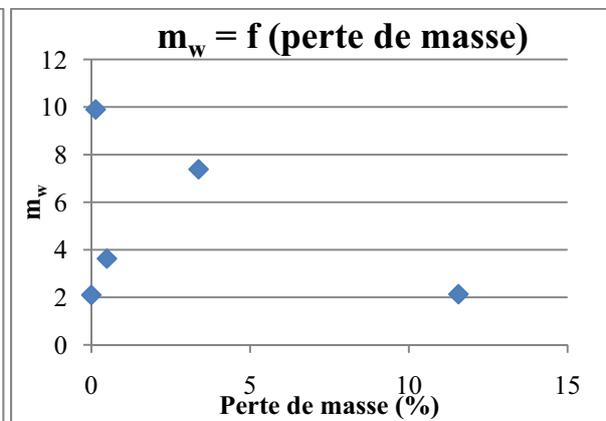


Figure II-1-p : Evolution de la perte de masse en fonction du temps à 14 V



(a)



(b)

Figure II-1-q : Evolution de $\sigma_{0,5}$ (a) et de m_w (b) en fonction de la perte de masse à 14 V

L'évolution des propriétés mécaniques est similaire au cas de NaOH. Il y a tout d'abord augmentation des propriétés mécaniques par élimination des défauts initiaux. Ensuite une nouvelle population de défaut apparaît entraînant la chute de celles-ci (pour des pertes de masse de l'ordre de 3%).

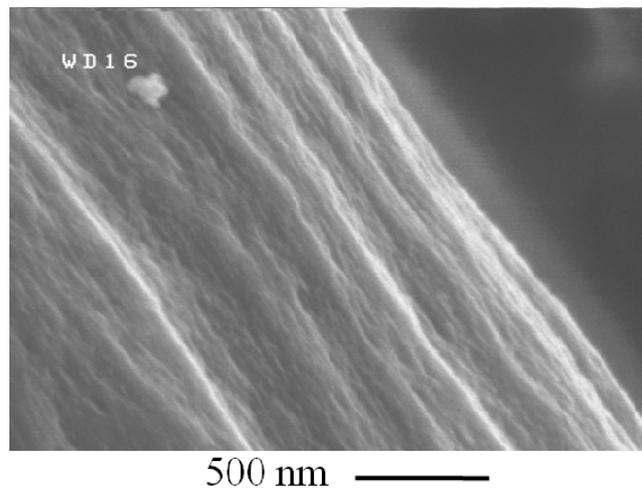


Figure II-1-r : photographie d'une fibre traitée 40 min dans NaHCO_3 à la concentration de 1mol.L^{-1} (SEM)

Les photographies des fibres présentant les plus fortes pertes de masse témoignent d'un lissage important de la surface des fibres : les stries initiales des fibres s'estompent (**Figure II-1-r**).

II-1-3-4. Les traitements à base de H₂SO₄

Le balayage en tension (**Figure II-1-s**) montre qu'il faut franchir un potentiel de 4V pour observer des pertes de masse. La tension de travail utilisée pour le balayage en temps est de 6V (**Figure II-1-t**) car elle permet d'atteindre une perte de 3% en masse pour une durée d'électrolyse de 15 minutes.

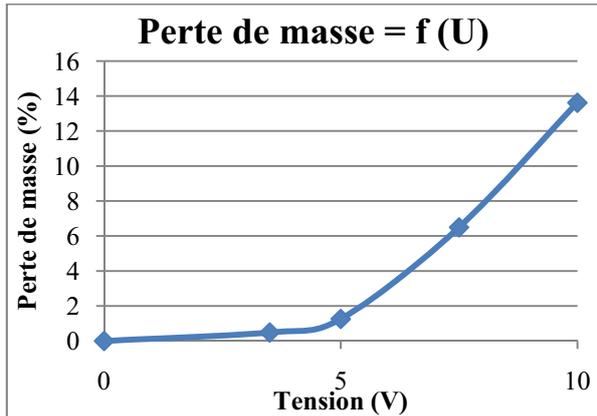


Figure II-1-s : Perte de masse en fonction de la tension pour 15 minutes de traitement

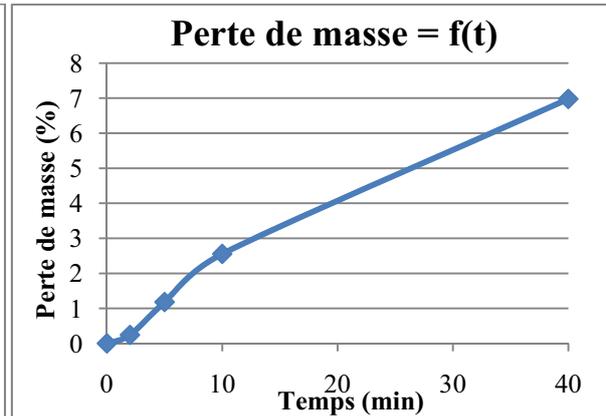
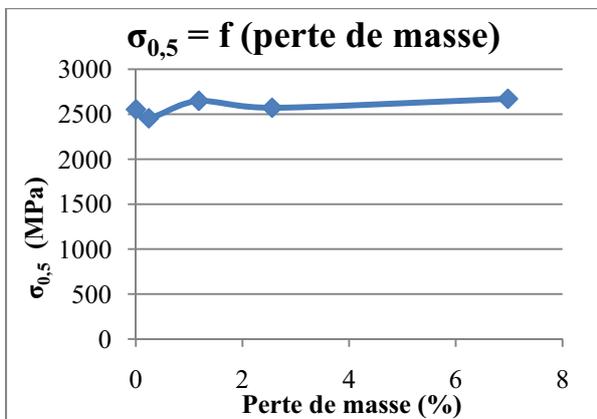
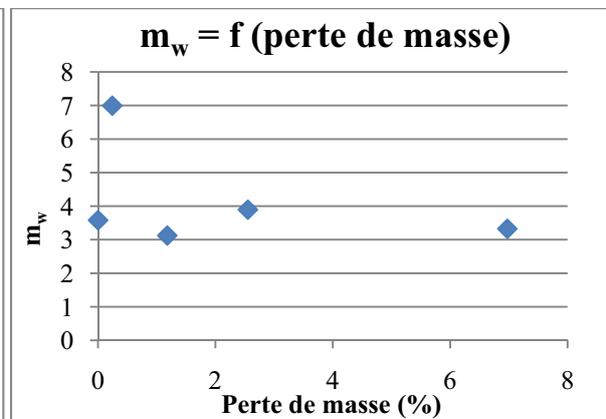


Figure II-1-t : Evolution de la perte de masse en fonction du temps à 6 V



(a)



(b)

Figure II-1-u : Evolution de $\sigma_{0,5}$ (a) et de m_w (b) en fonction de la perte de masse à 6 V

Quelles que soient les pertes de masse, les fibres présentent de bonnes propriétés mécaniques (**Figure II-1-u**). Le module de Weibull est proche de sa valeur initiale. Les clichés (SEM) ne permettent pas de mettre en évidence l'attaque de la fibre. Cet électrolyte n'est pas sans intérêt car il donne de bonnes propriétés mécaniques et ne contient pas d'agent d'oxydation.

Des mécanismes permettant de mieux comprendre les processus de dégradation sont présentés dans le paragraphe suivant.

II-1-4. Discussion et changement d'échelle

Dans cette partie les mécanismes rentrant en jeu dans les réactions d'oxydation anodique vont être décrits. Cela permettra de mieux comprendre quels sont les paramètres importants lors de ce type de traitement. Ces résultats conduiront à sélectionner des conditions de traitement pour opérer un changement d'échelle.

II-1-4-1. Les mécanismes

- La tension de seuil

Le premier point remarquable sur les résultats présentés dans la partie II-1-3 est l'existence quasi-systématique d'une tension de seuil.

Généralement un processus électrochimique peut se résumer en cinq étapes. Dans un premier temps il y a le transfert de masse de la solution à la surface de l'électrode. Ensuite des réactions chimiques homogènes ou hétérogènes ont lieu à la surface de l'électrode dans la région associée aux phénomènes de surface. Le transfert électronique à la surface de l'électrode fait suite à ces réactions. Le transfert de masse de la surface de l'électrode vers la solution termine ce processus (**Figure II-1-v**).

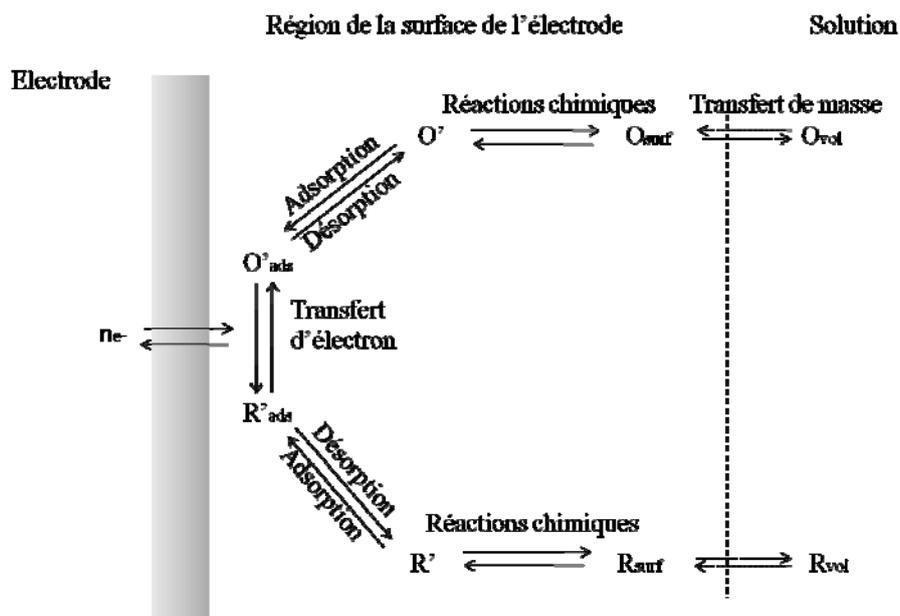


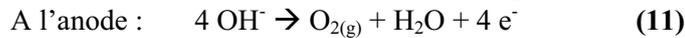
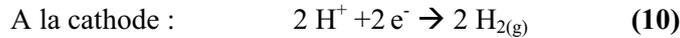
Figure II-1-v : Description générale d'une réaction à la surface d'une électrode [Mart. 2004]

Une partie de l'énergie fournie initialement sert donc déjà à mettre en mouvement les espèces ioniques et ainsi à assurer le transfert de masse. L'adsorption des espèces oxydantes à la surface des fibres de carbone est aussi responsable d'une partie des tensions de seuil observées. Dans le cas de la soude, des tensions de seuil très proches sont constatées pour les deux concentrations testées. Ceci s'explique par le fait que les espèces ioniques en présence sont les mêmes et la fonctionnalisation de surface aussi.

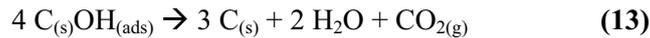
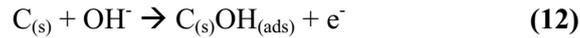
Les mécanismes chimiques d'oxydation vont maintenant être proposés pour chacun des électrolytes.

- Les différents mécanismes chimiques
- NaOH :

En ce qui concerne les traitements par NaOH, les réactions en jeu avant le début de l'abrasion des fibres de carbone sont les suivantes :



Lorsque l'énergie fournie est suffisante, la réaction à l'anode, est la suivante : [Yumi. 1996]



Kozlowski suggère une création d'oxygène pendant la réaction d'oxydation anodique dans la soude [Kozl. 1985] ce qui laisse penser qu'une partie de l'énergie délivrée est utilisée dans les **réactions (10)** et **(11)** au cours du traitement. Le mécanisme proposé par Yumitori fait état d'une étape de fonctionnalisation qui est, elle aussi, à l'origine d'une tension de seuil.

Il y a donc trois sources différentes à l'origine de la tension de seuil : le transfert de masse, les réactions non désirées (**Réactions (10) et (11)**) et l'adsorption de OH^- à la surface des fibres de carbone.

- HNO_3 :

Pour les traitements à base de HNO_3 , d'après Kashimura [Kash. 1999], le processus chimique conduisant au départ de carbone est dû à une réaction électrochimique indirecte. Dans un premier temps l'anion NO_3^- est transformé en radical NO_3^* . Celui-ci permet la création et l'adsorption d'anion OH^- qui conduit à la formation de $\text{C}_{(\text{s})}\text{OH}_{(\text{ads})}$ (**Figure II-1-w**). Les réactions suivantes seraient les **réactions (12)** et **(13)** proposées par Yumitori dans le mécanisme d'abrasion des fibres de carbone par la soude.

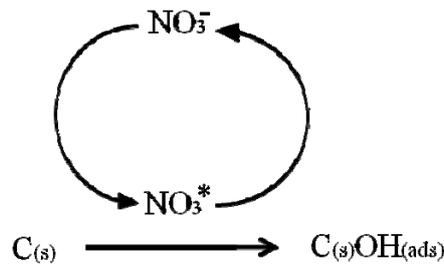


Figure II-1-w : Schématisation de la réaction anodique indirecte

Yumitori a également montré une dégradation de l'organisation du carbone en surface des fibres traitées par oxydation anodique dans une solution d'acide nitrique. La spectrométrie Raman lui a permis de mettre en évidence l'élargissement des bandes D à 1360 cm^{-1} et G à 1580 cm^{-1} ainsi qu'une augmentation du ratio d'intensité entre ces deux bandes [Yumi. 1996]. L'absence de tension de seuil dans le cas de HNO_3 peut s'expliquer par le fait qu'elle est très faible et/ou inférieure au pas de tension choisi.

- NaHCO_3 :

Un mécanisme possible avec NaHCO_3 comme électrolyte est proposé ci-après. HCO_3^- n'étant pas stable en solution on considère directement l'espèce CO_3^{2-} :



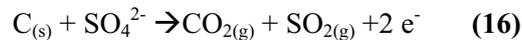
Il est aussi possible qu'il y ait formation d'anions OH⁻ lors de l'électrolyse selon la réaction suivante :



La suite du mécanisme serait alors le même que celui proposé pour NaOH (**Réactions (12) et (13)**). Des résultats présentés par Yumitori montrent que la fonctionnalisation de surface dans le cas de l'utilisation de NaHCO₃ est relativement proche de celle de NaOH [Yumi. 1996]. De plus les évolutions des propriétés mécaniques sont similaires. C'est pourquoi le mécanisme le plus probable passe par la création d'anion OH⁻ et donc les **réactions (15), (12) et (13)**

- H₂SO₄ :

Dans le cas de l'attaque du carbone par l'acide sulfurique, il est possible de proposer la réaction suivante :



Cependant il est difficile de proposer un mécanisme dans le cas de l'acide sulfurique. En effet, lors d'un traitement d'oxydation anodique dans de l'acide sulfurique il peut se former de nouvelles espèces telles que H₂O₂ ou H₂S₂O₈. La complexité du système rend donc délicate une proposition de mécanisme réactionnel.

Des mécanismes chimiques ont été proposés pour chacun des électrolytes. Dans le paragraphe suivant, des mécanismes d'attaque des fibres, d'un point de vue morphologique, vont être proposés de façon à expliquer les évolutions observées des propriétés mécaniques. Il faut toutefois rester prudent dans l'interprétation de ces résultats. En effet la dispersion n'a pas pu être suivie dans cette étude. Comme ceci peut être constaté sur les courbes de balayage en temps réalisées à la tension de travail sélectionnée, les courbes ne passent pas parfaitement par le point 15 min/3% de perte de masse. De plus lors des essais de traction monofilamentaire, les propriétés mécaniques peuvent être surévaluées dans le cas des traitements les réduisant fortement (Seules sont testées les fibres résistant à l'étape de préparation de l'éprouvette). Une sélection « naturelle » des fibres les moins fragiles peut alors se produire.

- Les mécanismes d'attaque de la fibre

- NaOH et NaHCO₃ :

NaOH et NaHCO₃ conduisent aux mêmes types de résultats. Le mécanisme suivant peut alors être proposé (Ce mécanisme est schématisé à la **figure II-1-y**.):

- dans un premier temps, les défauts initiaux superficiels sont éliminés par consommation de la couche de surface des fibres ; les propriétés mécaniques augmentent.
- cette consommation fait apparaître des nouveaux défauts qui sont des porosités internes à la fibre provenant de son élaboration (**Figure II-1-x**). Pour les faibles pertes de masse ces porosités sont à peine ouvertes ce qui se traduit sur les images de microscopie électronique à balayage par du « piting ». Ceci induit la chute des propriétés mécaniques. En effet les défauts internes sont maintenant des défauts de surface. Ils sont donc devenus des défauts critiques.
- Pour les pertes de masse plus importantes ces porosités sont ouvertes, ce qui se traduit par l'apparition de porosités sur les micrographies (SEM), et un léger gain en termes de propriétés mécaniques car la profondeur des défauts diminue.

Dans le schéma proposé ci-après les dimensions des couches ne sont pas respectées dans un souci de visibilité. D'après les photographies obtenues en microscopie électronique en transmission, l'extrême surface aurait une dimension de l'ordre de quelques nanomètres alors que la « sous-surface » s'étendrait sur quelques 300 nm (**Figure II-1-x**). Une perte de masse de 3 % sur une fibre de 8 µm ne présentant pas de porosité correspond à une consommation de 120 nm d'épaisseur. Ceci confirme les résultats obtenus car aux pertes de masse considérées cette couche est bien atteinte et l'augmentation initiale des propriétés mécaniques correspondant au lissage des défauts initiaux a bien lieu pour des pertes de masse très faibles. A noter, les zones blanches du schéma ne représentent pas des pores mais des domaines poreux.

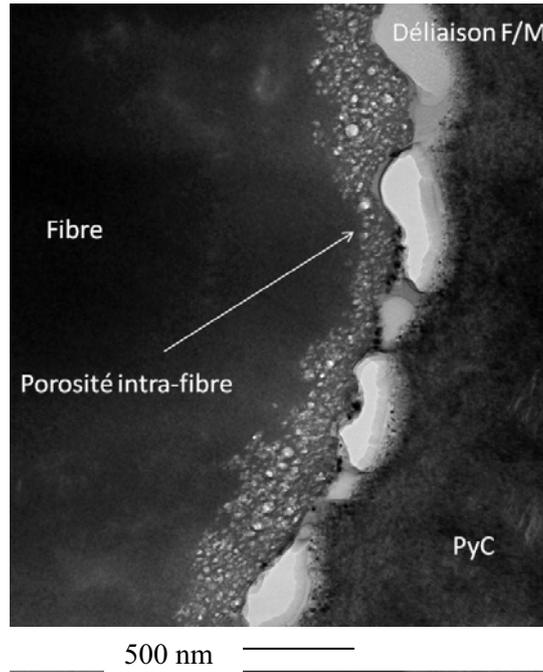


Figure II-1-x : Image de microscopie électronique en transmission de la fibre de l'étude en section

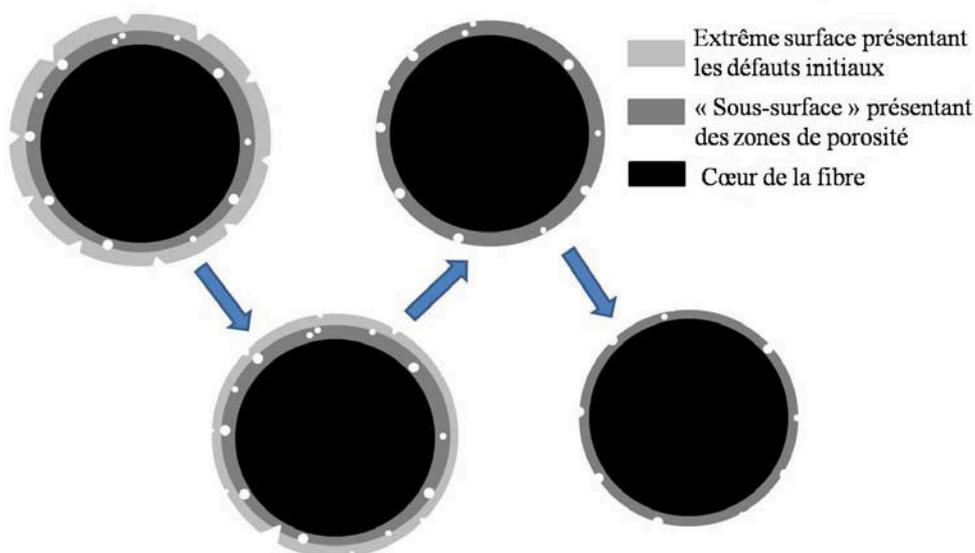


Figure II-1-y : Schématisation du mécanisme d'attaque

- HNO_3 et H_2SO_4 :

De la même façon les résultats obtenus avec les acides sont très similaires. Le mécanisme proposé est alors différent de celui présenté précédemment. L'attaque de la surface se ferait de manière uniforme. De ce fait les défauts initiaux ne sont pas lissés mais se propagent en même temps que la surface de la fibre est consommée (**Figure II-1-y**). Ils restent donc prépondérants, ce qui explique que les propriétés mécaniques restent stables.

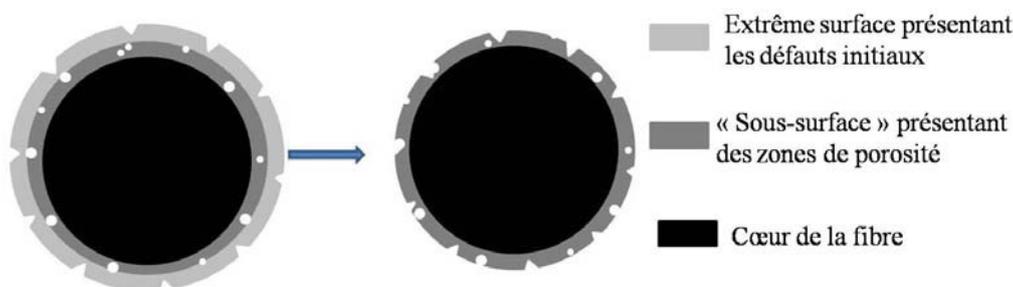


Figure II-1-y : Schématisation du mécanisme d'attaque

Les résultats présentés dans le **paragraphe II-1-3** ainsi que ces propositions de mécanismes permettent de sélectionner NaOH pour le changement d'échelle car le mécanisme d'attaque chimique est connu et il y a un lissage des défauts initiaux.

II-1-4-2. Le changement d'échelle

L'oxydation anodique permet bien de moduler les propriétés mécaniques des fibres de carbone. Le procédé est simple. Les résultats sont intéressants et montrent qu'il est possible de contrôler l'aspect de surface des fibres. Certains traitements amènent à des surfaces rugueuses, d'autres à des surfaces lisses. Tout réside dans le choix judicieux des paramètres.

Au vu de l'ensemble des résultats, les traitements à base de soude ont été retenus pour le changement d'échelle.

Des cubes de 30 mm d'arête ont été traités avec la solution de concentration 1 mol.L^{-1} afin de vérifier l'efficacité du traitement en profondeur. La surface de fibre plus importante exposée par le cube ne permet pas de se placer exactement dans les mêmes conditions que sur les premiers échantillons de plus petite taille (tension désirée 6V dans une solution concentrée à 1 mol/L, tension obtenue : 5,2 V). Après traitement, la perte de masse est de 0,84%. Alors que dans ces mêmes conditions, l'échantillon de plus petite taille présentait une perte de 3,2 %. Trois prélèvements de fibres ont été effectués au sein du cube : sur la face avant (face à la cathode), sur la face arrière et à cœur. Les fibres extraites ont été observées en microscopie électronique à balayage (**Figure II-1-x**).

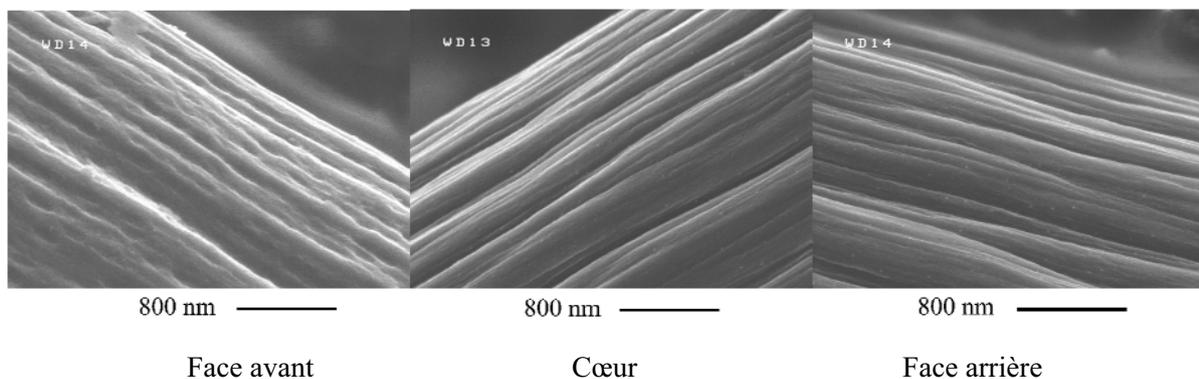


Figure II-1-z : Images (SEM) des prélèvements

Le cœur et la face arrière sont les zones les moins exposées au traitement. Les images de la **figure II-1-z** permettent de constater que le traitement n'est efficace que sur la face avant.

Le mécanisme proposé (**Réaction (12) et (13)**) conduit à définir la quantité d'anions OH^- nécessaire avant de réaliser un traitement. En effet, il faut quatre anions pour un départ de carbone. Dans le cas présent il y a un large excès d'anions OH^- par rapport à la quantité de carbone oxydé théorique. Il y a donc bien un problème de transfert de masse au sein de la préforme. Le procédé n'est donc pas adapté aux traitements de préformes volumineuses. Le traitement de nappes semble plus indiqué.

Par ailleurs cet électrolyte contient du sodium qui est un catalyseur d'oxydation. Des fibres ont donc été prélevées dans les mêmes zones et ont été analysées en XPS afin de quantifier la présence éventuelle de sodium.

Zone de prélèvement	% _{at} de sodium
Face avant	0,24
Cœur	0,84
Face arrière	0,48

Tableau II-1-1 : Résultats des analyses XPS

Ces résultats montrent qu'il reste des traces de sodium même après lavage. La difficulté d'accéder au cœur lors de l'étape de lavage explique le fait que la concentration y soit plus importante. Le sodium s'adsorbe à la surface des fibres. La présence de sodium est rédhibitoire concernant les applications visées pour les matériaux de cette étude.

Une solution possible est de traiter à 1700°C les préformes afin d'éliminer ce sodium.

Les traitements par oxydation anodique sont écartés car ils ne sont pas adaptés aux préformes utilisées dans cette étude (diamètre extérieur 155 mm, diamètre interne 85 mm et épaisseur 30 mm). Cependant des résultats intéressants ont été obtenus. Tout d'abord deux types d'attaques en fonction des électrolytes ont été différenciés. Dans certaines conditions, les propriétés mécaniques des fibres traitées ont été améliorées. La caractérisation de la surface des fibres reste toutefois un problème. Il n'a pas été possible de vérifier s'il y a eu augmentation du nombre de carbones de bord de plan. Aucune des caractérisations testées (spectrométrie Raman, mesure ASA, mesure de surface spécifique par la méthode BET...) n'a pas permis de mettre en évidence une quelconque variation des propriétés de surface. En effet deux mécanismes de consommation de la surface peuvent avoir lieu (**Figure II-1- α**).

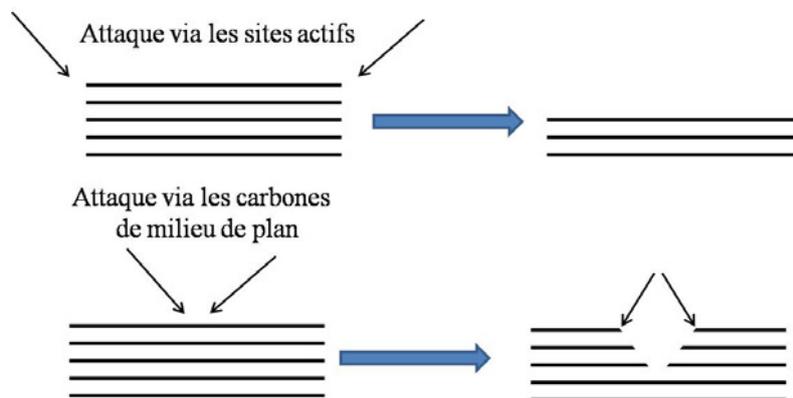


Figure II-1- α : Mécanismes de lissage

La suite de ce chapitre va maintenant s'attacher à la description de l'étude des oxydations ménagées.

II-2. Les oxydations ménagées

Afin de moduler la force de la liaison F/M en favorisant une croissance orientée du pyrocarbone, il a été envisagé des traitements de surface des fibres par oxydation ménagée. En effet, comme cela a été présenté dans le premier chapitre de ce mémoire, en choisissant des atmosphères appropriées il semble possible de créer de nouveaux carbones de bord de plan. La présence d'eau sous forme vapeur permet, d'après la littérature, par occupation des sites actifs d'inhiber l'attaque des carbones de bord de plan par l'oxygène et ainsi de favoriser l'attaque des carbones de milieu de plan et donc la création de nouveaux sites actifs.

II-2-1. Conditions expérimentales

Les différentes atmosphères étudiées sont : O_2/N_2 , $O_2/H_2O/N_2$ et H_2O/N_2 . Lorsque l'une des atmosphères suivantes $O_2/H_2O/N_2$ ou H_2O/N_2 a été utilisée, le taux d'humidité a été fixé à 10 kPa.

Ce qui donne les pressions partielles suivantes en oxygène, en vapeur d'eau et en azote :

- Pour l'air sec : 18 kPa d' O_2 , 0 kPa d' H_2O et 82 kPa d' N_2
- Pour le mélange air/vapeur d'eau : 16 kPa d' O_2 , 10 kPa d' H_2O et 74 kPa d' N_2
- Pour le mélange vapeur d'eau/azote : 0 kPa d' O_2 , 10 kPa d' H_2O et 90 kPa d' N_2

La première phase de l'étude, concernant les oxydations ménagées sous ces différentes atmosphères, consiste à déterminer les énergies d'activation des réactions d'oxydation des fibres de carbone dans ces conditions. Ces traitements ont été effectués dans un four d'oxydation dont le schéma de principe est le suivant :

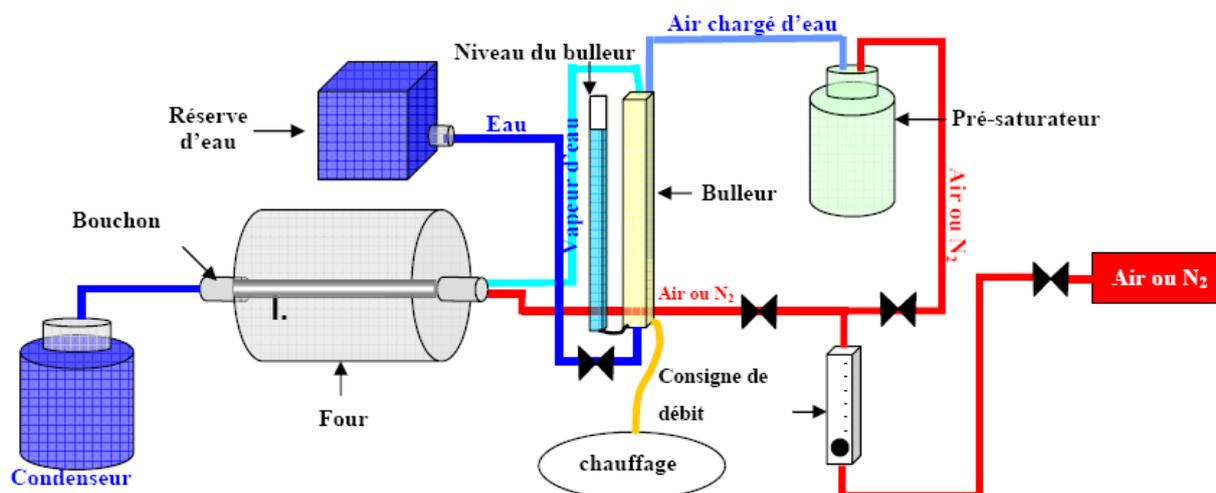


Figure II-2-a : Four d'oxydation

Le choix du gaz d'entrée est fait avant le débitmètre : air comprimé ou azote. Dans le cas d'une oxydation sous air, le gaz est directement introduit dans le four. Si l'atmosphère désirée est chargée en vapeur d'eau, le gaz initial (l'air comprimé ou l'azote) doit tout d'abord circuler dans le pré-saturateur : il s'agit d'un bulleur plongé dans de l'eau liquide à température ambiante. Le gaz commence alors à se charger en vapeur d'eau ($P_{H_2O}(20^\circ C) = 17,535 \text{ mm Hg} = 2,3 \text{ kPa}$).

Il est ensuite conduit en fond de colonne et passe là encore par un bulleur. Cette colonne est remplie d'eau. Le niveau de l'eau est maintenu grâce à une réserve. La colonne est chauffée et sa température est définie en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau désirée. Par exemple, la **figure II-2-b** présente l'évolution de la pression de vapeur d'eau en fonction de la température pour des températures comprises entre 40°C et 50°C. Si la proportion d'eau recherchée est de 10 % (soit 10 kPa) cela correspond à une pression de vapeur d'eau de 76 mm Hg (760 mm Hg = 10⁵ Pa = 1 bar). Il est possible de voir à la **figure II-2-b** que la température de la colonne doit donc être de 46,2°C.

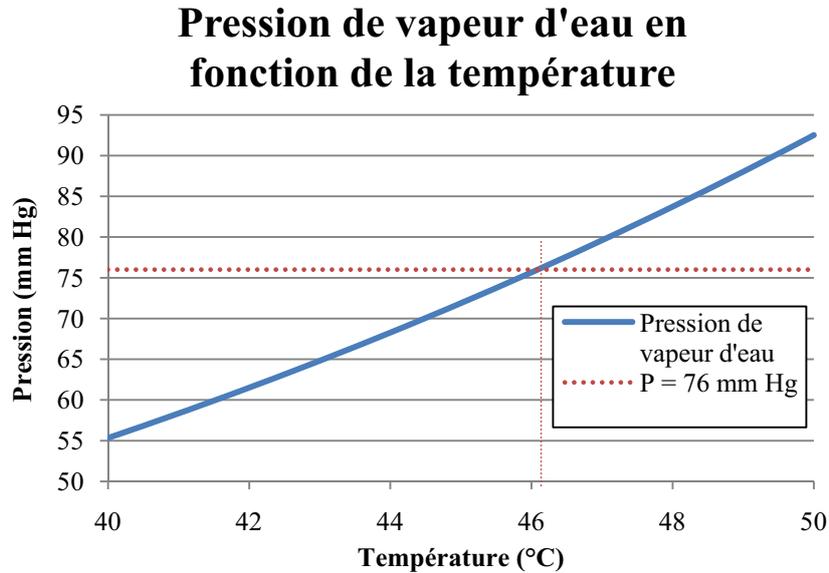


Figure II-2-b : Evolution de la pression de vapeur d'eau en fonction de la température entre 40°C et 50°C

Afin de rester dans un régime réactif et donc dans un domaine contrôlé par les réactions de surface, le flux de consommation doit être inférieur au 1/100^{ème} du flux d'alimentation [Zanc. 2005]. La quantité maximale de fibres de carbone qu'il est possible d'introduire dans ce four étant de l'ordre de dix grammes, l'étude faite par Zancanaro permet de fixer le débit total à 260 L.h⁻¹.

Le taux d'humidité expérimental est vérifié grâce au calcul suivant :

$$P(H_2O) = \left[\frac{\left((m_r(i) - m_r(f)) + (m_p(i) - m_p(f)) \right) \times \frac{V_M}{t}}{M_{H_2O} \times Q_{total}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Où :

$P(H_2O)$ Pression partielle en eau en kPa

t : durée en heure

$m_r(i)$ et $m_r(f)$: masse d'eau de la réserve initiale et finale en g

$m_p(i)$ et $m_p(f)$: masse d'eau du pré-saturateur initiale et finale en g

M_{H_2O} : masse molaire en g/mol

V_M : volume molaire en L/mol

Q : débit en L/h

Grâce à cette installation, des lois cinétiques du type suivant, pour une atmosphère donnée, peuvent alors être déterminées :

$$k = k_0 \times e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \times (P_x)^n \quad (2)$$

Cette équation devient :

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + \ln(k_0(P_x)^n) \quad (3)$$

Où :

k = vitesse en h^{-1}

E_a = Energie d'activation en $J.mol^{-1}$

R = Constante des gaz parfaits = $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$

T = Température en K

$P(x)$ = Pression partielle de l'espèce x

II-2-2. Détermination des énergies d'activation

Il est donc aisé de calculer l'énergie d'activation à partir de la pente ($-E_a/R$) de la courbe $\ln(k) = f(1/T)$ (**Equation (3)**). De façon à ne pas modifier significativement la surface géométrique exposée au flux de gaz et donc de rester en régime réactif, la perte de masse des échantillons est limitée à quelques pourcents (de préférence 3%).

Pour une atmosphère donnée et diverses températures, le temps nécessaire pour atteindre une perte de masse de l'ordre de 3% est mesuré. Les échantillons ont une taille de l'ordre de $10*10*2 \text{ mm}^3$. Les énergies d'activation sont donc obtenues pour chacune des atmosphères définies précédemment.

- Sous air sec, $O_2/H_2O/N_2$ (18/0/82) :

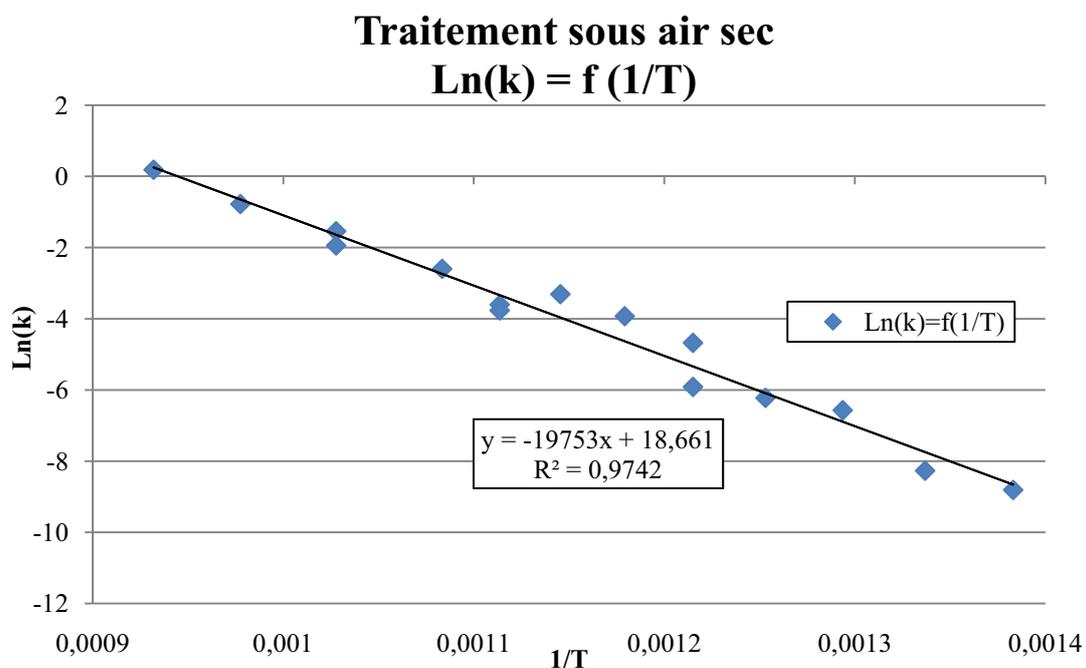


Figure II-2-c : $\ln(k)=f(1/T)$ sous air sec

La valeur de l'énergie d'activation sous air sec (l'oxygène est la seule espèce oxydante) peut être extraite : $E_a = 164 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour nos fibres traitées à une température supérieure à 1600°C .

- Sous mélange vapeur d'eau-diazote, $O_2/H_2O/N_2$ (0/10/90) :

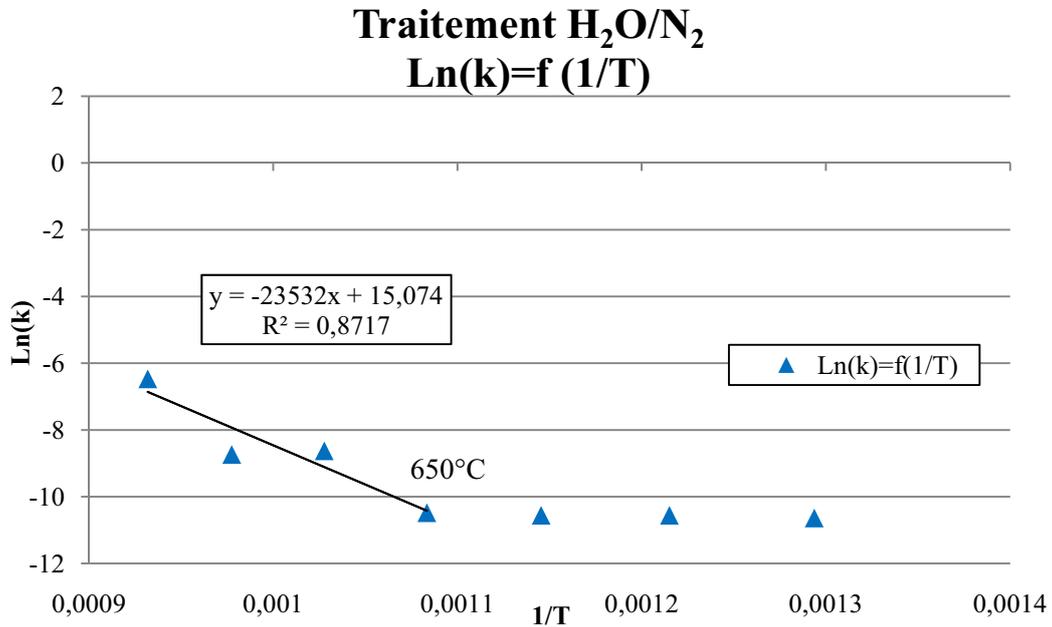


Figure II-2-d : $\text{Ln}(k)=f(1/T)$ sous le mélange vapeur d'eau-diazote

L'absence de variation de masse dans le domaine des basses températures permet de mettre en évidence que la réaction ne débute qu'à partir de 650°C sous le mélange vapeur d'eau-diazote. Dans le cas où la seule espèce oxydante est la vapeur d'eau, l'énergie d'activation est : $E_a = 195 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

- Sous air humide, $O_2/H_2O/N_2$ (16/10/74) :

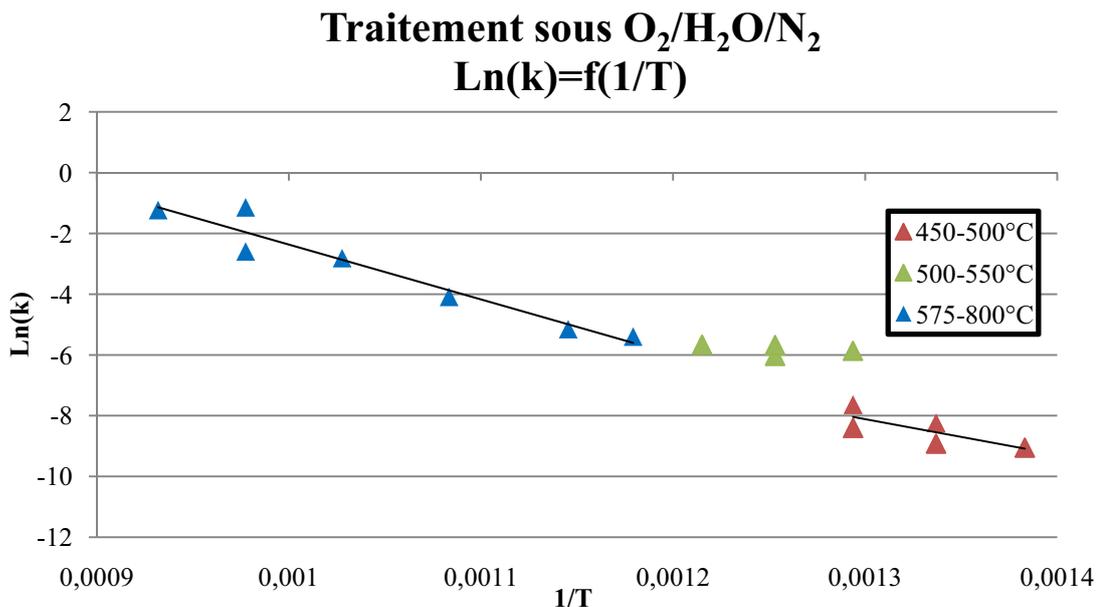


Figure II-2-e : $\text{Ln}(k)=f(1/T)$ sous air humide

Il est intéressant de constater qu'il y a une gamme de température, entre 500°C et 550°C dans laquelle l'oxydation du carbone est fortement ralentie. Ceci met en évidence l'inhibition de l'oxydation par la vapeur d'eau. La température de 500°C marque la transition entre les deux premiers domaines.

Dans le cas du mélange gazeux oxygène/vapeur d'eau/diazote l'énergie d'activation est $E_a = 143 \text{ kJ.mol}^{-1}$ si la régression linéaire est faite sur l'ensemble du domaine (450-800°C). Bien qu'étant une approximation cette valeur est utilisée dans la suite afin de déterminer des vitesses de consommation.

Les lois d'oxydation sous ces différentes atmosphères peuvent alors être écrites :

- sous 18 kPa d'O₂, 0 kPa d'H₂O et 82 kPa d'N₂ :

$$k = 1,27.10^8 \times e^{\left(\frac{-164226}{RT}\right)} \quad (4)$$

- sous 0 kPa d'O₂, 10 kPa d'H₂O et 90 kPa d' N₂ :

$$k = 3,52.10^6 \times e^{\left(\frac{-195645}{RT}\right)} \quad (5)$$

- sous 16 kPa d'O₂, 10 kPa d'H₂O et 74 kPa d'N₂ :

$$k = 2,83.10^6 \times e^{\left(\frac{-142610}{RT}\right)} \quad (6)$$

Grâce à ces lois il est possible de tracer la vitesse de consommation des fibres en $\mu\text{m/h}$ en fonction de la température pour chacun des mélanges gazeux testés.

En effet la relation entre la vitesse de réaction en h^{-1} et la vitesse de réaction en $\mu\text{m.h}^{-1}$ est la suivante :

$$k(\mu\text{m. h}^{-1}) = \frac{k(\text{h}^{-1}) \times r}{2} \quad (7)$$

Où r est le rayon des fibres en μm

Ces courbes sont reportées à la **figure II-2-f** :

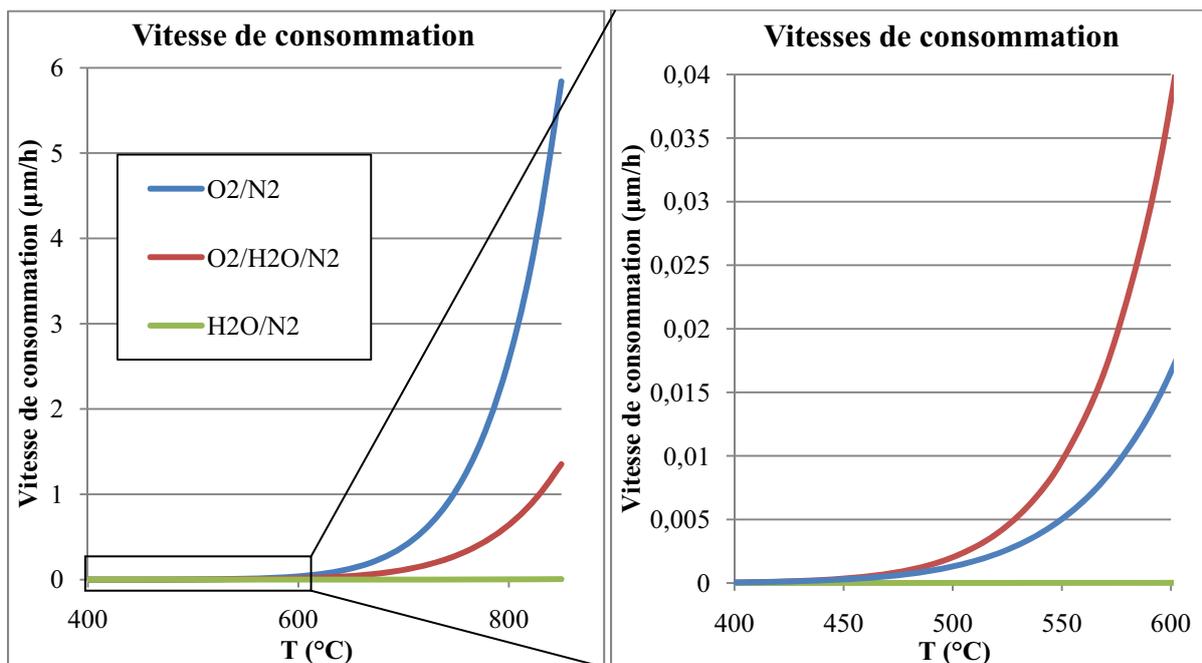


Figure II-2-f: Vitesse de consommation sous les différents mélanges gazeux

Les oxydations ménagées sont envisagées dans le but de créer de nouveaux carbones de bord de plan. D'après les résultats présentés jusqu'ici ceci semble réalisable sous le mélange $O_2/H_2O/N_2$. Il est ainsi possible de :

- désactiver les bords de plan lors du processus d'oxydation grâce à la présence de vapeur d'eau
- contrôler les vitesses d'oxydation en se plaçant à basses températures : dans ces conditions les vitesses d'oxydation sont lentes et permettent donc un meilleur contrôle et une meilleure homogénéité.

La température de $550^\circ C$ a été retenue pour la suite de l'étude de façon à avoir des vitesses de réaction acceptables que ce soit dans le milieu gazeux oxydant constitué d'air sec ou du mélange $O_2/H_2O/N_2$. La suite de l'étude a consisté à étudier l'évolution des propriétés mécaniques des fibres soumises à différents temps d'oxydation (correspondants à différentes pertes de masse) en traction monofilamentaire. Pour cette partie de l'étude, les pertes de masses de 0,5 à 6 % ont été recherchées lors de ces oxydations. Pour cela les temps de traitements peuvent être estimés grâce aux lois cinétiques d'oxydation précédemment établies (relation (4) pour l'air sec et (6) pour le mélange $O_2/H_2O/N_2$). Les pertes de masses ont été relativement difficiles à contrôler lors des traitements sous le mélange air/vapeur d'eau car la vitesse déterminée est une approximation.

II-2-3. Les propriétés mécaniques des fibres

- Conditions des essais d'oxydation

Des échantillons de préforme de taille $60*20*3 \text{ mm}^3$ ont été traités sous deux atmosphères différentes : air sec et le mélange air-vapeur d'eau. En faisant varier les durées de traitement, la perte de masse générée par l'oxydation a ainsi été contrôlée. Des tests mécaniques ont permis de caractériser mécaniquement les fibres (contrainte à rupture, module de Weibull) et l'évolution de leur état surface a été suivie par des observations en microscopie électronique à balayage.

- Paramètres des essais de traction monofilamentaire

Dans le cas de cette étude, les longueurs de jauges sont de 10, 25 et 40 mm. Pour chaque traitement, un lot de fibres a été sollicité en traction. L'obtention des contraintes à rupture σ_R , a permis, grâce à la statistique de Weibull, de déterminer les contraintes moyennes $\sigma_{0,5}$ correspondant à la valeur de la contrainte à laquelle la probabilité de rupture est égale à la probabilité de survie de la fibre.

- Résultats

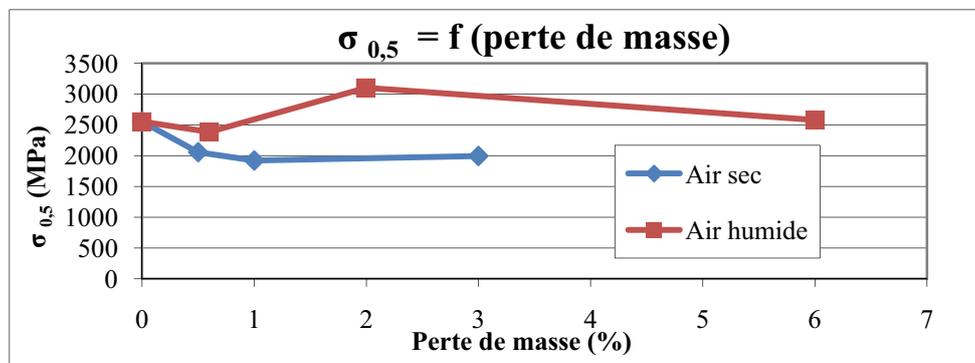


Figure II-2-g : Evolution de $\sigma_{0,5}$ en fonction de la perte de masse pour les différentes atmosphères

Les fibres traitées sous air humide présentent une contrainte équivalente, voire supérieure (2500 à 3000 MPa), à celle des fibres témoins (**Figure II-2-g**). Le maintien des propriétés est à relier avec l'état de surface lissé des fibres sous l'action de la vapeur d'eau (**Figure II-2-h (c)**). Cela a pour effet de diminuer le nombre de défauts de surface et donc d'entraîner une augmentation de la contrainte à rupture. Pour des pertes de masse importantes (>2 %) l'eau attaque plus en profondeur la surface de la fibre, conduisant à l'apparition de nouveaux défauts et donc une baisse de la contrainte. En effet les zones poreuses de la fibre (**Figure II-1-x**) induisent une probabilité de rencontre de défaut au cours de la consommation de la sous-couche. A l'inverse, les fibres traitées sous air sec présentent une diminution de la contrainte. Effectivement, les clichés de la **figure II-2-h (b)** (SEM) ont permis de mettre en évidence la présence de défauts à la surface des fibres. L'accentuation des défauts initiaux conduit à l'augmentation du nombre de sites de concentration de contrainte à l'origine d'une diminution de la contrainte à rupture.

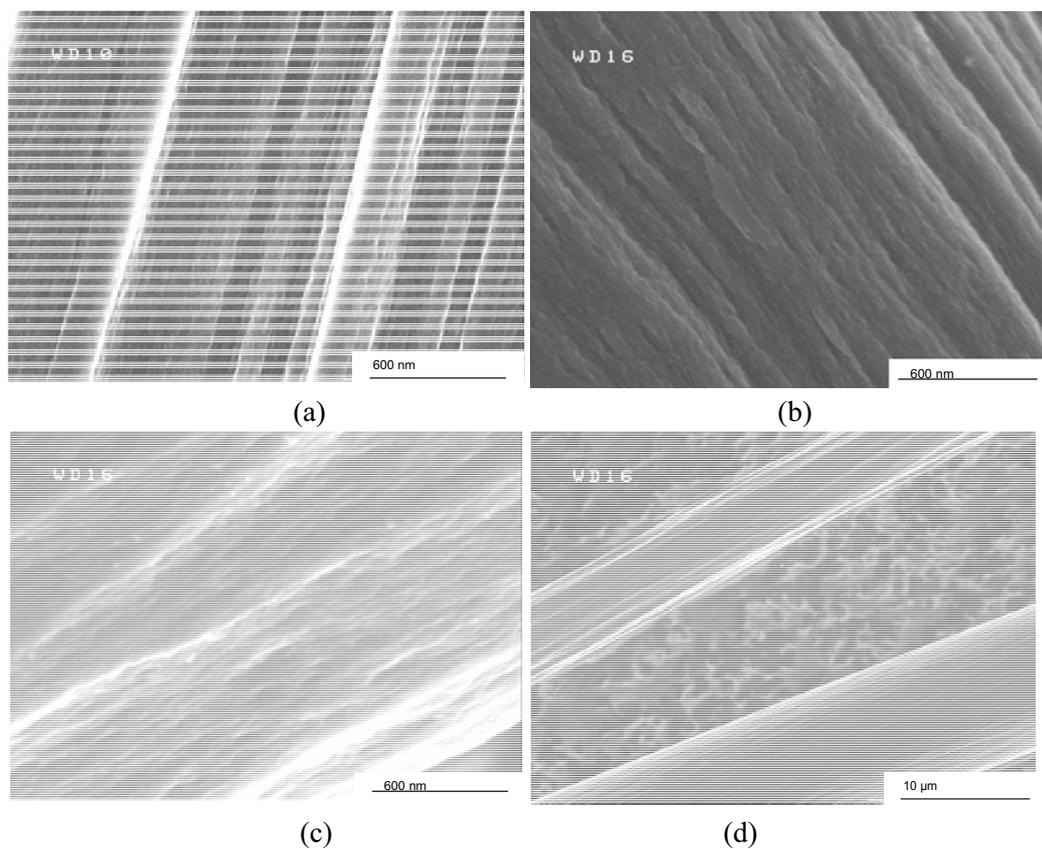


Figure II-2-h : Photographies (SEM) de la surface des fibres (a) fibres témoins ; (b) fibres traitées sous air sec avec 3% de perte de masse ; (c) fibres traitées sous air humide avec 6% de perte de masse ; (d) fibres traitées sous air humide avec 6% de perte de masse

Les clichés (SEM) de la **figure II-2-h** permettent de comparer les actions des deux atmosphères testées, de différencier le type d'attaque en fonction de l'atmosphère utilisée lors de l'oxydation et ainsi de mettre en évidence une différence de réactivité des carbones de la fibre vis-à-vis des atmosphères. La surface des fibres initiales (**Figure II-2-h (a)**) présente de larges stries orientées longitudinalement. La surface des fibres traitées sous air sec présente de nombreux défauts (**Figure II-2-h (b)**) caractéristiques d'un tel traitement, et ce, dès les faibles pertes de masse (0,5%). Ceci est dû à l'accentuation des défauts initiaux.

La présence de ces défauts associée à une perte de masse aussi faible, renseigne sur le coté néfaste de l'oxydation dans ces conditions. En effet, ces défauts peuvent être initiateurs d'une rupture prématurée des fibres. Les fibres traitées sous air sec présentent une attaque très marquée de leur surface. Elles sont donc très sensibles à l'oxydation sous air sec et le nombre de sites actifs n'a pas été forcément accru.

En revanche, la surface des fibres traitées sous air humide ne semble présenter aucune attaque significative en deçà d'une perte de masse de 6% (**Figure II-2-h (c)**). Contrairement au traitement précédent, la surface de la fibre a subi un lissage ainsi qu'une diminution de son diamètre. Il est important de noter ici l'inhomogénéité de l'attaque (**Figure II-2-h (d)**).

Pour chaque lot de fibres, une distribution linéaire de Weibull a été établie (**Figure II-2-i**).

Suite au traitement sous air sec, le module de Weibull des fibres est nettement plus bas pour des faibles pertes de masse (0,5-1%). Cette baisse est facilement expliquée par la présence de nombreux défauts de surface observés. Ceci serait dû à l'attaque sélective des défauts majeurs, ce qui conduit à une augmentation de la dispersion et donc à une chute du module de Weibull. En revanche, pour une perte de masse plus importante (3%), le module tend à revenir à la valeur témoin. En effet, il y a de nombreux défauts plus homogènes en taille et répartis plus régulièrement. Cela se traduit par une chute importante des propriétés à rupture mais une augmentation du module de Weibull.

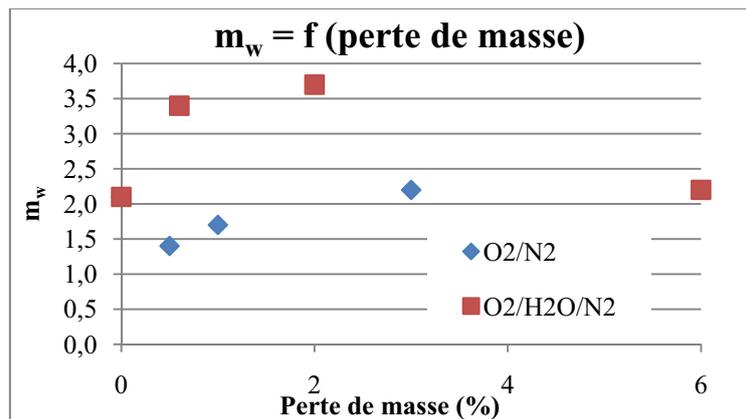


Figure II-2-i : Evolution des modules de Weibull en fonction des pertes de masse pour les deux atmosphères

Le traitement sous le mélange air-vapeur d'eau présente la tendance contraire. Comme observé sur les photographies (SEM) de la **figure II-2-h**, la surface des fibres est lissée sous l'action combinée des molécules d'eau et d'oxygène. Il s'en suit une diminution du nombre de défauts et ainsi une augmentation du module de Weibull. Or, pour une perte de masse plus importante (>2%), l'oxydation commence à attaquer les surfaces plus en profondeur et contribue donc à l'apparition de nouveaux défauts, ce qui se manifeste par une chute du module de Weibull.

Les mécanismes d'attaque peuvent être schématisés comme le montre la **figure II-2-j**. L'attaque sous air sec accentuerait les défauts existants pendant que le mélange O₂/H₂O/N₂ lisserait dans un premier temps les défauts initiaux avant d'en dégager des nouveaux. L'oxydation sous air humide aurait donc un mécanisme d'attaque similaire à celui proposé dans le cas des oxydations anodiques avec NaOH et NaHCO₃ mais les propriétés mécaniques n'évoluent pas de la même façon.

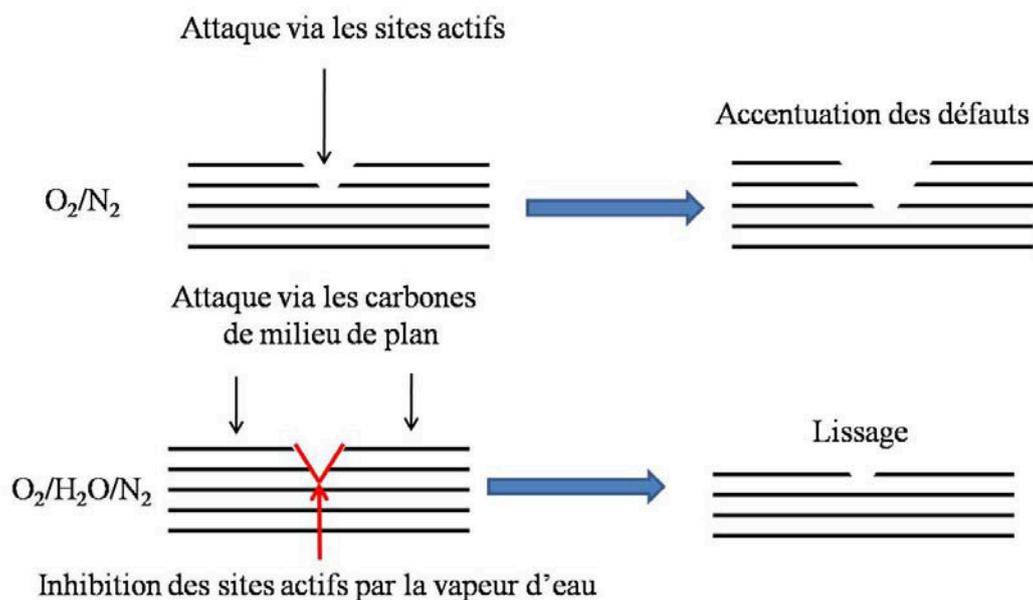


Figure II-2-j : Schématisation des attaques en fonction de l'atmosphère

Le fait que les évolutions des propriétés mécaniques des fibres traitées en présence de vapeur d'eau soient différentes de celles observées lors d'une oxydation anodique sous NaOH ou NaHCO₃ peut s'expliquer par le fait que l'oxydation en présence de vapeur d'eau est très lente et favorise une consommation très homogène du carbone ce qui conduit à des propriétés mécaniques meilleures.

La topographie de surface des fibres de l'étude a pu être modulée lors de traitement d'oxydation en fonction de la nature de la phase gazeuse oxydante et du temps d'oxydation. L'oxydation sous le mélange air-vapeur d'eau entraîne un lissage de la surface des fibres, et permet de garantir des valeurs de propriétés mécaniques équivalentes à celles des fibres initiales. Cependant le traitement semble être inhomogène, ce qui témoigne de la différence de réactivité des fibres. Quant à la création de nouveaux sites actifs, permettant de nouveaux points d'ancrage F/M, il est difficile de dire à ce stade de l'étude si de nouveaux carbones de bord de plan ont été créés car aucune différence n'a pu être faite entre les surfaces des fibres initiales et des fibres traitées (spectrométrie Raman, Mesure de surface spécifique par la méthode BET, mesure de surface active).

II-2-4. Changement d'échelle

La dernière partie de l'étude sur les oxydations ménagées concerne la mise en place d'un four permettant de traiter des préformes de taille plus importante (diamètre extérieur 155 mm, diamètre interne 85 mm et épaisseur 30 mm) afin d'élaborer des composites et d'évaluer la force de la liaison F/M via des essais mécaniques sur composite.

Etant donné que les quantités de carbone traitées sont plus importantes, il a été décidé d'amener les gaz et l'eau liquide dans le four par deux circuits différents. Une fois dans le four, le gaz est chauffé jusqu'à la température de travail désirée dans un serpentin. L'eau est vaporisée puis portée à la température voulue dans un serpentin également. Une fois le gaz et la vapeur d'eau à température ils sont mélangés avant de pénétrer dans l'enceinte de travail (**Figure II-2-k**). Les serpentins ont été dimensionnés de façon à permettre à l'eau d'être vaporisée et portée à la température voulue (de même pour l'air). Le débit de gaz a été fixé à une valeur maximale de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, le débit d'eau à $0,2 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ (ce qui équivaut à $0,900 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et la température de travail maximale est de 600°C .

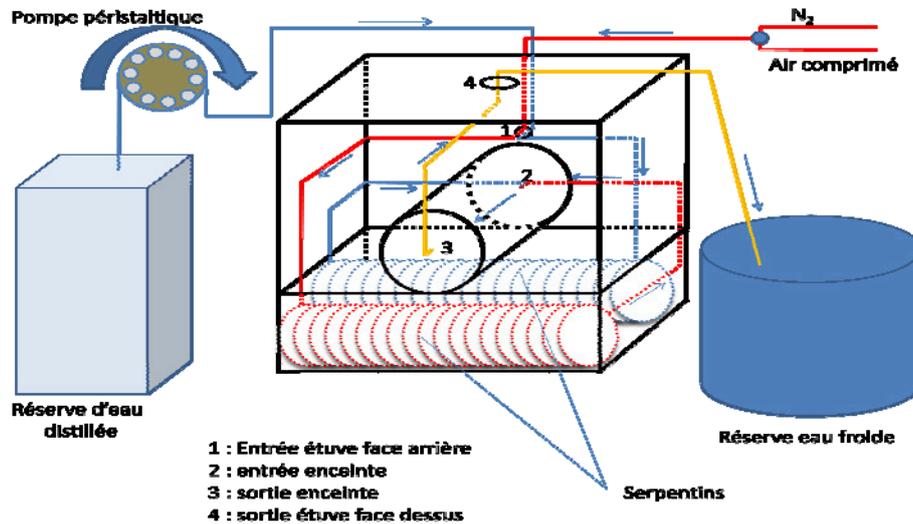


Figure II-2-k : Schéma de principe du four de traitement

Les traitements effectués sur les préformes complètes ont conduit à des pertes de masse très variables. De plus il a été constaté que la face avant subit une oxydation bien supérieure au reste de la préforme. Plusieurs hypothèses peuvent alors être avancées :

- Les cinétiques d'oxydation ayant été établies pour des pertes de masse relativement faibles (de l'ordre de 3%), si celles-ci sont dépassées sur cette face, alors les cinétiques ne sont plus correctes. En effet pour des pertes de masses plus importantes, la structure interne de la fibre est alors atteinte et étant de nature différente les cinétiques ne sont plus les mêmes.

- Les serpentins étant en cuivre, ils s'oxydent sous l'action des espèces oxydantes et de la température pour former du Cu_2O et du CuO . Seulement les dilatations thermiques subies, provoquent la fissuration de ces oxydes et ne permettent pas de passiver le cuivre. En effet le coefficient de dilatation thermique du cuivre est de $16,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ alors que ceux des oxydes sont respectivement de $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Sait. 2001] et [Kryn. 2008]. Il est ainsi possible d'avoir des particules d'oxyde de cuivre transportées par les gaz. Le cuivre étant un catalyseur d'oxydation, il favorise la consommation du carbone et ne permet plus de suivre les cinétiques établies. Des essais réalisés avec des serpentins en acier inoxydable permettraient d'éliminer une des hypothèses.

Ces problèmes rencontrés nous ont conduit à stopper cette voie de recherche.

La suite de ce chapitre concerne donc le dernier procédé retenu : les traitements par plasma.

II-3. Les traitements par plasma

Les traitements par plasma ont été réalisés à l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH-Ecully 69). Ces traitements ont pour objectif d'augmenter l'aire de surface active des fibres de carbone.

II-3-1. Les conditions de traitement

L'IFTH a réalisé les traitements plasma sous vide (prototype IFTH plasma basse pression, 2,45 GHz). L'équipement utilisé est composé de quatre parties principales :

Une alimentation en gaz : cinq lignes de gaz et une ligne "liquide/gaz" indépendantes contrôlent et régulent le débit des gaz, et permettent l'utilisation de mélanges. Les cinq lignes de gaz utilisent des produits conditionnés sous forme de gaz en bouteille. Elles correspondent à différents types de traitements : décapages (Ar, He, H₂, ...), oxydation (air, O₂, CO₂, ...), nitruration (N₂, NH₃, ...), fluoration (CF₄, SF₆, monomères fluorés ...) et dépôts plasmas (C₂H₂F₂, acétylène, propène, ...). La ligne "liquide / gaz" permet l'utilisation de produits sous forme liquide mais qui ont une tension de vapeur supérieure à la pression de travail. Elle offre la possibilité de traiter avec les réactifs liquides utilisés dans la chimie traditionnelle (eau, alcool ...) ainsi que des monomères à tension de vapeur comprise entre la pression atmosphérique et la pression de travail (Hexaméthylsiloxane...).

Un réacteur : il est constitué d'un cylindre en acier inoxydable de 45 cm de diamètre et de 45 cm de hauteur, soit un volume proche de 90 litres (**Figure II-3-a**). La partie supérieure est prolongée par un tube de quartz dans lequel est généré le plasma. Les échantillons sont posés à l'intérieur sur une grille métallique perforée. La distance entre ces derniers et la source de plasma peut être modifiée.

Un générateur micro-onde : l'énergie nécessaire à la création du plasma est fournie par un générateur micro-onde (fréquence 2450 MHz) pouvant délivrer 1 200 W.

Un groupe de pompage : le pompage est assuré par des pompes primaire et secondaire, tous les deux assistés par des pompes à palettes. Le pompage secondaire est essentiellement utilisé pour un dégazage poussé avant traitement, le pompage primaire servant dans les conditions normales de plasma.



Figure II-3-a : Installation plasma sous vide IFTH [IFTH 2008]

Un schéma descriptif du montage est présenté à la **figure II-3-b** :

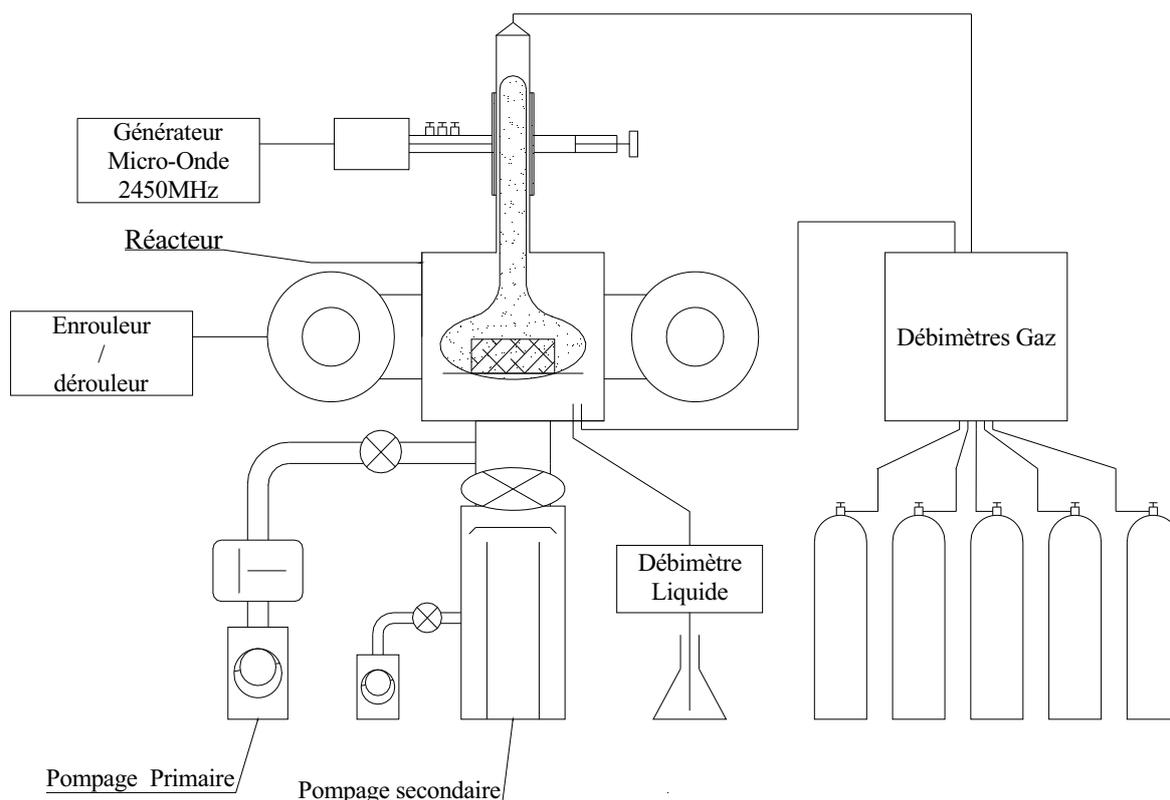


Figure II-3-b : Schéma de l'appareillage plasma [IFTH 2008]

Un four permettant de travailler à pression réduite ($2 \cdot 10^{-1}$ hPa, $T_{\max} = 250$ °C) complète l'installation pour pré-sécher les échantillons contenant beaucoup d'eau ou les préchauffer afin de modifier les conditions de traitement.

L'installation permet donc de faire varier les paramètres suivants :

- la nature de la phase gazeuse
- le débit de pompage (de 120 à 300 m³/h) par la variation de fréquence du moteur de la pompe (20 à 50 Hz),
- la durée du traitement
- la température de l'échantillon (20 à 250°C)

L'étude bibliographique, concernant les traitements par plasma présentée au chapitre précédent, alliée au savoir faire de l'IFTH dans le domaine des plasmas ainsi qu'à des pré-essais réalisés à l'IFTH ont permis de sélectionner les gaz suivants : CO₂, O₂, H₂O ainsi que le mélange CF₄/O₂.

En effet, l'étude bibliographique a pu mettre en évidence la possibilité d'augmenter l'aire de surface active par des traitements par plasma d'oxygène. H₂O et CO₂, sont eux aussi susceptibles de créer de nouveaux carbones de bord de plan grâce à des processus proches de ceux de l'oxydation. Pour finir l'expertise de l'IFTH a permis de sélectionner le mélange CF₄/O₂ présentant un pouvoir abrasif.

Il a été choisi de faire varier les durées de traitement entre 5 minutes et 25 minutes de façon à rester dans des conditions acceptables dans le cas d'une industrialisation d'un tel procédé.

Pour valider l'intérêt de la technologie tout en minimisant le nombre d'essais, seize conditions de traitement ont été définies, à savoir quatre par type de gaz (**Tableau II-3-1**). Trois essais supplémentaires ont été ajoutés pour un type de phase gazeuse choisi (CF_4/O_2), dans les conditions intermédiaires (à savoir $T = 135^\circ\text{C}$, $f = 35 \text{ Hz}$ et $t = 15 \text{ min}$) afin de vérifier la reproductibilité de tels traitements.

Le **tableau II-3-1** récapitule l'ensemble des traitements réalisés et les conditions de mise en œuvre des plasmas :

Matériau	Référence	Gaz	Température ($^\circ\text{C}$)	Durée (min)	Fréquence (Hz)
PAP 1761	08018	CF_4/O_2	135	15	35
PAP 1761	08019	CF_4/O_2	135	15	35
PAP 1761	08020	CF_4/O_2	135	15	35
PAP 1762	08021	CF_4/O_2	250	25	50
PAP 1763	08022	CF_4/O_2	20	5	50
PAP 1764	08023	CF_4/O_2	20	25	20
PAP 1765	08024	CF_4/O_2	250	5	20
PAP 1771	08076	H_2O	250	5	20
PAP 1772	08077	H_2O	20	25	50
PAP 1773	08078	H_2O	250	25	50
PAP 1774	08079	H_2O	20	5	20
PAP 1775	08080	O_2	250	25	20
PAP 1776	08083	O_2	20	25	20
PAP 1777	08084	O_2	20	5	50
PAP 1778	08085	O_2	250	5	50
PAP 1779	08086	CO_2	20	25	20
PAP 1780	08087	CO_2	20	5	50
PAP 1781	08088	CO_2	250	25	50
PAP 1782	08089	CO_2	250	5	20

Tableau II-3-1 : Conditions des traitements par plasma.

Pour chacune des conditions de traitement un lot composé de trois préformes (diamètre externe de 155 mm, diamètre interne de 85 mm et épaisseur de 30 mm) ainsi que deux cœurs de préforme (diamètre de 85 mm et épaisseur de 30 mm) a été introduit dans l'enceinte. Les préformes sont traitées en statique dans les conditions d'essais définies. Les échantillons traités à 135°C ou 250°C sont chauffés dans le four sous une pression de 2.10^{-1} hPa pendant quelques heures. Les échantillons sont posés à plat sur la grille. La face exposée au plasma est repérée.

Pour ce qui est des traitements avec le mélange CF_4/O_2 , les paramètres fixés sont :

- le débit du gaz (200 sccm),
- le ratio CF_4 / O_2 (50/50)
- le lieu d'introduction de chaque gaz (haut),
- la distance entre l'échantillon et la source d'excitation (47 cm),
- la puissance micro-onde injectée (900 W).

Après cette campagne l'installation est arrêtée. En effet, le réacteur de l'IFTH est dédié aux traitements à base fluorée une partie de l'année. Pour éliminer complètement la contamination des parois par les dépôts de fluor et ainsi éviter une pollution éventuelle lors des traitements suivants, un

démontage intégral, suivi d'un nettoyage approfondi de chaque composant ont été faits entre les traitements utilisant le CF₄ et les traitements suivants.

Pour les traitements utilisant l'O₂, l'H₂O et le CO₂, les paramètres fixés sont :

- le débit du gaz (100 sccm),
- la distance entre l'échantillon et la source d'excitation (47 cm),
- la puissance micro-onde injectée (900 W).

De façon générale, les traitements des préformes carbonées, même préchauffées à 250°C, par plasma sous vide ne posent pas de problème de mise en œuvre. Les seules réserves concernent, comme pour les autres technologies, les conséquences potentiellement destructrices de la présence de fibres de carbone dans les appareillages électriques extérieurs (moteurs, contacteurs, variateurs, générateurs...).

- Pressions et pertes de masse

Les mesures de pression sont faites juste avant d'éteindre le plasma. Elles correspondent à la pression absolue totale dans l'enceinte. Les valeurs des pressions mesurées sont regroupées sous forme de tableaux en fonction du gaz utilisé (**Tableaux II-3-2, II-3-3, II-3-4, II-3-5**). Dans ces tableaux apparaissent aussi les conditions de traitement et les pertes de masse mesurées sur les préformes après traitement (perte de masse moyenne sur chaque lot).

- *Traitements CF₄/O₂* :

Matériau	Référence	T° (°C)	t (min)	f (Hz)	P (hPa)	Δ m (%)
PAP 1761	08018	135	15	35	17,61	-0,07
PAP 1761	08019	135	15	35	17,58	0,10
PAP 1761	08020	135	15	35	17,51	-0,16
PAP 1762	08021	250	25	50	16,58	0,79
PAP 1763	08022	20	5	50	16,26	-0,11
PAP 1764	08023	20	25	20	20,45	-0,03
PAP 1765	08024	250	5	20	19,77	-0,10

Tableau II-3-2 : Traitements CF₄/O₂

- *Traitements H₂O* :

Matériau	Référence	T° (°C)	t (min)	f (Hz)	P (hPa)	Δ m (%)
PAP 1771	08076	250	5	20	15,58	-0,16
PAP 1772	08077	20	25	50	12,00	-0,11
PAP 1773	08078	250	25	50	12,43	-0,21
PAP 1774	08079	20	5	20	16,68	-0,08

Tableau II-3-3 : Traitements H₂O

- *Traitements O₂* :

Matériau	Référence	T° (°C)	t (min)	f (Hz)	P (hPa)	Δ m (%)
PAP 1775	08080	250	25	20	9,91	-0,21
PAP 1776	08083	20	25	20	9,85	-0,08
PAP 1777	08084	20	5	50	7,98	-0,07
PAP 1778	08085	250	5	50	8,02	-0,18

Tableau II-3-4 : Traitements O₂

- Traitements CO₂ :

Matériau	Référence	T° (°C)	t (min)	f (Hz)	P (hPa)	Δ m (%)
PAP 1779	08086	20	25	20	6,89	-0,08
PAP 1780	08087	20	5	50	5,81	-0,02
PAP 1781	08088	250	25	50	5,83	-0,19
PAP 1782	08089	250	5	20	7,10	-0,19

Tableau II-3-5 : Traitement CO₂

Les valeurs observées sont la conséquence des conditions plasma mises en œuvre.

Les pertes de poids constatées ne sont pas significatives. En effet, les manipulations successives s'accompagnant de perte de fibres font que les évolutions constatées entre la première pesée des échantillons et la pesée de sortie de traitement, ne sont pas exploitables car elles sont trop faibles. Il n'est donc pas possible de faire la part des choses entre les pertes de masse dues aux diverses manipulations et celles dues aux traitements par les plasmas. Aucun changement morphologique des fibres n'a été constaté lors des observations par SEM. De même il n'a pas été détecté de changement structural par les diverses caractérisations testées. Les propriétés mécaniques des fibres n'ont donc pas été déterminées.

Les pressions relevées renseignent sur la quantité de molécules présentes dans l'enceinte. Deux paramètres influent directement sur la pression : la nature du gaz ou du mélange gazeux et la fréquence de pompage (le débit). Pour des mêmes débits de gaz et des fréquences égales, des différences de pressions sont constatées en fonction du gaz utilisé (il faut toutefois noter que le débit du mélange CF₄/O₂ est deux fois supérieur au débit des autres gaz). Il est déjà possible d'établir un classement : P(CF₄/O₂) ≥ P(H₂O) > P(O₂) ≥ P(CO₂).

II-3-2. Caractérisation à l'échelle du composite

Suite à ces traitements réalisés sur les préformes, ces dernières ont été densifiées (**Figure I-1-j**) en suivant le processus conventionnel : une densification en deux étapes séparées par une étape d'écrouissage. Les composites ainsi élaborés ont été caractérisés. Pour l'ensemble des caractérisations des matériaux élaborés à partir des préformes traitées à l'IFTH, les résultats obtenus sont comparés à ceux du matériau référence qui est le M 370. Les matériaux issus des traitements par plasma sont élaborés à partir des mêmes fibres et densifiés dans les mêmes conditions que le matériau M 370.

Les matériaux ont été caractérisés d'un point de vue mécanique mais aussi du point de vue de la tenue à l'oxydation.

II-3-2-1. Les essais mécaniques

Deux types d'essais mécaniques ont été réalisés afin de caractériser les matériaux de cette étude : des essais de traction et de compression. La machine de traction est à traverse mobile et est électromécanique (INSTRON 4505). Les dimensions de chacune des éprouvettes ont été mesurées au centième de millimètre à l'aide d'un pied à coulisse. Les essais ont été réalisés avec une vitesse de déplacement de la traverse constante. La force a été mesurée en fonction du déplacement imposé. L'émission acoustique a été mesurée à l'aide d'un capteur piézoélectrique fixé sur le mors haut, dans le cas de la traction, ou sur le plateau supérieur, dans le cas de la compression. Pour les essais de traction, deux types de barreaux de tailles différentes ont été usinés dans les composites élaborés :

- Des barreaux de dimension $130*10*8 \text{ mm}^3$ dont les fibres sont orientées à $0, + 60$ et $- 60^\circ$ par rapport à la direction de traction ($[0/60/-60]_n$).
- et des barreaux de dimension $110*25*10 \text{ mm}^3$ dont les fibres sont orientées à $90, + 30$ et $- 30^\circ$ par rapport à la direction de sollicitation ($[90/30/-30]_n$).

Un schéma présentant les deux types de barreaux avec les orientations des fibres est présenté à la **figure II-3-c**. L'intérêt de ces deux configurations réside dans les sollicitations différentes des fibres lors de l'essai de traction :

- $[0/60/-60]_n$: sollicitation longitudinale des fibres orientées en X. De ce fait le comportement mécanique du composite peut être déduit de cet essai
- $[90/30/-30]_n$: application de la force perpendiculairement à l'axe X des fibres. Cet essai permet alors de remonter aux informations concernant la force de la liaison F/M.

Toutefois la présence des trois directions d'orientation des nappes dans les barreaux de traction fait qu'il est assez difficile d'isoler le rôle de chacune de ces orientations lors des essais. Les résultats seront discutés lors de l'exploitation des essais.

Des talons en aluminium ont été collés à chaque extrémités des barreaux afin d'assurer leur maintien pendant les essais. Chaque éprouvette de traction a été équipée de deux extensomètres placés en vis-à-vis. Après avoir vérifié que les deux valeurs données par les deux extensomètres ne diffèrent pas de plus de 10%, la valeur moyenne de la déformation est considérée. La vitesse de déplacement de la traverse est imposée à $0,1 \text{ mm.min}^{-1}$, soit $0,08 \text{ \%.min}^{-1}$ pour les barreaux $[0/60/-60]_n$ et $0,09 \text{ \%.min}^{-1}$ pour les éprouvettes $[90/30/-30]_n$.

Des courbes contrainte-déformation obtenues ont été extraites les informations suivantes :

- E : le module de Young (module élastique déterminé par la pente à l'origine)
- $\sigma_{\text{début EA}}$: la contrainte au début de l'émission acoustique
- σ_R : la contrainte à rupture
- ε_R : la déformation à rupture

En ce qui concerne les essais de compression ils ont été réalisés sur des éprouvettes cylindriques de diamètre 12 mm et de hauteur 23 mm (**Figure II-3-d**). Les faces de ces cylindres sont parallèles aux strates des composites. La compression a donc été réalisée dans le sens de l'aiguilletage : la direction Z. La vitesse de déplacement a été fixée à 1 mm.min^{-1} , soit environ 4 \%.min^{-1} . Après exploitation des courbes contrainte-déformation, le module élastique (E), la contrainte au début de l'émission acoustique ($\sigma_{\text{début EA}}$), ainsi que la contrainte et la déformation maximales (respectivement σ_{max} et ε_{max}) ont été déterminés.

Lors de ces essais qu'ils soient de traction ou de compression, les erreurs induites par la machine ont été négligées. En effet les incertitudes sur la force mesurée et sur l'allongement ont été considérées comme nulles. Par ailleurs les conditions opératoires étant toujours identiques les valeurs relatives ne sont pas affectées par la complaisance de l'appareillage. De plus, de par la nature même des composites, il y a une dispersion des valeurs. Les erreurs dues à l'opérateur ont été à ce titre négligées car inférieures à la dispersion naturelle des résultats sur ce type de matériaux. Afin d'avoir une idée de la dispersion des résultats, deux éprouvettes ont été testées pour chacun des matériaux. Ceci a permis le calcul d'un écart type pour chacune des valeurs extraites de ces résultats. Cette valeur sera donc présentée avec les résultats moyens obtenus.

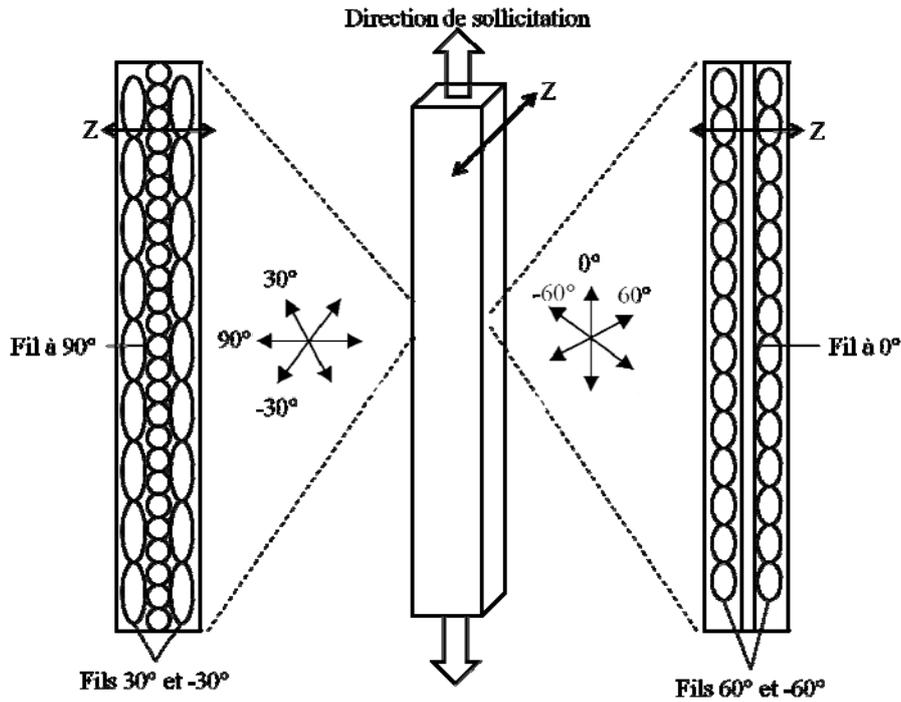


Figure II-3-c : Schémas des barreaux $[0/60/-60]_n$ et $[90/30/-30]_n$ avec orientation des fibres et zoom sur une face latérale

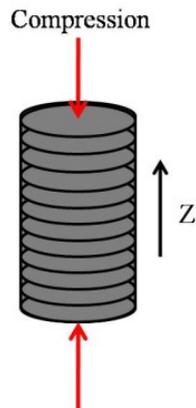


Figure II-3-d : Eprouvette de compression

- Essais de traction $[0/60/-60]_n$

Cette direction de sollicitation permet de déterminer le type de comportement des matériaux élaborés. En effet, la direction de sollicitation correspond à l'axe X de la préforme.

Les résultats sont séparés en fonction des gaz utilisés pour réaliser les traitements par plasma. Les valeurs moyennes ainsi que les écarts types calculés à partir de deux essais de traction sont présentés sous forme de tableaux récapitulatifs. Les valeurs des contraintes et déformations à rupture, des modules de Young ainsi que des contraintes du début de l'émission acoustique y sont reportées. Les courbes des essais de traction des barreaux présentant les meilleures propriétés à rupture ont été choisies afin d'illustrer ces essais pour chaque matériau.

- Plasma CF₄/O₂ :

Il y a quatre moyennes différentes pour le matériau PAP 1761 (**Tableau II-3-6**). En effet, trois traitements identiques ont été réalisés dans le but d'estimer la reproductibilité des traitements (la référence du matériau est inscrite entre parenthèse). La dernière de ces quatre moyennes correspond donc à la moyenne des six barreaux testés.

Les matériaux ayant subi un traitement par plasma CF₄/O₂ présentent des valeurs de contrainte à rupture dispersées autour de la valeur de référence (**Figure II-3-e**). Par contre leurs allongements à rupture sont plus faibles.

Les modules de Young sont inchangés ; ce qui est attendu étant donné que ni la valeur du module de Young des fibres ni celle de la matrice n'ont été changées. Le volume représenté par l'interface étant négligeable devant ceux représentés par les fibres et la matrice, il est donc logique que les modules soient peu différents car dans le cas d'une sollicitation longitudinale le module de Young obéit à une loi des mélanges faisant apparaître les fractions volumiques.

Par contre, la contrainte au début de l'émission acoustique est plus importante que dans le cas de la référence.

Ces valeurs permettent de conclure que la force de la liaison F/M a été augmentée. En effet une liaison F/M plus forte conduit à une déformation à rupture plus faible car les délaiisons se propagent plus difficilement. De plus dans cette configuration, le début de l'émission acoustique est attribué à l'ouverture des liaisons F/M des fibres orientées à +60° et -60°. En effet ces directions sont sollicitées en partie en cisaillement du fait de leur orientation. De plus la contrainte de début d'endommagement est en général plus faible lors d'une telle sollicitation que dans le cas d'une sollicitation longitudinale (Fibre orientée selon l'axe X). L'émission acoustique apparaissant pour des contraintes plus fortes, il est possible d'en déduire que les liaisons F/M ont été renforcées.

Il est intéressant de noter que les écarts types restent acceptables compte tenu de la dispersion naturelle dont font preuve les composites.

		σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	E (GPa)	$\sigma_{\text{débutEA}}$ (MPa)
M 370	Moyenne	132,8	0,77	34,7	14,6
	Ecart type	8,2	0,18	1,1	1,6
PAP1761	Moyenne (18)	138,7	0,57	37,4	21,4
	Ecart type	0,6	0,05	0,3	4,0
	Moyenne (19)	118,6	0,56	33,9	23,2
	Ecart type	4,4	0,01	0,3	0,1
	Moyenne (20)	136,1	0,60	36,7	30,8
	Ecart type	20,2	0,02	6,2	8,7
	Moyenne	131,0	0,58	36,0	25,1
	Ecart type	13,4	0,03	3,3	6,2
PAP1762	Moyenne	134,8	0,61	34,0	26,8
	Ecart type	7,6	0,01	2,1	2,8
PAP1763	Moyenne	118,6	0,48	34,7	24,1
	Ecart type	1,5	0,07	1,6	0,5
PAP1764	Moyenne	121,0	0,65	33,6	32,0
	Ecart type	7,7	0,04	1,5	0,4
PAP 1765	Moyenne	109,2	0,67	33,1	22,5
	Ecart Type	15,3	0,06	5,1	2,2

Tableau II-3-6 : Récapitulatif des données de traction sur les barreaux [0/60/-60]_n

Les courbes contrainte-déformation présentent des comportements classiques de composites C/C [Tall. 1996], [Mauc. 1997] et [Lamo. 2001]. L'allure des courbes est présentée à la **figure II-3-e**. L'inflexion de la courbe du matériau référence M 370 est typique d'un matériau présentant une

intensité de liaison faible. Il y a dans un premier temps ouverture des liaisons F/M des fibres orientées à 60 et -60° du fait de leur sollicitation en cisaillement. Une fois, l'ensemble de ces liaisons ouvertes la charge est reprise par les fibres longitudinales, ce qui explique l'inflexion.

Les composites élaborés à partir des préformes traitées par plasma CF_4/O_2 n'ont plus la même allure. La courbe est typique d'une interface modérée ; la charge est répartie du début à la fin de l'essai sur l'ensemble des directions. Ceci valide le fait que la force de la liaison F/M a été accrue.

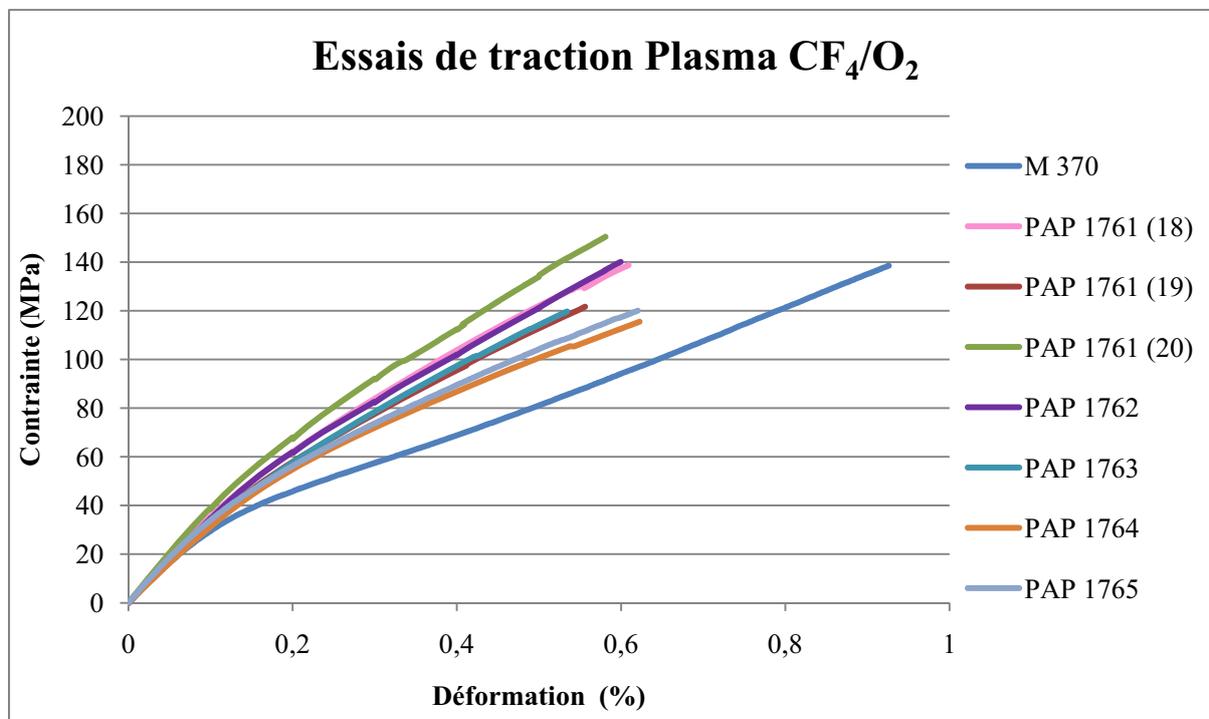


Figure II-3-e : Courbes des essais de traction des matériaux traités par plasma CF_4/O_2

- Plasma H_2O :

Les valeurs extraites des essais de traction ayant été effectués sur les matériaux issus des traitements par plasma H_2O sont présentées au **tableau II-3-7**. Les écarts types sont raisonnables pour des matériaux composites. Hormis le matériau PAP 1771, tous les autres composites présentent des contraintes à rupture supérieures à celle du matériau M 370 et des déformations à rupture proches de celle du matériau M 370. Le module de Young est équivalent à celui de la référence pour tous ces matériaux.

		σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	E (GPa)	$\sigma_{débutEA}$ (MPa)
M 370	Moyenne	132,8	0,77	34,7	14,6
	Ecart type	8,2	0,18	1,1	1,6
PAP1771	Moyenne	124,6	0,63	35,4	13,9
	Ecart type	4,6	0,03	2,1	1,1
PAP1772	Moyenne	142,5	0,75	34,9	29,0
	Ecart type	14,6	0,01	1,1	0,9
PAP1773	Moyenne	150,3	0,73	37,2	17,0
	Ecart type	12,2	0,06	1,5	1,7
PAP 1774	Moyenne	155,6	0,80	35,5	20,3
	Ecart Type	24,0	0,02	0,5	1,7

Tableau II-3-7 : Récapitulatif des données de traction sur les barreaux $[0/60/-60]_n$

L'émission acoustique débute pour des contraintes supérieures ou égales à celle relevée pour le composite référence. Il semble donc que l'effet du plasma H₂O soit similaire à celui du plasma CF₄/O₂ dans une moindre mesure ; la force de la liaison F/M est augmentée de manière plus modérée.

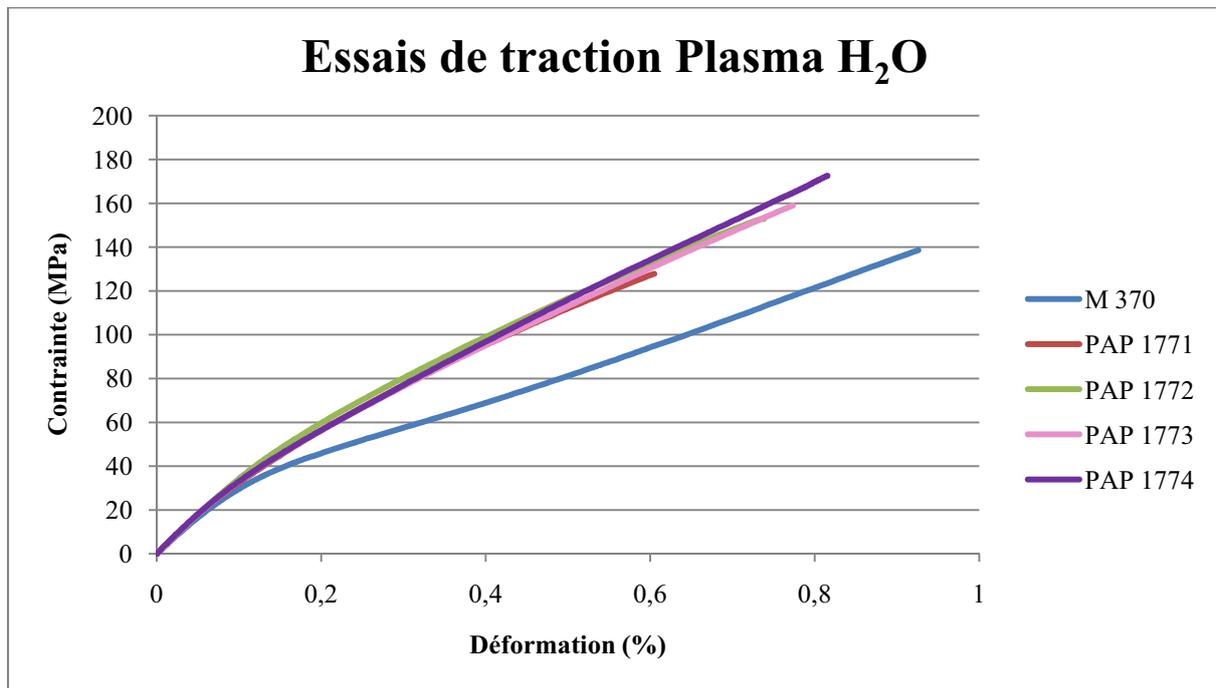


Figure II-3-f : Courbes des essais de traction des matériaux traités par plasma H₂O

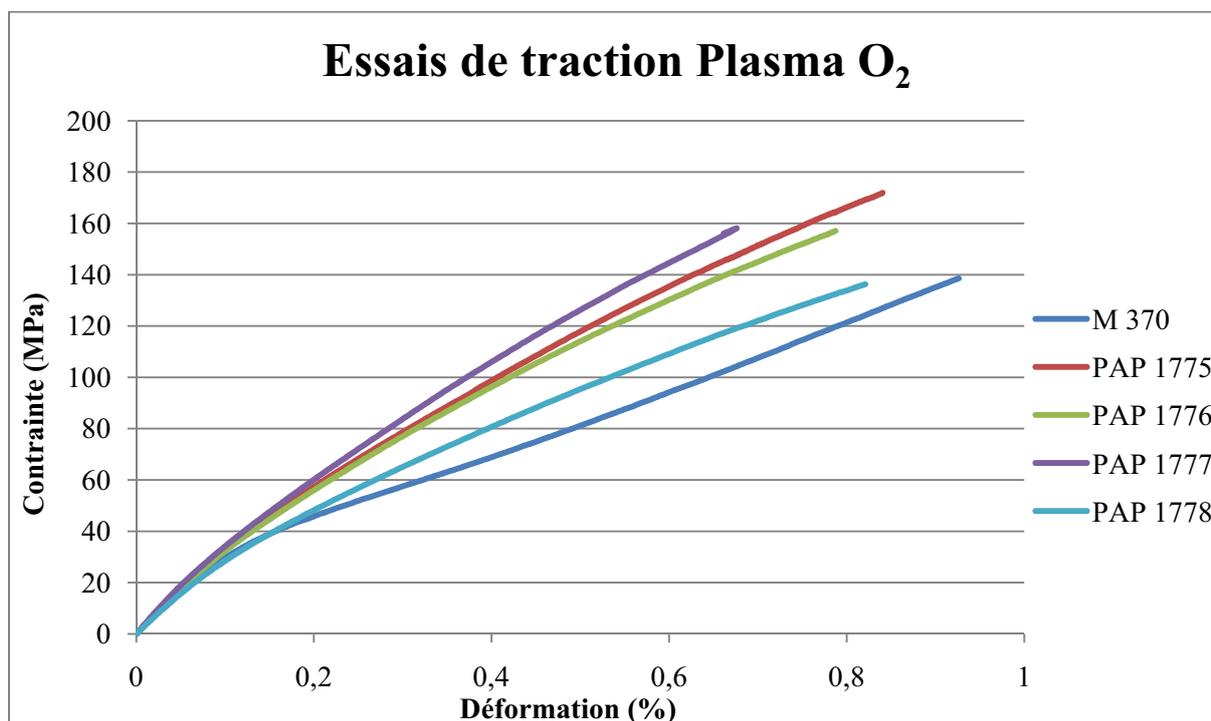
Les courbes des essais de traction de ces matériaux sont visibles à la **figure II-3-f**. Tout comme dans le cas des composites élaborés à partir des préformes traitées par plasma CF₄/O₂, l'allure des courbes des matériaux PAP 1771, PAP 1772, PAP 1773 et PAP 1774 sont caractéristiques de matériaux présentant des liaisons F/M dites intermédiaires. Cet effet de renforcement est moins prononcé que dans le cas des composites PAP 1761, PAP 1762, PAP 1763, PAP 1764 et PAP 1765 car les caractéristiques à rupture sont supérieures. Ces traitements ont permis de conserver des déformations à rupture proches de celle du matériau de référence.

- Plasma O₂ :

Les valeurs récapitulatives des essais de traction sur les barreaux [0/60/-60]_n des matériaux élaborés sur la base des essais de plasma O₂ sont reportées au **tableau II-3-8**. Les écarts types sont généralement acceptables. Les contraintes à rupture de ces matériaux sont supérieures à la contrainte à rupture de la référence. Les déformations à rupture ainsi que les modules de Young sont proches de ceux du matériau M 370. La contrainte au début de l'émission acoustique est supérieure à celle du composite de référence pour l'ensemble de ces matériaux. Comme dans les deux cas précédents, la force de la liaison F/M semble donc avoir été augmentée mais plus faiblement.

Ceci est confirmé par l'allure des courbes présentées à la **figure II-3-g**. Tout comme dans le cas des matériaux élaborés à partir des préformes traitées par les plasmas CF₄/O₂ et H₂O, les courbes de traction ne présentent plus d'inflexion. Il y a là encore une rigidification des matériaux.

		σ_R (MPa)	ε_R (%)	E (GPa)	$\sigma_{\text{débutEA}}$ (MPa)
M 370	Moyenne	132,8	0,77	34,7	14,6
	Ecart type	8,2	0,18	1,1	1,6
PAP1775	Moyenne	154,2	0,79	33,8	20,5
	Ecart type	25,1	0,07	2,7	0,5
PAP1776	Moyenne	158,8	0,76	35,3	19,7
	Ecart type	2,5	0,04	0,5	1,2
PAP1777	Moyenne	147,6	0,75	36,1	15,8
	Ecart type	13,8	0,11	2,8	1,0
PAP 1778	Moyenne	134,8	0,75	32,0	16,5
	Ecart Type	2,1	0,10	1,3	1,6

Tableau II-3-8 : Récapitulatif des données de traction sur les barreaux $[0/60/-60]_n$ Figure II-3-g : Courbes des essais de traction des matériaux traités par plasma O₂

- Plasma CO₂ :

Les résultats des essais de traction réalisés sur les matériaux PAP 1779, PAP 1780, PAP 1781 et PAP 1782 sont reportés au **tableau II-3-9**, les écarts types sont faibles. Les contraintes à rupture sont inférieures à celle du matériau M 370. Les déformations à rupture sont du même ordre de grandeur voir supérieures à celle du matériau de référence. Les modules de Young sont toujours proches de celui de la référence. Par contre, mis à part le matériau PAP 1779, tous les autres ont une émission acoustique prématurée par rapport au M 370. Cela laisse présager un affaiblissement de la force de la liaison F/M.

Les allures des courbes (**Figure II-3-h**) confirment ce qui a été envisagé compte tenu des résultats du **tableau II-3-9**. Les courbes des matériaux traités sont superposées ou même en dessous la courbe du composite de référence. Par ailleurs, on retrouve le comportement avec inflexion pour les matériaux PAP 1780, PAP 181 et PAP 1782, ce qui corrobore le fait que la liaison F/M est affaiblie.

		σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	E (GPa)	$\sigma_{\text{débutEA}}$ (MPa)
M 370	Moyenne	132,8	0,77	34,8	14,6
	Ecart type	8,2	0,18	1,1	1,6
PAP1779	Moyenne	116,2	0,70	29,9	19,3
	Ecart type	2,9	0,06	1,5	3,6
PAP1780	Moyenne	123,4	0,75	38,0	8,1
	Ecart type	2,9	0,05	0,0	0,4
PAP1781	Moyenne	103,5	0,73	34,4	9,5
	Ecart type	10,7	0,07	0,9	0,7
PAP 1782	Moyenne	130,7	0,92	36,7	9,1
	Ecart Type	4,6	0,13	2,2	1,8

Tableau II-3-9 : Récapitulatif des données de traction sur les barreaux [0/60/-60]_n

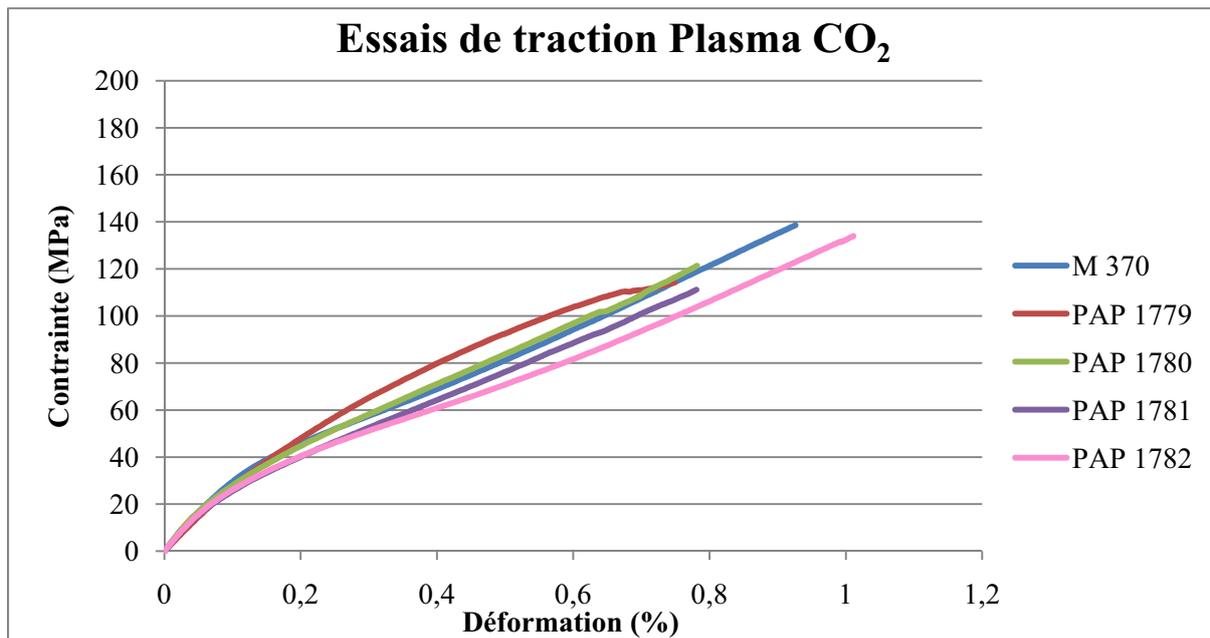


Figure II-3-h : Courbes des essais de traction des matériaux traités par plasma CO₂

- Conclusion sur les essais [0/60/-60]_n

Il semble que les liaisons F/M aient été renforcées pour les traitements réalisés par des plasmas CF₄/O₂, H₂O et O₂ et ce quelles que soient les conditions de traitement. Par contre les préformes ayant été traitées par un plasma CO₂ n'ont pour la plupart pas conduit à des matériaux présentant une interface plus forte.

Les conclusions quant aux conditions des essais de plasma seront discutées une fois la totalité des caractérisations détaillées. Cependant le paramètre important qui se dégage après analyse des premiers résultats est la nature du gaz.

- Essais de traction [90/30/-30]_n

Les résultats des essais de traction sur les barreaux [90/30/-30]_n sont récapitulés dans la partie suivante. Les données ont été triées en fonction du ou des gaz utilisés pour créer le plasma. Les tableaux de cette partie regroupent les données obtenues pour chacun des matériaux : la moyenne et l'écart type pour la contrainte (σ_R) et la déformation (ϵ_R) à rupture mais aussi pour le module de

Young (E) ainsi que la contrainte correspondant au début de l'émission acoustique ($\sigma_{\text{débutEA}}$). Pour chaque matériau, deux essais ont été réalisés en traction monotone.

- Plasma CF₄/O₂ :

Le **tableau II-3-10** présente les valeurs obtenues pour les matériaux traités par un plasma de CF₄/O₂. Le matériau M370 est toujours notre matériau de référence.

		σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	E (GPa)	$\sigma_{\text{débutEA}}$ (MPa)
M 370	Moyenne	122,5	0,74	39,1	13,7
	Ecart type	0,2	0,02	1,5	1,0
PAP 1761	Moyenne (18)	139,1	0,56	40,6	18,9
	Ecart type	8,9	0,11	1,2	5,0
	Moyenne (19)	107,0	0,50	36,1	17,2
	Ecart type	7,5	0,05	0,1	0,9
	Moyenne (20)	118,6	0,58	36,1	25,0
	Ecart type	7,3	0,08	2,4	1,4
	Moyenne	121,8	0,60	38,0	18,7
	Ecart type	13,3	0,11	2,4	4,8
PAP 1762	Moyenne	130,0	0,62	37,2	24,4
	Ecart type	1,3	0,09	0,8	2,5
PAP 1763	Moyenne	132,5	0,61	37,6	26,0
	Ecart type	6,3	0,06	0,4	1,7
PAP 1764	Moyenne	96,5	0,42	37,1	21,8
	Ecart type	3,0	0,15	5,4	1,8
PAP 1765	Moyenne	106,0	0,56	31,9	17,5
	Ecart type	2,9	0,05	0,3	0,7

Tableau II-3-10 : Récapitulatif des données de traction sur les barreaux [90/30/-30]_n

Les valeurs des écarts types pour les essais réalisés sur un même matériau sont assez faibles. De façon générale les contraintes à rupture sont distribuées autour de la valeur référence mais la déformation à rupture est plus faible.

La contrainte au début de l'émission acoustique est plus importante pour l'ensemble des matériaux. Dans le cas des tractions sur les barreaux [90/30/-30]_n le début de l'émission acoustique est attribué à l'ouverture des liaisons F/M des fibres orientées à 90° par rapport à la direction de sollicitation soit les fibres des nappes de la direction X. En effet la contrainte appliquée sur les fibres orientées à + 30° et - 30° par rapport à la direction de sollicitation peut se décomposer comme suit (Notation de Voigt) pour une contrainte appliquée σ_x (**Figure II-3-i**) :

- Une contrainte longitudinale : $\sigma_1 = (\cos(30))^2 * \sigma_x = 0,75 * \sigma_x$ **(1)**

- Une contrainte transverse : $\sigma_2 = (\sin(30))^2 * \sigma_x = 0,25 * \sigma_x$ **(2)**

- Une contrainte de cisaillement : $\sigma_6 = \cos(30) * \sin(30) * \sigma_x = 0,43 * \sigma_x$ **(3)**

σ_1 , σ_2 et σ_6 étant inférieurs à σ_x , l'ouverture des liaisons des fibres de l'axe X est le premier processus d'endommagement qui apparaît.

La force de la liaison F/M a donc été augmentée par ces traitements.

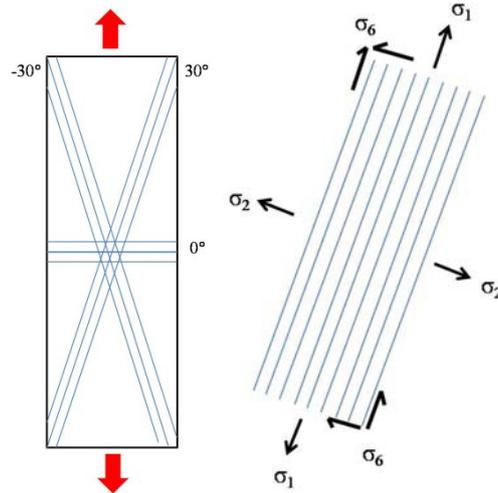


Figure II-3-i : Contraintes réelles sur les nappes de l'axe à 30°

Les modules de Young sont du même ordre de grandeur que celui de la référence sauf pour le matériau PAP 1765 pour lequel le module de Young est inférieur à celui du matériau M 370. Or dans le cas d'une sollicitation transverse, le module du matériau suit la loi suivante :

$$\frac{1}{E} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_i}{E_i} \quad (4)$$

Où :

E_x est le module de la phase x et V_x la fraction volumique de la phase x

m : la matrice

f : la fibre

i : l'interface

Cette relation donne :

$$E = \frac{E_m * E_f * E_i}{V_m * E_f * E_i + V_f * E_m * E_i + V_i * E_m * E_f} \quad (5)$$

Par définition une interface n'a pas de volume, le module de Young ne doit donc pas dépendre de l'interface. Les résultats observés ici sont donc en accord avec ceci. Cependant en règle générale le module initial dépend du pré-endommagement du matériau. Ce pré-endommagement peut être des décohésions F/M, ou des amorçages de décohésion inhérents à l'élaboration des composites. Or dans ce cas d'essai de traction, la direction de sollicitation étant orthogonale à un axe du matériau, ces pré-endommagements peuvent conduire à un effet visible sur le module de Young comme dans le cas du matériau PAP 1765. Toutefois cela peut aussi provenir de la dispersion des composites.

Les courbes des barreaux présentant les plus grandes propriétés à rupture sont présentées sur le graphique de la **figure II-3-j**.

Comme dans le cas des essais de traction $[0/60/-60]_n$, les courbes contrainte-déformation présentent des comportements classiques de composites C/C.

La courbe de la référence présente toujours une inflexion due au rechargement des axes 30° et -30° après l'ouverture de l'ensemble des liaisons F/M de la direction X. Par contre les courbes des autres matériaux, tout comme dans le cas de la traction sur les barreaux $[0/60/-60]_n$ démontrent un endommagement homogène de l'ensemble des composites (absence d'inflexion).

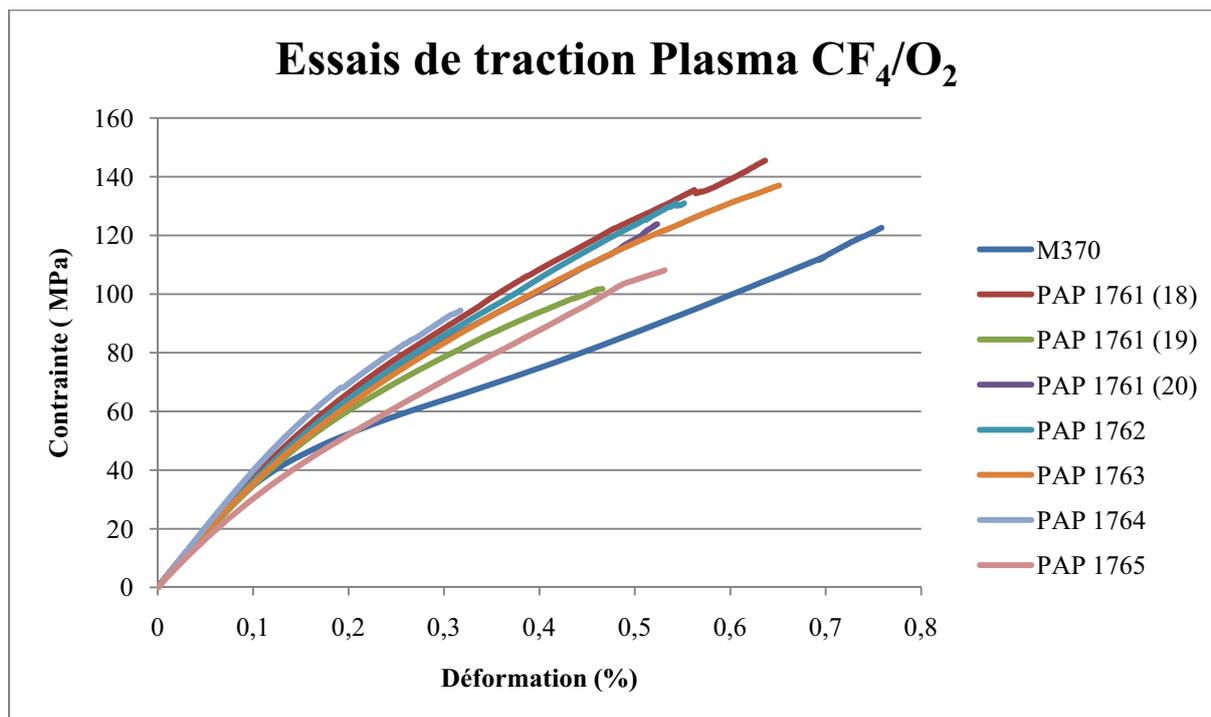


Figure II-3-j : Courbes des essais de traction des matériaux traités par plasma CF_4/O_2

Les courbes des matériaux traités ne présentent pas d'inflexion ce qui est caractéristique d'une liaison renforcée. Cette figure montre une fois de plus que les traitements par plasma CF_4/O_2 ont conduit au renforcement la liaison fibre/matrice impliquant une diminution de la déformation à rupture et un accroissement de la rigidité. Le matériau PAP 1764 présente une fragilisation importante par rapport au matériau de référence.

- Plasma H_2O :

Les valeurs extraites des essais de traction réalisés sur les matériaux élaborés à base des préformes traitées par plasma H_2O sont regroupées au **tableau II-3-11**.

Tout comme dans le cas des traitements par plasma CF_4/O_2 , les écarts types sont relativement faibles et peuvent être attribués à la dispersion des composites.

De façon générale, les valeurs des contraintes à rupture et des déformations à rupture sont dispersées autour des valeurs de la référence.

Les modules de Young sont inférieurs celui de la référence sauf pour le matériau PAP 1774. Les mêmes hypothèses que celles proposées dans le cas du matériau PAP 1765 peuvent expliquer ce résultat.

La contrainte au début de l'endommagement est pour l'ensemble des matériaux traités par plasma H_2O , supérieure à celle de la référence. Il y a donc eu un renforcement de la liaison fibre/matrice.

		σ_R (MPa)	ε_R (%)	E (GPa)	$\sigma_{\text{débutEA}}$ (MPa)
M 370	Moyenne	122,5	0,74	39,1	13,7
	Ecart type	0,2	0,02	1,5	1,0
PAP 1771	Moyenne	107,6	0,67	30,5	18,8
	Ecart type	20,3	0,22	1,6	1,1
PAP 1772	Moyenne	122,4	0,87	33,0	25,1
	Ecart type	7,8	0,07	0,6	0,7
PAP 1773	Moyenne	108,4	0,58	31,1	16,5
	Ecart type	9,2	0,11	1,5	2,4
PAP 1774	Moyenne	141,7	0,58	39,9	21,5
	Ecart type	2,2	0,05	1,0	1,7

Tableau II-3-11 : Récapitulatif des données de traction sur les barreaux $[90/30/-30]_n$

Les courbes des barreaux présentant les plus grandes propriétés à rupture sont présentées sur le graphique de la **figure II-3-k**.

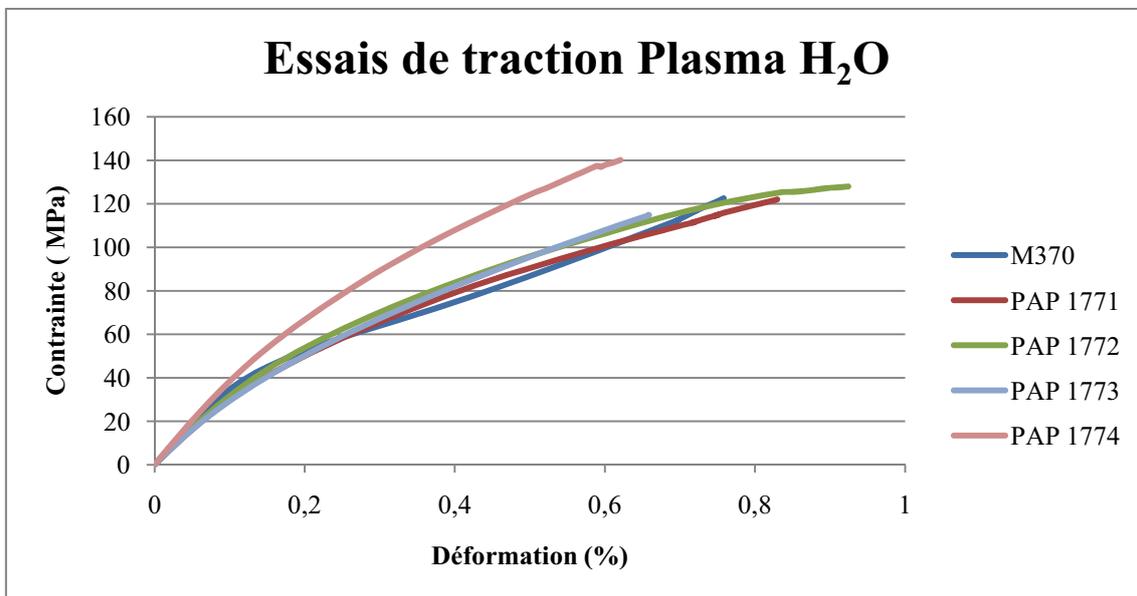


Figure II-3-k : Courbes des essais de traction des matériaux traités par plasma H₂O

Cette figure permet de visualiser le fait que les courbes des matériaux PAP 1771, 1772, 1773 sont proches de celui du matériau de référence, tout en présentant un comportement différent prouvant un renforcement de la liaison F/M. Seul le matériau PAP 1774 se distingue par un accroissement de rigidité plus important que les autres matériaux.

En effet, même si ces matériaux présentent des propriétés à rupture similaires à la référence, l'allure de la courbe est différente, l'inflexion présente dans le cas de la courbe du matériau référence n'existe pas pour les courbes des autres matériaux.

Il y a donc bien eu renforcement de la liaison fibre/matrice via les traitements par plasma H₂O sans pour autant que cela se répercute sur les valeurs des propriétés à rupture. Un renforcement modéré de la force de la liaison F/M peut expliquer ce phénomène.

- Plasma O₂ :

Les valeurs extraites des courbes des essais de traction réalisés sur les matériaux élaborés à base des préformes traitées par plasma O₂ sont présentées au **tableau II-3-12**.

		σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	E (GPa)	$\sigma_{\text{débutEA}}$ (MPa)
M 370	Moyenne	122,5	0,74	39,1	13,7
	Ecart type	0,2	0,02	1,5	1,0
PAP 1775	Moyenne	119,8	0,73	35,0	20,9
	Ecart type	3,6	0,13	3,4	4,0
PAP 1776	Moyenne	127,6	0,66	35,5	22,0
	Ecart type	1,0	0,07	1,4	0,4
PAP 1777	Moyenne	123,5	0,70	33,3	17,8
	Ecart type	5,5	0,16	0,9	2,4
PAP 1778	Moyenne	127,3	0,79	32,5	19,1
	Ecart type	3,9	0,10	0,6	3,0

Tableau II-3-12 : Récapitulatif des données de traction sur les barreaux [90/30/-30]_n

Les valeurs des contraintes à rupture des matériaux ainsi que de la déformation à rupture sont très proches des valeurs de la référence. Les modules de Young sont légèrement inférieurs à la valeur de référence.

Les écarts types sont faibles, signe d'une bonne homogénéité des traitements au sein de la préforme. Tout comme dans le cas des plasmas CF₄/O₂ et H₂O les valeurs de contrainte au début de l'émission acoustique sont supérieures à celles de la référence. La liaison F/M a donc été renforcée.

La figure II-3-1 présente les allures des courbes extraites des essais de traction.

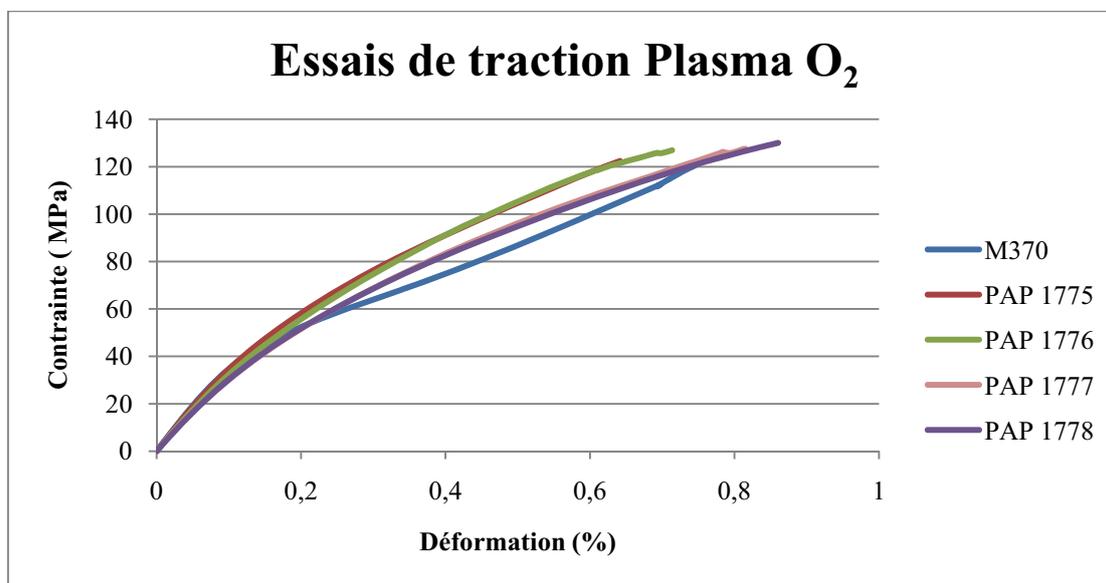


Figure II-3-1 : Courbes des essais de traction des matériaux traités par plasma O₂

L'allure des courbes n'est pas la même que pour celle de la référence. L'inflexion typique des liaisons faibles n'est plus présente.

Les traitements par plasma O₂ semblent avoir renforcé légèrement la force de la liaison F/M.

- Plasma CO₂ :

Les valeurs des contraintes et déformations à rupture ainsi que du module de Young et de la contrainte au début de l'émission acoustique extraites des essais de traction réalisés sur les matériaux élaborés à base des préformes traitées par plasma CO₂ sont présentées au **tableau II-3-13**. Les écarts types sont faibles.

		σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	E (GPa)	$\sigma_{\text{débutEA}}$ (MPa)
M 370	Moyenne	122,5	0,74	39,1	13,7
	Ecart type	0,2	0,02	1,5	1,0
PAP 1779	Moyenne	138,8	0,63	39,1	20,9
	Ecart type	6,0	0,13	1,8	5,7
PAP 1780	Moyenne	114,2	0,81	31,8	8,9
	Ecart type	13,0	0,04	1,2	2,3
PAP 1781	Moyenne	111,1	0,79	32,6	11,2
	Ecart type	7,0	0,18	0,8	1,5
PAP 1782	Moyenne	103,1	0,68	33,7	8,3
	Ecart type	6,1	0,12	3,2	0,3

Tableau II-3-13 : Récapitulatifs des données de traction sur les barreaux [90/30/-30]_n

Les valeurs de contrainte et de déformation à rupture sont respectivement en dessous et au dessus des valeurs du composite M 370. Seul le matériau PAP 1779 diffère avec une contrainte à rupture plus importante et une déformation plus faible. Le comportement particulier de ce matériau confirme ce qui a déjà été observé lors des essais de traction sur les barreaux [0/60/-60]_n.

En ce qui concerne la contrainte de début d'endommagement elle est inférieure à celle de la référence pour tout les matériaux élaborés à partir des préformes traitées par plasma CO₂ sauf encore une fois pour le matériau PAP 1779.

Ceci semble donc indiquer qu'il n'y a pas eu de renforcement de la liaison F/M et même qu'elle est plus faible que dans le cas du matériau de référence excepté pour le matériau PAP 1779.

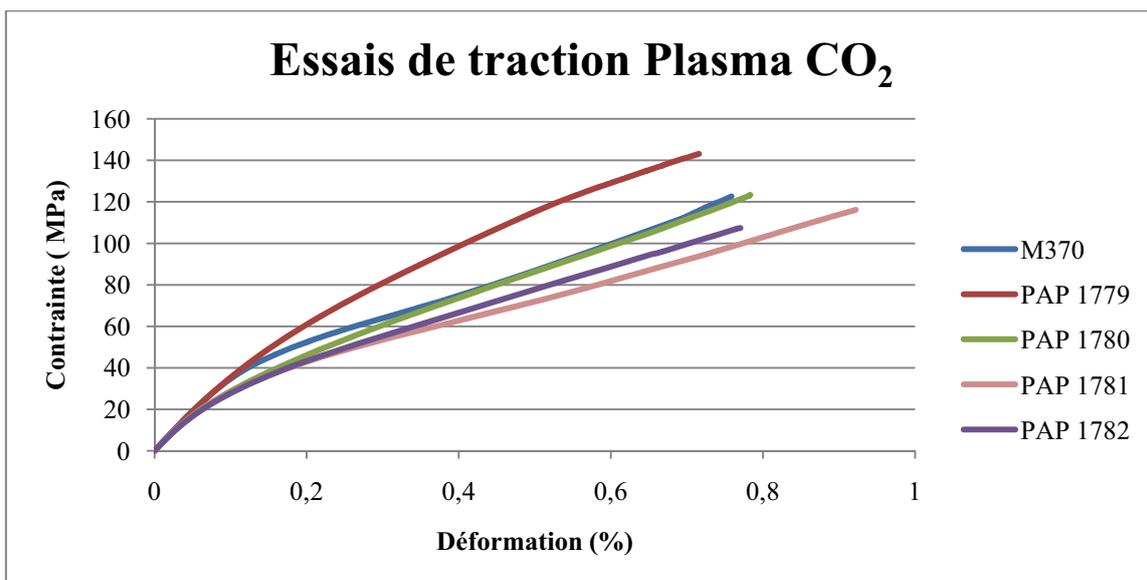


Figure II-3-m : Courbes des essais de traction des matériaux traités par plasma CO₂

Excepté le matériau PAP 1779, l'allure des courbes des composites PAP 1780, 1781 et 1782 est similaire à celle du matériau M 370 (**Figure II-3-m**). Les courbes présentent des inflexions typiques des liaisons faibles.

Les traitements par plasma CO₂ n'ont donc pas contribué dans la plupart des cas à renforcer la force de la liaison F/M.

- Bilan des essais de traction

Pour ces deux types d'essai de traction, deux comportements majeurs ont pu être mis en évidence. Les **figures II-3-n et II-3-o** présentent les courbes contrainte=f(déformation) pour les deux comportements observés ; à savoir un comportement de liaison faible pour la **figure II-3-n** et un comportement de liaison modérée pour la **figure II-3-o** (barreaux [90/60/-60]_n).

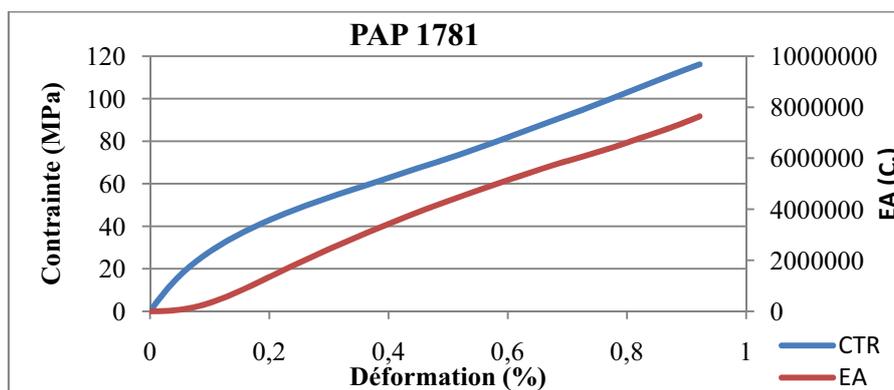


Figure II-3-n : Courbes obtenues dans le cas du matériau PAP 1781

Dans le cas du composite PAP 1781, l'évolution de l'émission acoustique se fait en différentes étapes :

- Au début il n'y a pas d'émission acoustique, car la contrainte est trop faible pour endommager le matériau,
- ensuite l'émission acoustique débute lorsque la contrainte d'ouverture des liaisons les plus faibles est atteinte (Liaisons F/M perpendiculaires à la sollicitation, soit l'axe X),
- suit une inflexion, signe de la fin de l'ouverture des liaisons F/M des fibres de l'axe X et du rechargement sur les autres directions du matériau,
- puis l'émission acoustique croît jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

Dans le cas du matériau PAP 1761 le scénario envisagé est tout autre.

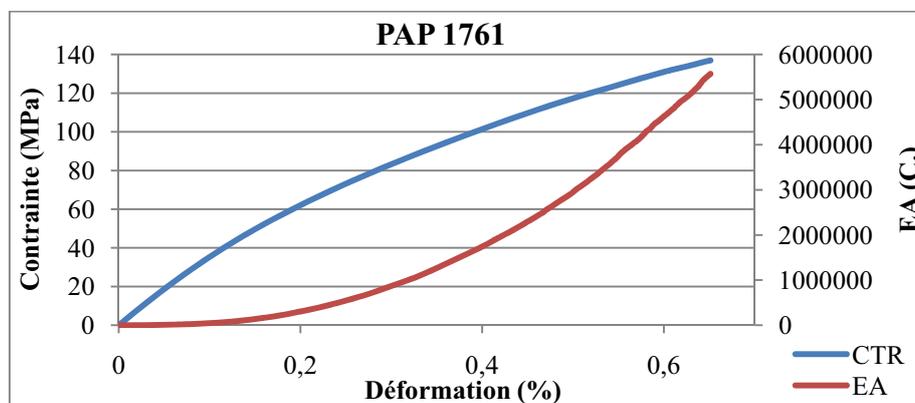


Figure II-3-o : Courbes obtenues dans le cas du matériau PAP 1761

L'évolution de l'émission acoustique se fait également selon différentes étapes :

- Au début il n'y a pas d'émission acoustique car la contrainte est trop faible pour endommager le matériau
- Ensuite l'émission acoustique débute au moment où la contrainte d'ouverture des liaisons les plus faibles est atteinte (liaisons F/M des fibres de l'axe X)
- Puis l'émission acoustique augmente de façon continue preuve d'un endommagement homogène de l'ensemble du matériau.

L'émission acoustique permet donc de valider les scénarii d'endommagement proposés.

La **figure II-3-p** compare les valeurs moyennes à rupture des essais de traction réalisés sur les matériaux traités par plasma avec les différents mélanges gazeux.

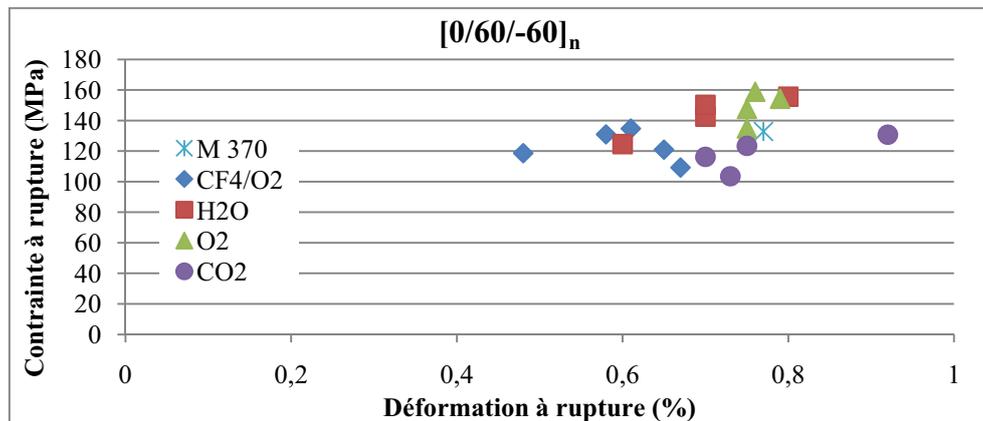


Figure II-3-p : Bilan des essais de traction à $[0/60/-60]_n$

Les traitements par plasma CF_4/O_2 ont conduit à des matériaux dont les contraintes et déformations à rupture sont plus faibles que la référence. Les valeurs des propriétés mécaniques à rupture des matériaux traités au cours de leur élaboration par plasma H_2O sont assez dispersées que ce soit la contrainte ou la déformation à rupture. Les traitements par plasma de O_2 ont eux conduit à des matériaux dont les propriétés sont très proches de celles du matériau référence mais toutefois légèrement supérieures en termes de contrainte à rupture. Ces matériaux sont très peu dispersés. Finalement, les préformes ayant subi les plasmas CO_2 ont conduit à des matériaux dont les propriétés sont plus faibles que celles du matériau de référence.

Les différents gaz conduisent donc à différentes gammes de matériaux réparties ici sous forme de domaines.

L'impact de la pression dans l'enceinte au cours du traitement a été comparée pour des gaz différents ayant conduit à des pressions similaires. Il n'est pas possible d'établir de rapport entre la pression et les propriétés finales pour des gaz différents.

- Compression

L'ensemble des composites élaborés ont un comportement tenace en compression. Les allures des courbes sont toujours similaires (**Figure II-3-q**). Dans un premier temps, le domaine élastique apparaît. Ensuite, il y a un changement de pente, qui est simultanément au début de l'émission acoustique. L'endommagement du composite commence donc lors de ce changement de pente. Le fait que la courbe soit arrondie à son maximum permet de conclure que la rupture n'est pas brutale, il y a donc un écrasement une fois la contrainte et la déformation maximales atteintes. La **figure II-3-q** présente un exemple de courbe contrainte déformation pour le matériau PAP 1761 (traité sous plasma CF_4/O_2).

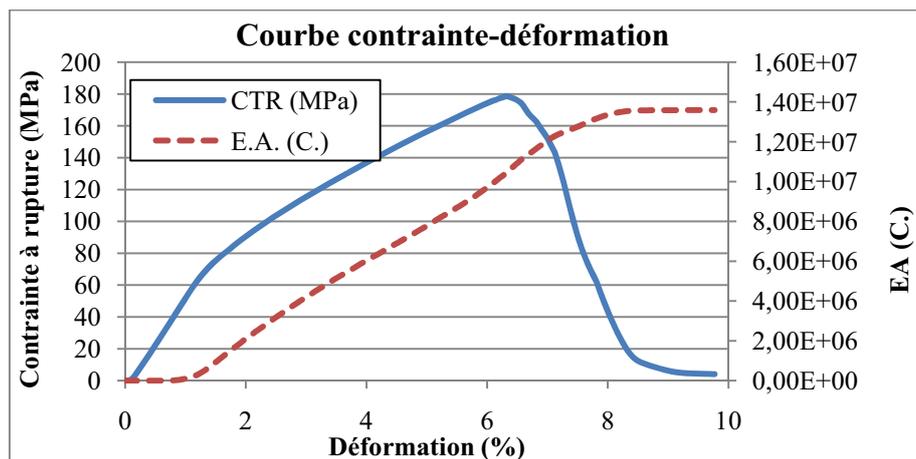


Figure II-3-q : Exemple de courbe contrainte-déformation obtenues pour le matériau PAP1761

Les valeurs moyennes ainsi que les écarts types des données extraites des essais de compression sont présentés au **tableau II-3-14**.

Lors de l'essai de compression, la première direction sollicitée est orientée selon l'axe Z. Les piliers sont donc soumis à la compression. Ces piliers flambent, ce qui se répercute sur la liaison F/M. Dans un premier temps cette liaison s'ouvre puis la déliaison se propage. Le début de l'émission acoustique correspond donc à l'ouverture de ces liaisons.

Les résultats présentés dans ce tableau permettent de confirmer le fait que les traitements par plasma CO₂ ont conduit à des matériaux présentant des liaisons F/M plus faibles que les autres traitements par plasma. En effet, les contraintes du début d'émission acoustique sont les plus faibles. Toutefois le matériau PAP 1779 se détache une fois de plus car il ne présente pas une liaison F/M faible.

	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)	E (GPa)	$\sigma_{\text{déb EA}}$ (MPa)
M 370	163,3+/-6,4	11,23+/-0,31	4,0+/-0,1	22 +/-1
PAP1761	178,2+/-5,3	6,45+/-0,84	5,4+/-0,3	48+/-6
PAP1762	181,6+/-3,9	5,70+/-0,40	5,7+/-0,2	51+/-5
PAP1763	177,2+/-6,1	6,05+/-0,76	5,6+/-0,3	48+/-4
PAP1764	181,3+/-9,0	5,29+/-0,34	5,4+/-0,2	52+/-0
PAP1765	157,8+/-11,9	4,96+/-0,21	6,0+/-0,4	42+/-2
PAP1771	173,0+/-6,5	6,02+/-0,66	5,9+/-0,1	43+/-7
PAP1772	170,8+/-6,7	5,61+/-0,63	5,7+/-0,3	46+/-1
PAP1773	160,0+/-3,6	5,95+/-0,87	6,0+/-0,4	39+/-4
PAP1774	194,9+/-7,7	5,50+/-0,41	6,3+/-0,2	48+/-4
PAP1775	172,0+/-17,6	5,43+/-0,45	6,1+/-0,5	44+/-8
PAP1776	199,3+/-15,8	5,80+/-0,44	6,4+/-0,4	49+/-2
PAP1777	180,9+/-10,5	6,93+/-0,39	5,6+/-0,0	40+/-4
PAP1778	185,4+/-5,0	5,35+/-0,56	6,2+/-0,3	49+/-6
PAP1779	190,9+/-11,6	6,39+/-0,74	5,8+/-0,5	37+/-4
PAP1780	166,6+/-7,1	5,47+/-0,48	5,9+/-0,1	22+/-0
PAP1781	167,3+/-5,0	4,58+/-0,48	5,8+/-0,3	22+/-2
PAP1782	170,3+/-15,1	4,54+/-0,36	6,4+/-0,5	25+/-3

Tableau II-3-14 : Propriétés mécaniques des composites en compression dans le sens Z

II-3-2-2. Les essais de tenue à l'oxydation

- Protocole d'essai

Des tests de tenue à l'oxydation ont été réalisés afin d'évaluer l'impact des traitements plasma sur cette propriété macroscopique des composites élaborés.

Les éprouvettes d'oxydation ont pour dimensions 25*20*8 mm³. Ces essais sont faits à 650°C sous air ambiant dans un four tubulaire résistif. L'apport en oxygène est assuré par la convection naturelle du four. Les éprouvettes sont dans un premier temps lavées afin d'éviter la présence de poussières de carbone venant de l'usinage mais aussi d'éliminer les traces éventuelles de pollution.

Le protocole de nettoyage est composé de sept bains réalisés dans une cuve à ultrason : deux bains de dix minutes dans l'eau distillée suivis de cinq bains de dix minutes dans l'éthanol. L'évolution de la masse des éprouvettes est ensuite suivie en fonction du temps jusqu'à une perte de masse avoisinant les 50%. Deux éprouvettes sont oxydées pour chaque matériau afin d'estimer la dispersion des résultats.

- Résultats

Les pertes de masse sont présentées en pourcent par heure au **le tableau II-3-15** en fonction du type de gaz utilisé lors du traitement par plasma. Il s'agit d'une moyenne des résultats des essais menés sur deux éprouvettes par matériau. Il est à noter que la dispersion des résultats est assez importante. Les matériaux sont comparés au matériau M 370 qui présente la même matrice et les mêmes fibres. Les courbes obtenues dans le cas du matériau M 370 sont présentées à la **figure II-3-r**. Il est intéressant de constater la faible dispersion des résultats dans le cas de la référence. Les courbes obtenues pour les matériaux PAP ont la même allure que celle du matériau référence. Ceci est attendu car les interfaces en présence sont du même type à savoir l'interface F/M, l'interface I1/I2 et les limites des cellules de Voronoï. Les différences observées entre les résultats des différents matériaux PAP sont donc à relier à la force de la liaison F/M car c'est la seule interface qui a été modifiée. Il est important de préciser que les densités de ces matériaux sont très proches. Il en découle que les porosités ouvertes le sont aussi, étant donné qu'il y a très peu de porosité fermée. Il y a donc peu d'impact de ce facteur sur les résultats.

	M370	CF ₄ /O ₂	H ₂ O	O ₂	CO ₂
Perte de masse (%/h)	5,9	5,3	7,7	7,0	6,2
Ecart type	0,1	0,7	0,9	0,6	1,1

Tableau II-3-15 : Tenue à l'oxydation des composites élaborés suite aux traitements par plasma des fibres.

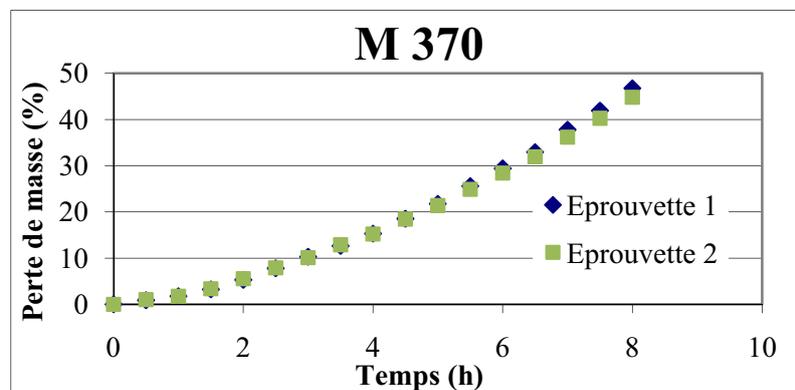


Figure II-3-r : Tenue à l'oxydation du matériau M 370

La vitesse d'oxydation des matériaux élaborés à partir des fibres traitées par plasma CF_4/O_2 est plus lente que celle du matériau de référence. Ceci montre donc que dans le cas des traitements par plasma CF_4/O_2 , il y a eu renforcement de la liaison F/M. Pour les autres gaz de traitement, les matériaux semblent être plus sensibles à l'oxydation. Cependant le faible nombre d'essais réalisés et la grande dispersion des résultats nécessitent d'approfondir cette étude.

II-3-3. Conclusions

L'obtention d'une inhomogénéité dans le volume de la préforme pouvait être attendue. La perte de charge liée à la relative perméabilité aux gaz des préformes comparée à la pression de travail aurait pu conduire à envisager ce type de traitement sur les surfaces 2D avant mise en forme 3D.

Cependant les valeurs des écarts types pour les essais mécaniques réalisés sur un même matériau sont assez faibles. Cela permet de valider le fait que les traitements par plasma sont homogènes au sein de l'ensemble de la préforme.

Concernant la reproductibilité des traitements par plasma, les valeurs des écarts types du matériau PAP 1761 permettent de conclure qu'il y a un peu de dispersion. Le nombre de barreaux étant plus important, il est assez difficile de faire la part des choses entre la dispersion naturelle due au fait que ces matériaux sont des composites et la dispersion due à la manipulation.

De façon générale, la complexité de l'agencement des préformes (trois directions et aiguilletage) rend les exploitations des essais mécaniques délicates. Seules des tendances peuvent être dégagées de ces essais mécaniques. Ces résultats croisés aux résultats de tenue à l'oxydation conduisent aux conclusions suivantes :

- Les traitements par plasma CF_4/O_2 renforcent assez fortement la liaison F/M. Ce renforcement entraîne une baisse des propriétés mécaniques et une augmentation de la tenue à l'oxydation.
- Les traitements par plasma O_2 et par plasma H_2O semblent conduire à des matériaux présentant une liaison F/M plus « modérée » et des propriétés à rupture proches de celles du matériau référence.
- Les traitements par plasma CO_2 ne semblent avoir aucun effet sur la force de la liaison fibre/matrice, ils pourraient même la réduire un peu mis à part le matériau PAP 1779.

Certains matériaux tels que le PAP 1774 et le PAP 1779 sortent du lot. Ceci peut s'expliquer par le fait que les conditions de traitement par plasma ont permis de créer des matériaux présentant des interfaces F/M plus fortes.

Il semble que les pressions relevées lors des traitements ne puissent être corrélées aux résultats des essais mécaniques. C'est pourquoi le paramètre principal retenu est la nature du gaz utilisé dans le plasma.

Seul le traitement par plasma CF_4/O_2 entraîne une amélioration de la tenue à l'oxydation des composites C/C.

Les caractérisations testées (spectrométrie Raman, mesure de surface spécifique par la méthode BET, mesure de surface active) n'ont pas permis de mettre en évidence une augmentation du nombre de sites actifs. L'action des différents traitements par plasma ayant conduit à ces différents comportements n'est donc pas expliquée. Cependant, la chimie de surface ne doit pas avoir d'impact sur la force de la liaison F/M car les préformes sont portées à $950^\circ C$ sous vide avant la densification. Ceci entraîne le départ de ces fonctions. Seul un changement de l'organisation du carbone de la surface des fibres doit conduire aux changements de comportement observés.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'exposer les résultats obtenus concernant trois procédés de traitement de surface testés afin d'augmenter le nombre de carbones de bord de plan dans le but d'accroître la force de la liaison interfaciale entre la fibre et la matrice.

Dans une première partie, le procédé d'oxydation anodique a été testé avec différents électrolytes. Deux mécanismes différents d'attaque de la fibre de carbone ont été proposés afin d'expliquer les variations des propriétés mécaniques obtenues en traction monofilamentaire. Ces différents résultats corrélés aux observations faites en microscopie électronique à balayage ont permis de sélectionner un électrolyte : NaOH. Toutefois le changement d'échelle opéré pour passer des échantillons quasi-2D à des échantillons 3D a conduit à la rencontre de deux problèmes majeurs. En effet les conditions opératoires définies en 2D n'ont pas pu être transposées en 3D et il a été constaté une forte inhomogénéité de l'attaque des fibres dans le volume. Seules les fibres faisant face à la cathode ont été oxydées. Cette inhomogénéité d'attaque est rédhitoire. La solution envisagée pour pallier à ce problème est de réaliser ces traitements sur des nappes 2D.

Le second procédé testé a été l'oxydation ménagée sous différentes atmosphères. Les énergies d'activation des fibres de carbone de l'étude sous ces différents environnements gazeux ont été déterminées. L'inhibition par la vapeur d'eau de l'oxydation des fibres de carbone par l'oxygène a été mise en évidence. Après avoir défini des conditions de traitement, les propriétés mécaniques des fibres ont été déterminées à partir de tractions monofilamentaires. En corrélant ces résultats aux observations faites en microscopie électronique à balayage, deux mécanismes d'oxydation ont été proposés et ont permis de sélectionner les conditions de traitement pour l'élaboration de composites. Un four a donc été conçu pour permettre le changement d'échelle. Ce changement de dimension n'a pas permis de traiter les préformes de manière homogène. Deux hypothèses ont été proposées afin d'expliquer les inhomogénéités observées.

La dernière partie de ce chapitre a été dédiée aux traitements par plasma. Ces traitements réalisés à l'IFTH ont conduit à la fabrication de composites. Les propriétés macroscopiques de ces matériaux ont été déterminées. L'étude des caractéristiques mécaniques a permis de valider le renforcement de la force de la liaison F/M sous certains gaz ou mélanges gazeux. Les tests de tenue à l'oxydation sont à poursuivre pour valider le renforcement de la force de la liaison fibre/matrice observé au cours des essais mécaniques. La liaison F/M a été modulée par ce procédé. Les traitements par plasma CF_4/O_2 ont conduit à des interfaces F/M fortes, les traitements par plasma O_2 et H_2O à des interfaces F/M modérées et les traitements par plasma CO_2 à des interfaces F/M faibles.

Les mécanismes d'action des différents traitements par plasma restent toutefois à déterminer. Pour cela une caractérisation de la surface des fibres serait appréciable. Cependant il ne semble pas, à ce jour, qu'une méthode de caractérisation permette de caractériser la surface des fibres de l'étude.

L'interface F/M permet donc bien de moduler les propriétés macroscopiques des composites C/C.

Chapitre III

Les matériaux base zircone

Chapitre III : Les matériaux base zircon **103**

Introduction	104
III-1. Elaboration des matériaux base zircon	104
III-1-1. Elaboration du sol	104
III-1-2. Les composites C/C/ZrO ₂ de l'étude	109
III-1-3. Résultats et interprétations	112
III-1-3-1. Introduction au stade I0	112
III-1-3-2. Introduction au stade I1	112
III-1-3-3. Introduction au stade I2	115
III-2. Caractérisation physico-chimique des matériaux	117
III-2-1. Démarche et caractérisations préliminaires	117
III-2-1-1. Démarche de caractérisation	117
III-2-1-2. Caractérisations préliminaires	118
III-2-2. Caractérisation des composites au stade final	121
III-3. Caractérisation macroscopique des matériaux	149
III-3-1. Résistance à l'oxydation	149
III-3-1-1. Les résultats expérimentaux	149
III-3-1-2. Conclusions	152
III-3-2. Propriétés mécaniques	153
III-3-2-1. Les essais de traction [0/60/-60] _n	153
III-3-2-2. Les essais de traction [90/30/-30] _n	155
III-3-2-3. Conclusions	159
Conclusion	160

Introduction

L'introduction d'une phase céramique au sein des composites C/C de la présente étude réalisée par voie sol-gel fait l'objet de ce chapitre. L'élaboration du sol est basée sur les travaux de Rollin, eux-mêmes inspirés des travaux de Walker et de Gibot [Roll. 2007] [Walk. 1999(2)] et [Gibo. 2002]. Le sol est introduit à différents stades de l'élaboration des composites C/C. Différents traitements thermiques sont alors réalisés. Ils diffèrent par la température, la durée du palier et la nature du gaz utilisé lors du traitement. Suite au traitement thermique, la densification du matériau par le pyrocarbone est réalisée le cas échéant.

Ces différents stades d'introduction ainsi que les variations des conditions de traitement thermique induisent non seulement des compositions chimiques variées et des morphologies de dépôt diverses mais aussi des propriétés macroscopiques (résistance vis-à-vis de l'oxydation, comportement mécanique) très différentes.

Ce chapitre s'attache donc à la description complète de ces matériaux. Une première partie traitera de leur élaboration, une seconde de leur caractérisation physico-chimique. Enfin la dernière partie décrira les comportements macroscopiques de ces matériaux.

III-1. Elaboration des matériaux à base zircon

Cette première partie concerne donc l'élaboration de matériaux ayant fait l'objet d'une introduction de céramique. La composition du sol, l'imprégnation ainsi que les traitements thermiques y sont décrits. Le suivi des masses est présenté et permet d'obtenir des renseignements importants.

III-1-1. Elaboration du sol

La céramique qu'il a été choisi d'introduire est la zircon. Comme cela a été présenté dans le premier chapitre, la zircon est introduite par voie sol-gel. Le sol est à base de butoxyde de zirconium. Le sol de base est préparé selon les proportions massiques suivantes :

Constituant	% _{massique}
Butoxyde de zirconium	31,23
Butanol	17,85
Acétylacétone	8,03
Acide Chlorhydrique (pH=1,6)	21,41
Ethanol	10,71
Saccharose	10,77
Total	100

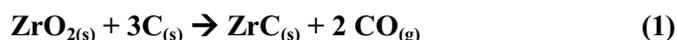
Tableau III-1-1 : Composition massique du sol de base

Ces proportions permettent de calculer le taux d'hydrolyse (h) ainsi que le rapport de complexation (x) définis dans le **chapitre I**. Ils valent alors respectivement $h = 15$ et $x = 1$. Ces taux indiquent que l'on se trouve dans un cas intermédiaire, en effet ni la précipitation ni la formation d'un gel aqueux ne sont favorisées.

Les constituants de ce sol sont donc en majorité non aqueux. Le fait que les solvants utilisés soient le butanol et l'éthanol aide au mouillage du carbone car ils sont moins polaires que l'eau. Ceci favorise un mouillage des surfaces carbonées, ce qui est recherché dans cette étude [Gibo. 2002]. En effet plus le sol mouille le carbone plus l'imprégnation sera efficace et le dépôt homogène.

Par ailleurs, la présence du catalyseur acide garantit la stabilité du sol [Liva. 1998]. Cependant, il a pu être observé un certain vieillissement des sols. Après plusieurs mois à température ambiante, le sol gélifie. Le mécanisme de vieillissement est sans doute une polymérisation par élimination des groupements hydroxyles de bout de chaîne. Ce vieillissement a déjà pu être observé par Rollin [Roll. 2007].

Le saccharose est ajouté au sol de façon à introduire un précurseur de carbone. En effet, la réactivité des particules nanométriques de zircon en environnement confiné est assez mal connue. Les températures atteintes lors des traitements thermiques peuvent donc induire la réaction de carboréduction de la zirconie bien que cette réaction ne puisse thermodynamiquement avoir lieu qu'à partir de 1657 °C [Weim 1997]. La réaction de carboréduction est la suivante :



En ajoutant le saccharose, il y a donc une source de carbone en contact direct avec la zirconie formée, ce qui permet dans le cas d'une carboréduction éventuelle, de protéger les fibres ou le cas échéant le pyrocarbone. Le saccharose présente de nombreux avantages. Il est tout d'abord facilement soluble dans l'eau et a un rendement en carbone de l'ordre de 20% massique (**Figure III-1-a**). De plus il a déjà été étudié en tant que précurseur carboné pour la formation de carbures [Prei. 1999]. L'hydrolyse du saccharose, favorisée en milieu acide, conduit à la formation de deux autres molécules : le fructose et le glucose. De par leur solvation ces deux molécules sont mobiles et peuvent créer des liaisons hydrogène avec le réseau d'oxyde [Roll. 2007]. Ceci favorise donc une forte proximité du carbone et de l'oxyde après séchage et traitement thermique.

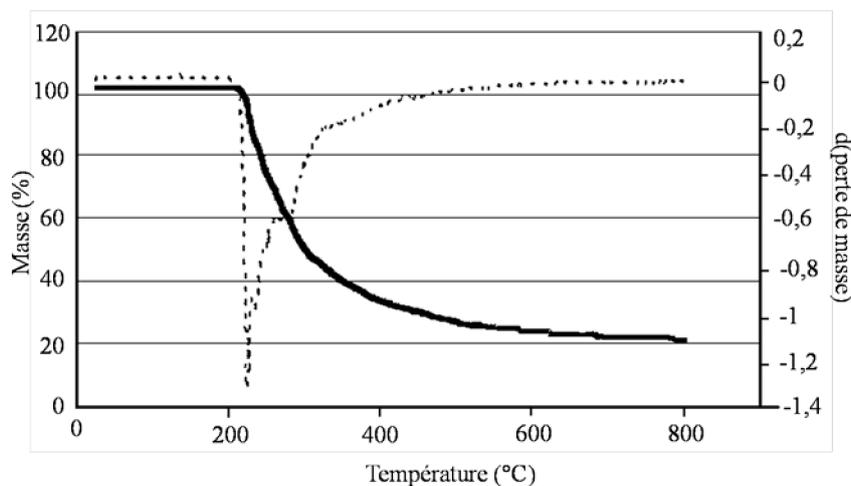


Figure III-1-a : Pyrolyse du saccharose (Analyse thermogravimétrique - montée en température 5 °C/min) [Roll. 2007]

Bien que la réaction de carboréduction impose la présence de trois fois plus de mole de carbone que de zircon, la quantité de saccharose introduite est inférieure à celle-ci. En effet, le but visé n'étant pas la carboréduction mais seulement une protection éventuelle des fibres ou de la matrice de pyrocarbone en cas de carboréduction non contrôlée, l'apport en carbone est moindre. Le rapport est égal à $n_{ZrO_2}/n_C = 0,45 > 1/3$.

Afin d'assurer la stabilité du sol et de ne pas provoquer une précipitation non désirée, le mélange des constituants doit se faire selon un protocole précis.

Dans un premier temps le butoxyde de zirconium, se présentant sous la forme d'un mélange butoxyde de zirconium/butanol (80/20 en pourcentage massique), est versé dans un bécher sec. En effet, ce mélange est très sensible à l'humidité, la simple exposition à l'humidité de l'air libre peut entraîner la formation d'un dépôt blanc. Le contenu du bécher est alors mis sous agitation pendant l'ajout du complément de butanol. Ce mélange est maintenu sous agitation jusqu'à obtention d'une solution homogène. Le chélatant, en l'occurrence l'acétylacétone, est alors ajouté à cette solution toujours sous agitation. Cette solution est maintenue sous agitation pendant au minimum trente minutes afin de laisser le chélatant remplir son rôle.

Dans un autre bécher le saccharose est dissout dans de l'acide chlorhydrique. Une fois la dissolution terminée, l'éthanol est ajouté. Cette solution est maintenue sous agitation jusqu'à ce qu'elle devienne limpide.

Dans un second temps la solution acide chlorhydrique/saccharose/éthanol est ajoutée à la première solution goutte-à-goutte. Une fois l'ajout terminé, la solution finale est maintenue sous agitation pendant encore une heure. Le sol peut ensuite être stocké dans des récipients adaptés.

Le sol est préparé la veille des imprégnations, ceci permet d'avoir en théorie toujours le même, ou quasiment le même, vieillissement du sol. Après repos, le sol est biphasique. C'est pourquoi, afin de rendre la solution homogène, une agitation du sol est nécessaire avant son utilisation.

Deux autres variantes de ce sol ont conduit à l'élaboration de matériaux :

- Un sol dilué à 50% en masse par de l'éthanol
- Un sol ne contenant pas de saccharose

En ce qui concerne le sol dilué à 50% en masse. Un sol de base est préparé puis la même masse d'éthanol est alors ajoutée, toujours goutte-à-goutte. Le sol est alors monophasique même après repos. Par contre après plusieurs jours, il y a précipitation du saccharose. Ce problème est dû au produit de solubilité du saccharose. En effet le saccharose est dissout dans l'acide (donc en milieu aqueux). Cette dissolution ne pose pas de problème. Une fois le sol préparé, le saccharose est alors dans un milieu qui contient entre autres de l'eau et des alcools. Ceci abaisse alors sa capacité de solubilisation car le saccharose est non miscible dans les alcools purs. La solution est alors métastable ce qui conduit à la recristallisation du saccharose en quelques jours.

Les taux d'hydrolyse et de chélation ne varient pas car les concentrations du butoxyde de zirconium, d'eau et de chélatant varient dans le même rapport.

Pour le sol ne contenant pas de saccharose, les proportions diffèrent légèrement. Elles sont présentées au **tableau III-1-2** :

Constituant	% _{massique}
Butoxyde de zirconium	34,99
Butanol	20,00
Acétylacétone	8,99
Acide chlorhydrique	23,99
Ethanol	12,00
Total	100

Tableau III-1-2 : Composition massique du sol sans saccharose

Les taux d'hydrolyse et de chélation ne sont quasiment pas modifiés. Ils sont de 1,1 pour le taux de chélation et de 15 pour le taux d'hydrolyse. Ce sol présente donc les mêmes caractéristiques que les deux précédents, à savoir ni la précipitation ni la formation d'un gel aqueux ne sont favorisées.

Les rendements massiques des trois sols vont maintenant être déterminés. Ils sont calculés à partir du sol initial mais aussi à partir du gel séché, c'est-à-dire après évaporation des différents solvants que sont le butanol, l'éthanol et l'eau. Une hypothèse de base est de considérer que chaque molécule d'acétylacétone introduite a servi de chélatant (**Figure III-1-b**). Ceci permet de calculer les masses en considérant que l'espèce chélatée n'est pas modifiée par le séchage tout comme, le butoxyde de zirconium et le saccharose. De plus, pour le rendement final (après traitement thermique (TT)) il est considéré que chaque mole de butoxyde de zirconium introduite conduit à la formation d'une mole de zircon et que seul le saccharose est précurseur de carbone. Les résultats sont présentés au **tableau III-1-3**.

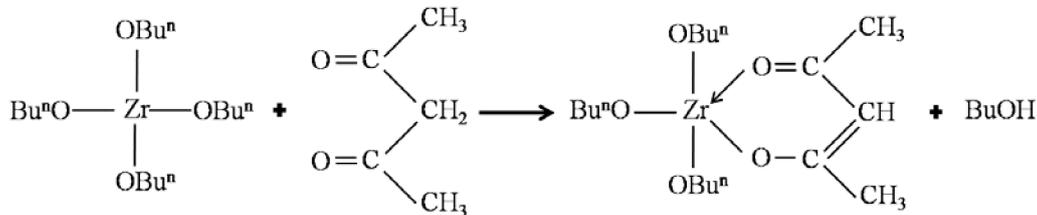


Figure III-1-b : Chélation de $Zr(OBu^n)_4$ par l'acétylacétone

Sol	Masse sol (g)	Masse sèche (g)	$\rho_{(sec/liq)}$ (%)	Masse après TT (g)		$\rho_{(TT/liq)}$ (%)	$\rho_{(TT/sec)}$ (%)
				$10,03$ (ZrO_2)			
De base	100	45,08	45,08	$10,03$ (ZrO_2) $2,15$ (C)	12,18	12,18	27,02
Dilué à 50 %_{massique}	100	22,54	22,54	$5,01$ (ZrO_2) $1,075$ (C)	6,09	6,09	27,02
Sans saccharose	100	37,11	37,11	11,24	11,24	11,24	30,29

Tableau III-1-3 : Récapitulatif des rendements massiques théoriques des sols

Le rendement le plus utile pour la présente étude est le rendement massique entre le gel séché et le gel séché traité thermiquement ($\rho_{(TT/sec)}$). En effet celui-ci, permet d'évaluer directement après le séchage la quantité de zircon introduite.

Le sol peut être introduit à différents stades du processus de fabrication du composite C/C. Dans le cadre de cette étude, trois stades sont différenciés :

Le stade préforme/stade I0 : la préforme présente 75% de porosité. La densité apparente est de 0,45. L'introduction de la céramique est suivie par une première étape de densification, un écroutage et une seconde étape de densification.

Le stade I1 : la préforme est partiellement densifiée par du pyrocarbone et présente 30 à 40 % de porosité. La densité apparente s'élève alors à 1,4. L'épaisseur de pyrocarbone recouvrant les fibres varie entre 5 et 8 μm . A ce stade, l'inclusion de céramique est suivie d'une étape de densification par le pyrocarbone.

Le stade I2 : stade final du matériau composite. La densité apparente est alors autour de 1,75 et l'épaisseur de pyrocarbone est comprise entre 16 et 20 μm . La porosité est alors de 10 à 15 %. L'ajout de céramique est l'étape finale de densification du composite.

Le fait que le sol de base devienne biphasique après quelques dizaines de minutes sans agitation a poussé vers l'utilisation d'un procédé d'imprégnation rapide. Le procédé d'imprégnation est présenté à la **figure III-1-c**. L'imprégnation est réalisée sous vide grâce à une pompe primaire (vide maximum atteint de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ bar). La préforme ou le matériau sont placés dans un récipient en téflon et immergés dans le sol. Ce récipient est ensuite placé dans l'enceinte d'imprégnation. La pression est ensuite abaissée progressivement. De ce fait l'air piégé dans les porosités du matériau est évacué et le sol occupe bien tout l'espace disponible. Il faut toutefois veiller à ne pas atteindre une pression telle que le sol rentre en ébullition (pression d'ébullition à température ambiante du solvant le plus volatil : de l'ordre de 50 mbar pour l'éthanol).

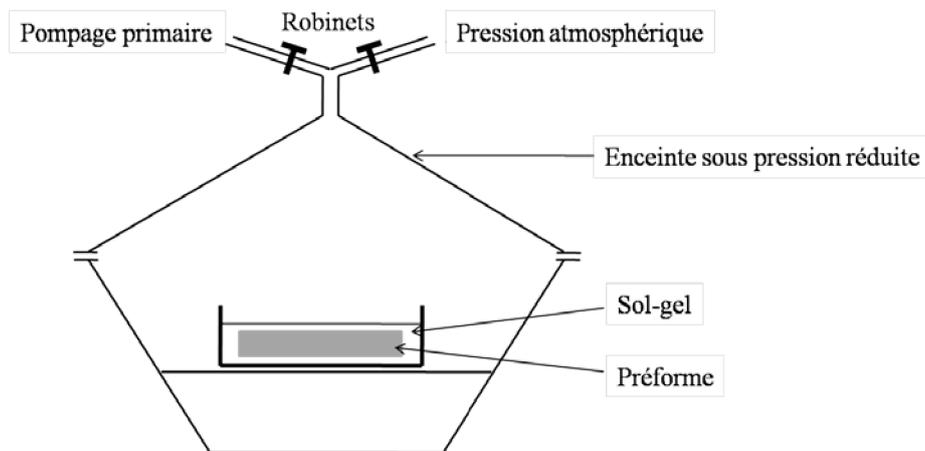


Figure III-1-c : Procédé d'imprégnation sous vide primaire

Après l'arrêt du dégagement gazeux dû à l'évacuation de l'air contenu dans les porosités, la préforme ou le matériau sont imprégnés. L'enceinte est alors remise à pression atmosphérique et le matériau imprégné est sorti du récipient puis placé à l'étuve à 70°C pendant 48 heures afin de sécher le sol.

Dans l'ensemble de l'étude une quantité finale de l'ordre de 4,5%_{massique} de zircon est désirée. Pour cela il faut pouvoir estimer la quantité de gel à introduire aux différents stades afin d'avoir en final une quantité proche de la quantité de zircon recherchée.

Pour cela, il est possible d'utiliser des matériaux « moyens » :

- Préforme : porosité = 75%, Fibres = 25%_{vol.}, $\rho_{\text{fibre}}=1,8 \rightarrow \rho_{\text{préforme}}=0,45$
- I1 : porosité = 35%, Fibres = 25%_{vol.}, PyC=40%_{vol.}, $\rho_{\text{PyC}}=2,07 \rightarrow \rho_{\text{I1}}=1,3$
- I2 : porosité = 10%, Fibres = 25%_{vol.}, PyC=65%_{vol.}, $\rho_{\text{PyC}}=2,07 \rightarrow \rho_{\text{I2}}=1,8$

En se basant sur un matériau élaboré par Rollin, qui contient une proportion de 4,5% massique de zircon et qui a pour densité apparente 1,87 [Roll. 2007], il est possible de calculer la quantité de zircon qu'il est nécessaire d'introduire. A partir de cette donnée, la quantité du mélange $ZrO_2 + C_{ex-sacch.}$ peut être déterminée car le dépôt final doit contenir 82% de zircon et 18% de $C_{ex-sacch.}$ en vertu de ce qui a été présenté au **tableau III-1-3**. Les prises de masse calculées sont présentées au **tableau III-1-4**.

Matériau	prise de masse théorique après TT (%)	prise de masse théorique après séchage (%)
Préforme	22,4	82,6
I1	8,0	29,3
I2	5,6	20,6

Tableau III-1-4 : Prises de masse théoriques nécessaires en fonction du stade d'introduction

Le sol dilué à 50% en masse a été élaboré dans le but de connaître l'impact de la quantité du mélange $ZrO_2 / C_{ex-sacch.}$ introduite sur les propriétés finales du matériau. Le taux de ZrO_2 visé est donc de 2,25 %_{pts}. Un matériau a été élaboré avec ce sol introduit au stade de préforme. Le sol sans saccharose a été utilisé pour élaborer un composite en partant du stade I1 afin d'estimer l'influence du carbone ex-saccharose sur les propriétés finales. Les prises de masse théoriques, concernant ces matériaux, sont présentées au **tableau III-1-5** :

Matériaux	Sol	prise de masse théorique après TT (%)	prise de masse théorique après séchage (%)
Préforme	Dilué à 50% _{massique}	11,2	41,2
I1	Sans saccharose	8,6	28,5

Tableau III-1-5 : Prises de masses théoriques nécessaires en fonctions du sol et du stade d'introduction

Maintenant que l'élaboration du sol a été décrite et les prises de masse théoriques déterminées, l'élaboration des matériaux de l'étude va être détaillée.

III-1-2. Les composites C/C/ ZrO_2 de l'étude

Après séchage, les matériaux imprégnés subissent un traitement thermique afin de pyrolyser le gel séché et de conférer à la céramique une structure cristalline. Plusieurs paramètres de ces traitements thermiques ont été étudiés afin de faire varier la structure finale du dépôt. Les trois principaux paramètres étudiés ont été la température finale, le gaz de traitement thermique et les conditions de pression lors du traitement thermique.

Les pièces ont été traitées dans un four résistif d'un volume de 350 litres possédant une isolation en graphite.

Tous les traitements thermiques suivent le même principe. Le programme type est présenté à la **figure III-1-d-(a)**. Il consiste tout d'abord en une montée en température à $10^\circ C \cdot min^{-1}$ jusqu'à $600^\circ C$. Cette température correspond à la fin de la carbonisation du saccharose. Afin d'éliminer tout gaz oxydant pouvant être formé pendant la pyrolyse des molécules organiques provenant du saccharose ou du gel séché, la pression est réduite à 50 mbar pendant toute la durée du palier à $600^\circ C$. Le cycle de pression est visible à la **figure III-1-d-(b)**. Suivent une nouvelle rampe de montée en température ($2^\circ C \cdot min^{-1}$) et un palier final à $1550^\circ C$.

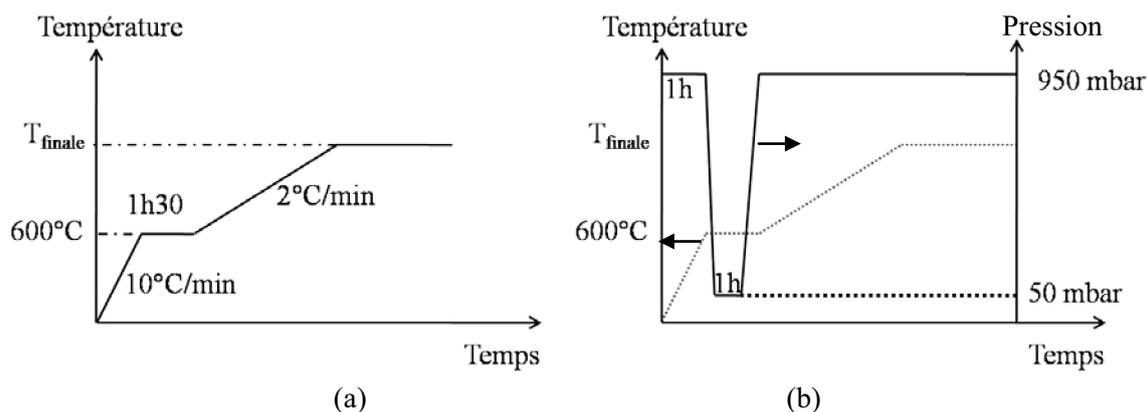


Figure III-1-d : Traitements thermiques réalisés sur les sols

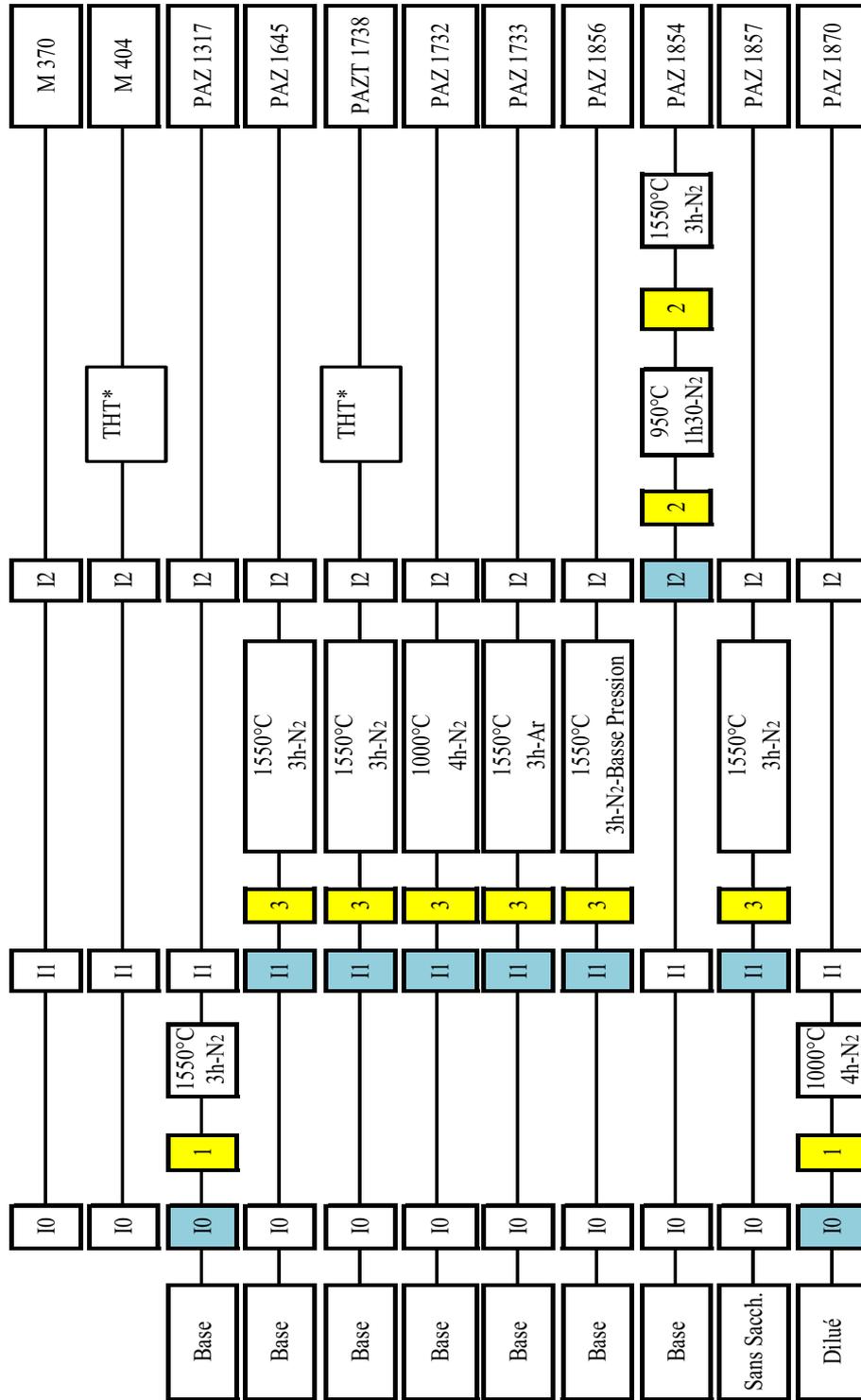
Les différents paramètres que l'on a fait varier au cours de cette étude sont les suivants :

- Le stade d'introduction : préforme, I1 ou I2
- Le sol : de base, dilué à 50%_{pds} ou sans saccharose
- Le gaz : N₂ ou Ar
- La température du palier final : 1000 ou 1550°C
- La durée du palier final : 3 ou 4 heures
- Les conditions de pression lors du traitement thermique : cycle présenté à la **figure III-1-d** ou pression maintenue à 50 mbar pendant toute la durée du traitement

Les matériaux élaborés à partir des préformes subissent un cycle d'imprégnation/séchage. Par contre, les matériaux élaborés à partir du stade I1 nécessitent trois cycles d'imprégnation/séchage de façon à introduire la quantité de gel séché désirée. En ce qui concerne les matériaux élaborés à partir du stade I2, le protocole établi impose deux cycles d'imprégnation/séchage puis une pyrolyse menée jusqu'à 950°C puis deux nouveaux cycles d'imprégnation/séchage.

Avant d'exposer le suivi des masses de chacun des matériaux élaborés, il est nécessaire de détailler les différentes étapes d'élaboration des composites. La **figure III-1-e** présente ces historiques d'élaboration ainsi que les noms associés à ces matériaux. En jaune apparaît le nombre de cycle d'imprégnation/séchage et en bleu est rappelé le stade d'introduction de la nouvelle phase.

Les caractérisations ultérieures de ces matériaux permettront donc de connaître l'impact de la quantité de céramique introduite, de la présence de carbone ex-saccharose, de la température de traitement thermique, de la nature du gaz utilisé lors du traitement thermique mais aussi de la localisation de l'introduction de la nouvelle phase sur la morphologie des dépôts mais aussi les propriétés macroscopiques des matériaux.



*THT : Traitement thermique à haute température ($T \geq 1600^{\circ}\text{C}$)

Figure III-1-e : Historique d'élaboration des matériaux (en jaune : nombre de cycle imprégnation/séchage)

III-1-3. Résultats et interprétations

Dans ce paragraphe sont présentés les suivis des masses observées au cours de l'élaboration des différents matériaux ainsi que l'interprétation des résultats obtenus en fonction du stade d'introduction du sol. Plusieurs disques (diamètre externe de 155 mm, diamètre interne de 85 mm et épaisseur de 30 mm) de chaque matériau sont élaborés : de 3 à 6.

III-1-3-1. Introduction au stade I0

Dans le cas des imprégnations réalisées au stade I0, les résultats sont présentés au **tableau III-1-6**.

		Prise de masse après séchage (%)	Prise de masse après TT (%)
PAZ 1317	Moyenne	64,1	20,7
	Ecart type	4,1	1,5
PAZ1870	Moyenne	29,0	11,0
	Ecart type	2,1	0,7

Tableau III-1-6 : Suivi de masse des matériaux élaborés à partir du stade I0

Il est intéressant de constater que les prises de masse du matériau PAZ 1870 sont bien de l'ordre de deux fois inférieures à celles du matériau PAZ 1317. La dilution massique du sol semble bien avoir conduit à l'introduction d'une masse deux fois plus faible.

De plus les prises de masse obtenues après traitement thermique sont très proches des prises de masse théoriques recherchées afin d'avoir à terme 4,5 % de zircon dans le matériau final pour le PAZ 1317 et 2,25% pour le PAZ 1870. En effet, les prises de masse théoriques sont de 22,4 % pour le sol de base et de 11,2 % pour le sol dilué (**Cf. Tableau III-1-4**) et les prises de masse expérimentales sont respectivement de 20,7 +/- 1,5 % et de 11,0 +/- 0,7 %.

Par contre, la prise de masse après séchage est inférieure à celle estimée par le calcul. Le rendement de séchage a donc été surestimé dans le calcul. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'hypothèse selon laquelle tout le chélatant introduit réagit est un cas extrême. La comparaison des prises de masse après séchage et après traitement thermique indique que les sols ont des rendements massiques entre la phase sèche et la phase traitée thermiquement supérieurs à ce qui a été calculé. La présence de carbone issu des précurseurs pourrait expliquer ces différences. En effet dans la littérature les traitements thermiques des gels de zircon sont réalisés sous oxygène ce qui conduit à la consommation du carbone.

Le rendement entre la phase séchée et le dépôt traité thermiquement est de 37,3 +/-1,4 pour le sol dilué et 32,5 +/- 3,1% pour le sol de base.

III-1-3-2. Introduction au stade I1

Pour les matériaux élaborés à partir du stade I1, les prises de masse sont récapitulées au **tableau III-1-7**.

Le premier constat qu'il est possible de faire à la lecture de ce tableau, ce sont les valeurs raisonnables des écarts types. Le procédé semble donc conduire à des résultats reproductibles.

Les données du **tableau II-1-7** ont permis de tracer les graphiques de la **figure III-1-f**. Pour tous les matériaux, la prise de masse ralentit après la seconde imprégnation et tend vers une limite. Ceci peut s'expliquer de deux façons :

- La porosité au sein du matériau diminue à chaque imprégnation du fait que le gel séché l'occupe. Ce ralentissement est donc dû à une porosité plus faible et la limite est directement liée à la porosité initiale du matériau.
- Il se peut également qu'il y ait obstruction de l'entrée des pores ce qui gêne l'imprégnation. Le ralentissement est alors dû à un problème d'accessibilité.

Des essais ont été menés en réalisant une quatrième imprégnation. Cela a conduit, dans certains cas, à une perte de masse. Un phénomène de re-dissolution du gel séché est sans doute à l'origine de cette diminution de la prise de masse totale. S'il y avait obturation des pores, cette quatrième imprégnation serait alors soumise au même phénomène. C'est donc bien un comblement de la porosité initiale du matériau qui conduit à cette limite de prise de masse.

		Prise de masse après imp./séchage n°1 (%)	Prise de masse totale après imp./séchage n°2 (%)	Prise de masse totale après imp./séchage n°3 (%)	Prise de masse après traitement thermique (%)
PAZ 1645	Moyenne	7,5	14,0	18,7	6,8
PAZ T 1738	Ecart type	0,8	0,3	1,6	0,5
PAZ 1732	Moyenne	8,4	19,0	21,9	10,9
	Ecart type	3,9	1,0	2,9	1,4
PAZ 1733	Moyenne	9,4	17,1	20,2	6,6
	Ecart type	0,7	0,6	2,6	0,8
PAZ 1856	Moyenne	13,7	22,4	29,0	10,2
	Ecart type	0,8	1,4	0,9	0,5
PAZ 1857	Moyenne	7,3	14,4	16,5	6,2
	Ecart type	0,5	1,4	2,2	0,8

Tableau III-1-7 : Suivi des prises de masse des matériaux élaborés à partir du stade II

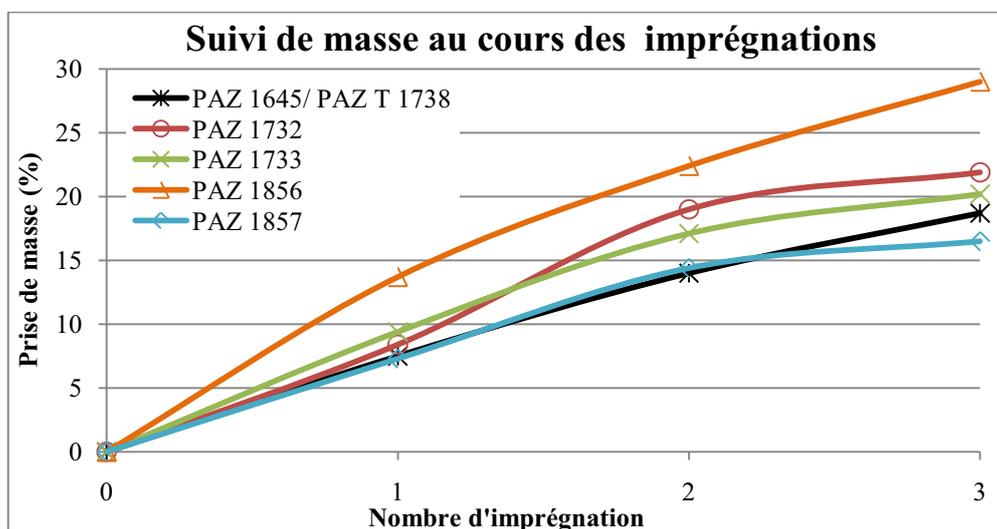


Figure III-1-f : Suivi des prises de masse au cours des imprégnations

Comme il est possible de le voir à la **figure III-1-f** la limite de prise de masse diffère entre les matériaux. Avant de comparer les résultats de prise de masse entre les matériaux, la connaissance des masses initiales des disques est nécessaire. En effet, la porosité des disques après le premier stade de densification peut varier de 30 à 40 %. Il est donc important de prendre en compte cette donnée. Le **tableau III-1-8** présente ces chiffres.

	Masse (g)	Ecart type (g)
PAZ 1645 et PAZT 1738	286,56	1,94
PAZ 1732	269,14	2,57
PAZ 1733	275,77	2,28
PAZ 1856	254,73	1,27
PAZ 1857	261,89	5,39

Tableau III-1-8 : Masses initiales des matériaux

Même si il n'y pas de lien direct entre la masse initiale des matériaux et la porosité ouverte de ceux-ci de par l'existence d'une porosité fermée, il est possible de dégager une tendance car cette porosité fermée est faible.

Au vu des résultats présentés à la **figure III-1-f** et des données du **tableau III-1-8**, les classements suivants peuvent être établis :

En termes de prise de masse :

PAZ 1856 > PAZ 1732 > PAZ 1733 > PAZ 1645 > PAZ 1857

En termes de porosité :

PAZ 1856 > PAZ 1857 > PAZ 1732 > PAZ 1733 > PAZ 1645

La prise de masse finale est donc bien liée à la porosité initiale du matériau. Le matériau PAZ 1857 fait cependant exception. Sa porosité est du même ordre de grandeur que celle du matériau PAZ 1856 mais sa prise de masse après les trois imprégnations est très inférieure (16,5 % contre 29 %). Ceci nous amène à conclure que le rendement d'imprégnation est moins bon dans le cas du sol sans saccharose. Ceci est probablement dû à l'action cumulée de deux facteurs que sont la mouillabilité et la viscosité. En effet le sol sans saccharose est moins visqueux ce qui est propice à l'écoulement hors du matériau au début de la phase de séchage. De plus la présence de saccharose dans le sol aide au mouillage du carbone matriciel.

Les différences visibles entre les prises de masse des matériaux autres que le PAZ 1857 s'expliquent donc par des différences de porosité initiale.

Les dernières données qu'il est intéressant de comparer ici sont les rendements massiques des sols entre le gel séché et le gel séché traité thermiquement. Les résultats sont visibles au **tableau III-1-9**.

	$\rho_{(TT/sec)}$ (%)	Ecart type (%)
PAZ 1645 et PAZT 1738	36,4	1,0
PAZ 1732	49,8	1,2
PAZ 1733	32,8	0,8
PAZ 1856	34,4	0,3
PAZ 1857	37,8	0,5

Tableau III-1-9 : Rendements entre le dépôt final et le gel séché

Les rendements sont très proches mis à part celui du matériau PAZ 1732. Ceci ne s'explique pas par le fait que le traitement thermique de ce matériau n'est réalisé qu'à une température de 1000°C puisque dans le cas du matériau PAZ 1870, le traitement à 1000°C a conduit au rendement attendu. Ce résultat reste à expliquer.

Par ailleurs les rendements sont proches de ceux des matériaux imprégnés au stade de préforme et donc supérieurs à ceux donnés par le calcul. Ce résultat confirme que le rendement de séchage est surestimé dans les calculs et qu'il y a sans doute du carbone ayant une origine autre que le saccharose.

Le rendement est un peu plus élevé dans le cas du sol sans saccharose (PAZ 1857) que dans le cas du sol de base ce qui est en accord avec la théorie.

Le fait que le traitement thermique du sol soit réalisé à basse pression (PAZ 1856) ne semble pas avoir eu d'influence sur les prises de masse du matériau.

Pour finir la nature du gaz de traitement n'a a priori également pas d'influence (PAZ 1645/PAZ 1733). Le dernier point à commenter concernant les matériaux élaborés à partir du stade I1, est la comparaison de la prise de masse théorique après traitement thermique aux prises de masses expérimentales. Ces dernières sont un peu en dessous de la valeur théorique de 8% pour les matériaux PAZ 1645, PAZ 1733 et PAZ 1857 (~6-7%). Par contre elles sont légèrement supérieures pour les matériaux PAZ 1732 et PAZ 1856 (~10%). En ce qui concerne les matériaux PAZ 1645, PAZ 1733, ceci s'explique par le fait que la porosité initiale est insuffisante pour l'introduction de la quantité de gel séché nécessaire. Par contre pour le matériau PAZ 1857, cette prise de masse légèrement plus faible est due au fait que la quantité de sol introduite est plus faible en l'absence de saccharose. Le saccharose aide au mouillage et la viscosité du sol est plus adaptée à la porosité des matériaux en sa présence.

Pour les matériaux PAZ 1732 et PAZ 1856, les raisons de ce fort taux après traitement thermique sont différentes. Dans le cas du PAZ 1732 c'est le rendement de traitement thermique anormalement haut qui l'explique. Tandis que dans le cas du matériau PAZ 1856 cela provient du taux de porosité initial plus élevé.

III-1-3-3. Introduction au stade I2

La **figure III-1-g** présente l'évolution de la prise de masse au cours de l'élaboration du matériau PAZ 1854 conçu à partir d'un composite densifié au stade I2. Les deux premiers cycles d'imprégnation/séchage sont suivis d'une pyrolyse réalisée à 950°C. S'en suit deux nouveaux cycles d'imprégnation/séchage puis le traitement thermique final. La prise de masse tend, tout comme dans le cas des matériaux élaborés à partir du stade I1 vers une limite. Le comblement de la porosité initiale du matériau est responsable de cette limite. La pyrolyse effectuée après le deuxième cycle d'imprégnation/séchage permet d'éliminer une partie des composés organiques présents dans le gel séché et de ce fait d'introduire davantage de phase céramique lors des troisième et quatrième cycles. Les valeurs et les écarts types des prises de masse sont présentées au **tableau III-1-10**. En additionnant la masse prise après la seconde imprégnation et celle prise entre la pyrolyse et la quatrième imprégnation, il est possible de déterminer la quantité de gel séché introduite. Elle est de 7,6 +/- 0,4 %. Le calcul prévoyait une prise de masse sèche de 20,6 % (**Cf. Tableau III-1-4**). La prise de masse totale après traitement thermique est de 3,1 +/- 0,4 % ; elle est inférieure à la quantité nécessaire pour obtenir un matériau contenant 4,5 % massique qui est de 5,6%. Cette prise de masse correspond à un pourcentage final de zircon de l'ordre de 2,6 +/- 0,4 %. Ces prises de masse inférieures à celles visées sont le fait du manque d'espace au sein du matériau.

Prise de masse	Moyenne (%)	Ecart type (%)
Cycle 1	3,3	0,6
Cycle 2	4,7	0,4
Pyrolyse à 950°C	2,5	0,5
Cycle 3	5,1	0,2
Cycle 4	5,4	0,4
Traitement thermique	3,1	0,4

Tableau III-1-10 : Suivi de la prise de masse au cours de l'élaboration

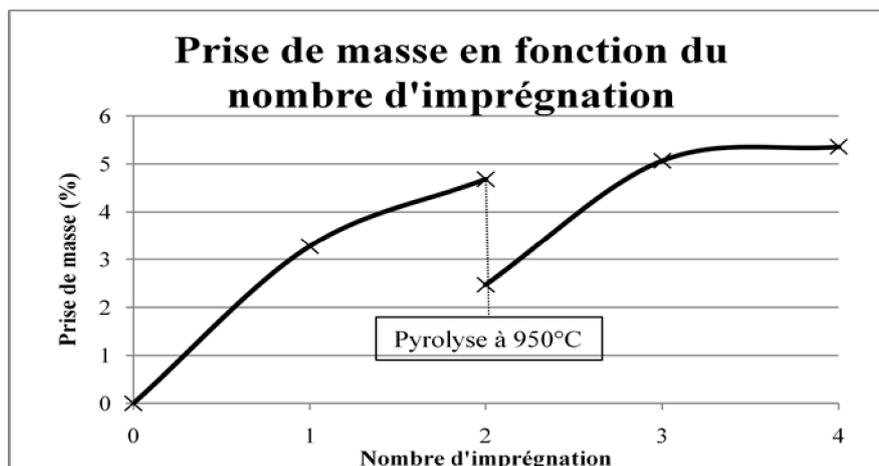


Figure III-1-g : Prise de masse au cours de l'élaboration

Le rendement du traitement thermique est calculé à partir de la prise de masse après traitement thermique et de la prise de masse sèche. Il est de 41,7 +/- 7,4 %. Ce rendement est un peu plus élevé que ceux calculés précédemment. Cependant l'ensemble des rendements calculés entre le gel séché traité thermiquement et le gel séché ont donné des valeurs comprises entre 32 et 42%.

Il est aussi intéressant de calculer le rendement de la pyrolyse à 950°C. Il est de 52,3 +/- 6,6 %. Ce rendement est bien entendu supérieur à celui du traitement thermique étant donné qu'il reste des groupements organiques à cette température.

En conclusion, la première partie de ce troisième chapitre a permis de décrire les différents sols utilisés. Leurs compositions et leurs protocoles d'élaboration ont été détaillés. Les différents matériaux élaborés ont été présentés. Les quantités de gel séché à introduire ont été déterminées au préalable par calcul de façon à obtenir la quantité finale de 4,5% massique de zircon au sein des matériaux (sauf pour le matériau PAZ 1870 pour lequel une quantité de 2,25% massique est désirée). Les quantités introduites sont parfois un peu éloignées des valeurs théoriques du fait de la nature même du composite à imprégner.

Une gamme complète de matériaux a donc été élaborée afin d'étudier l'influence de plusieurs paramètres :

- Le stade d'introduction : I0, I1, et I2
- Le sol : de base, dilué à 50% en masse et sans saccharose
- La température et la durée de traitement thermique : 1000°C (4h) et 1550°C (3h)
- La nature de l'atmosphère de traitement thermique : argon et azote
- Le traitement thermique final à haute température

Beaucoup de renseignements ont d'ores et déjà été acquis par une exploitation complète des données expérimentales d'élaboration. La suite de l'étude va donc consister à caractériser ces neuf matériaux.

La caractérisation de ces matériaux va être séparée en deux parties distinctes :

- La caractérisation physico-chimique qui fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre
- La caractérisation macroscopique qui sera traitée dans la troisième partie.

III-2. Caractérisation physico-chimique des matériaux

Cette partie est consacrée à la caractérisation physico-chimique des matériaux élaborés. Elle présente la composition chimique des phases en présence, leur structure, leur texture mais aussi leur répartition au sein des matériaux.

III-2-1. Démarche et caractérisations préliminaires

Dans un premier temps la démarche de caractérisation ainsi que les moyens utilisés sont présentés.

III-2-1-1. Démarche de caractérisation

Les résultats de caractérisation sont présentés en deux temps.

Dans un premier temps, les matériaux élaborés à partir des préformes et du stade II ont été caractérisés avant densification finale par microscopie électronique à balayage en insistant particulièrement sur une étude de la morphologie et de la répartition des dépôts.

Dans un second temps les matériaux finaux ont été caractérisés, selon la démarche logique suivante :

- Tout d'abord une étude de la répartition des phases en présence a été effectuée par microscopie optique en lumière polarisée
- Ensuite une étude de la microstructure des dépôts a été conduite en microscopie électronique à balayage (SEM) et a été associée, dans certains cas, à une analyse X locale par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy).
- Une étude de la structure cristallographique des dépôts a été menée par diffraction des rayons X (XRD : X-Ray Diffraction)
- L'étude de la « nanostructure » des dépôts a été conduite par microscopie électronique en transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy).

Les observations morphologiques ont été conduites à l'aide d'un microscope optique Nikon Eclipse ME 600 équipé d'une camera digitale Nikon Dxm 600 et d'un microscope électronique à balayage FEI Quanta 400.

Les analyses structurales ont été menées grâce à un diffractomètre SIEMENS D5000 en géométrie Bragg Brentano avec une source Cu K α .

Les lames minces sont étudiées en TEM en utilisant les techniques d'imagerie conventionnelle fond clair et fond noir avec un microscope Philips CM30ST.

Les analyses WDS ont été réalisées avec une microsonde à spectrométrie de rayons X CAMECA SX 100.

III-2-1-2. Caractérisations préliminaires

- Au stade préforme/I0 :

Les élaborations au stade I0 ont conduit à deux matériaux : le PAZ 1317 élaboré à partir du sol de base et le PAZ 1870 produit à partir du sol dilué. Les sols et les procédés d'imprégnation ont été testés sur des échantillons de 30*30*30 mm³ avant de fabriquer des disques de plus grande taille permettant d'usiner les éprouvettes nécessaires aux caractérisations macroscopiques. Les échantillons ont été traités dans un four résistif pouvant fonctionner à pression atmosphérique sous azote ou sous argon jusqu'à une température de 1100°C. Un vide primaire est tout d'abord établi dans l'enceinte du four avant de faire circuler le gaz désiré (ici de l'argon). Ces échantillons ont été réalisés afin de vérifier la bonne imprégnation des textures. Le traitement thermique appliqué à ces échantillons a été mené jusqu'à une température de 950°C. Les **figures III-2-a** et **III-2-b** présentent les photographies des fibres extraites des échantillons imprégnés par le sol et ayant subi cette pyrolyse.

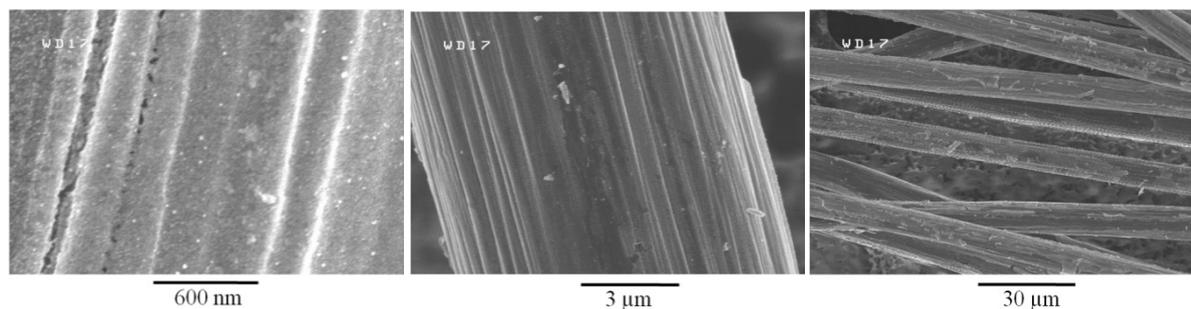


Figure III-2-a : Images (SEM) de fibres imprégnées par le sol de base après pyrolyse

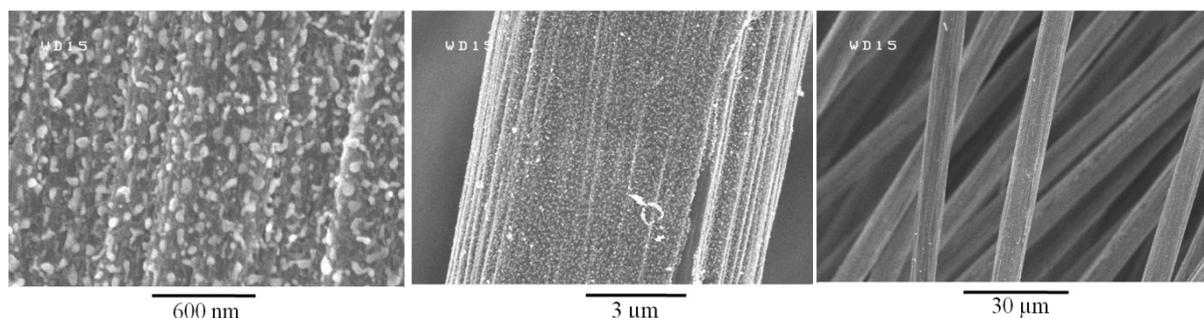


Figure III-2-b : Images (SEM) de fibres imprégnées par le sol dilué après pyrolyse

Comme il est possible de le voir sur les deux figures précédentes, que ce soit dans le cas du sol de base ou du sol dilué, la voie sol-gel a permis de recouvrir de façon relativement homogène l'ensemble de la surface des fibres.

Il est intéressant de noter que le dépôt après le traitement à 950°C se craquèle légèrement dans le cas du sol de base contrairement à celui issu du sol dilué qui reste bien adhérent à la fibre. Le mouillage, meilleur dans le cas du sol dilué, explique en partie le fait que le dépôt soit plus adhérent. A ceci s'ajoute sans doute un effet d'épaisseur du dépôt. En effet, le dépôt étant plus épais dans le cas du sol de base, le départ des gaz issus de la pyrolyse du gel séché et du saccharose, est plus difficile ce qui peut expliquer la fissuration du dépôt. De plus l'épaisseur plus importante accentue l'effet du retrait volumique du dépôt lors de la pyrolyse.

Sur les images (SEM) des fibres imprégnées par le sol dilué, deux phases sont d'ores et déjà visibles : un mélange céramique/carbone ex-saccharose (et/ou ex-précurseurs) en gris et la phase céramique en blanc (les différences de numéro atomique expliquent ces différences de niveaux de gris). Ces phases sont moins visibles dans le cas du sol de base. Il est possible de l'expliquer par un effet d'épaisseur (présence de carbone ex-saccharose et/ou ex-précurseurs) ou simplement une organisation moindre à ce stade du traitement thermique.

Les échantillons sont ensuite observés après le traitement thermique de pyrolyse à 1550°C.

Quel que soit le sol utilisé, le procédé de dépôt sol-gel conduit à un recouvrement quasiment complet des fibres. Ces sols, ainsi que le procédé d'imprégnation sous vide sont donc bien adaptés à l'introduction de la nouvelle phase au sein des préformes.

Les **figures III-2-c** et **III-2-d** sont des photographies (SEM) des fibres extraites des échantillons ayant été traités dans les mêmes conditions que les préformes des composites PAZ 1317 et PAZ 1870.

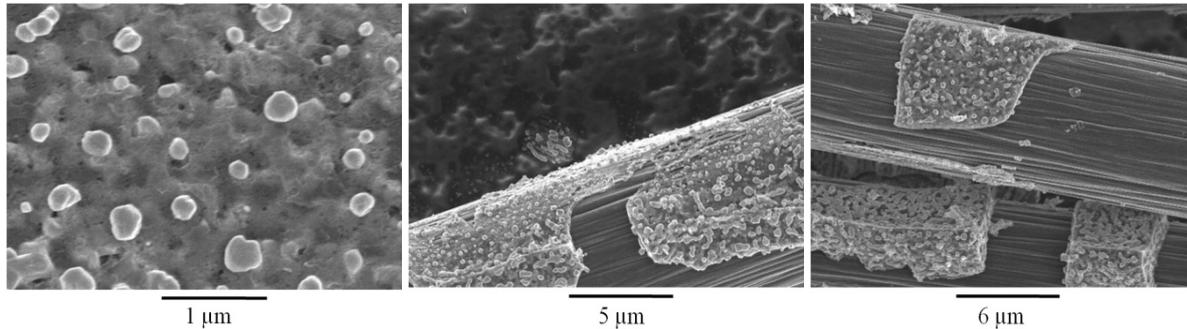


Figure III-2-c : Photographies (SEM) de fibres du matériau PAZ 1317 après traitement thermique

Dans le cas des préformes du matériau PAZ 1317 (**Figure III-2-c**), le dépôt a tendance à se détacher des fibres au moment du prélèvement de celles-ci lors de la préparation des échantillons destinés à la caractérisation par microscopie électronique à balayage. Il est donc assez peu adhérent à la surface des fibres.

De plus à certains endroits, la surface des fibres semble avoir été creusée. Bien que la température de traitement thermique ait été inférieure à la température de carboréduction donnée par la thermodynamique, il semble que celle-ci ait tout de même débuté. Les propriétés mécaniques des fibres devraient donc être réduites.

Par ailleurs la troisième image montre qu'il existe des dépôts d'épaisseurs diverses.

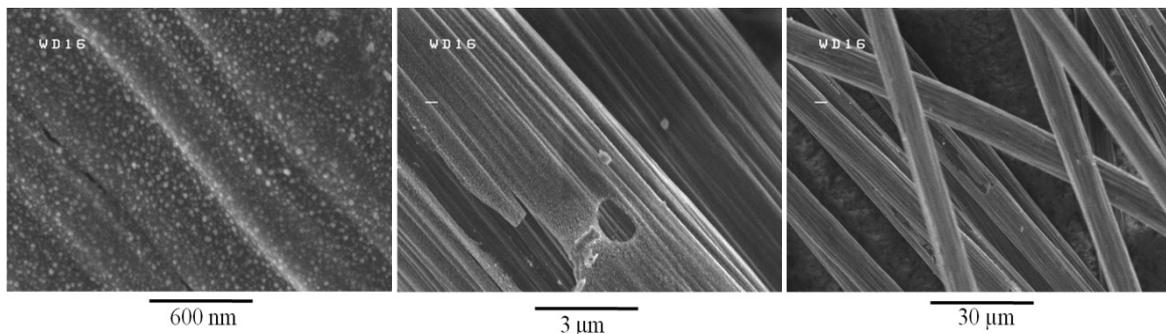


Figure III-2-d : Images (SEM) de fibres traitées du matériau PAZ 1870 après traitement thermique

Sur la **figure III-2-d**, le dépôt semble homogène à la fois à la surface des fibres et dans le volume de l'échantillon étant donné que toutes les fibres sont recouvertes d'une couche de dépôt. Ce dépôt est craquelé par endroit et semble se détacher de la surface des fibres. Cependant il faut tenir compte du fait que, lors de la préparation de l'échantillon afin de le caractériser en microscopie électronique à balayage, les fibres ont été manipulées ce qui peut dégrader le dépôt.

Deux phases sont également visibles sur ces micrographies : le mélange céramique/carbone ex-saccharose (ou ex-précurseurs) en gris et la céramique en blanc tout comme dans le cas des fibres du matériau PAZ 1317.

Les dépôts au stade de préforme sont homogènes à la fois dans le volume et à la surface des fibres lorsqu'il s'agit des échantillons pyrolysés à 950°C. Après traitement thermique à 1550°C,

l'homogénéité du dépôt sur fibre issu de l'imprégnation par le sol de base est moins bonne. Cependant cette observation peut être perturbée par le fait que le dépôt est fragile ; il peut être détérioré en partie lors de la préparation des échantillons destinés à la microscopie. Le dépôt est par contre homogène dans le volume de la préforme.

Pour ce qui est du dépôt issu du sol dilué il est homogène et uniforme après le traitement thermique à 1550°C.

- Au stade II

Pour ce qui est des élaborations au stade II, les **figures III-2-e** et **III-2-f** montrent les micrographies des dépôts après trois imprégnations et respectivement une pyrolyse à 950°C et un traitement thermique à 1550°C.

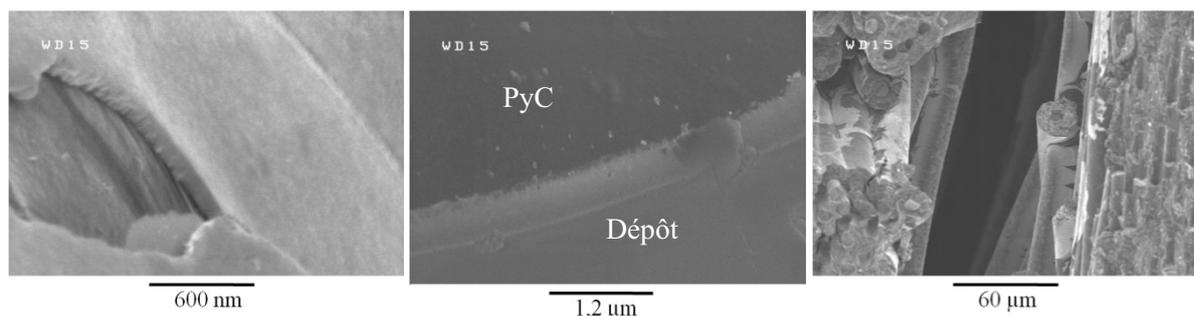


Figure III-2-e : Micrographies (SEM) du matériau (stade II) imprégné par le sol de base et traité à 950°C

Le dépôt après 950°C semble recouvrir la quasi-totalité du pyrocarbone. Des craquellements du dépôt sont là aussi visibles. Ils peuvent être dus à des phénomènes d'évacuation de gaz mais aussi, vu l'aspect des zones laissées sans dépôt, à des phénomènes de retrait qui apparaissent lors de la pyrolyse. La seconde image (**Figure III-2-e**) montre une zone où le dépôt est bien adhérent au pyrocarbone.

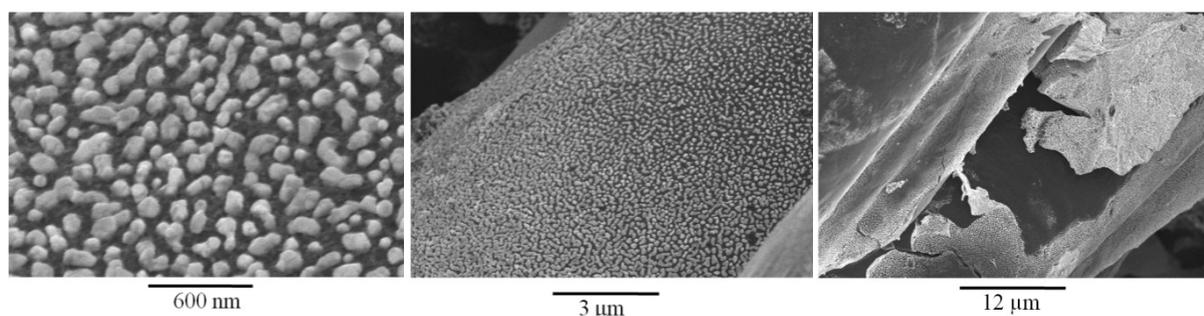


Figure III-2-f : Micrographies (SEM) du matériau (stade II) imprégné par le sol de base et traité à 1550°C

Après traitement thermique à 1550°C, la **figure III-2-f** permet de visualiser les deux principales phases issues de la voie sol-gel, le mélange céramique/carbone ex-saccharose (et/ou précurseurs) en gris et en blanc la céramique. Ces phases recouvrent bien le pyrocarbone mais il y a toujours des zones non recouvertes de par la fissuration et le décollement du dépôt. Le traitement thermique accentue ce phénomène car après pyrolyse le dépôt semble moins adhérent au pyrocarbone.

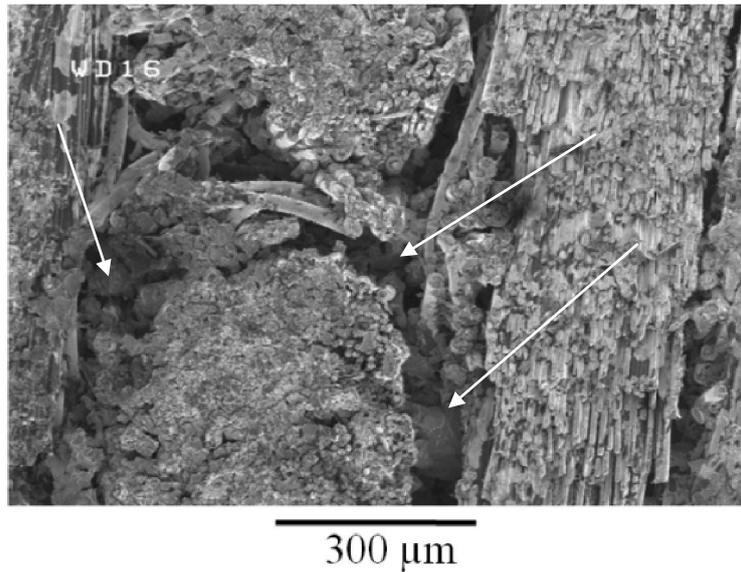


Figure III-2-g : Image (SEM) en bord d'échantillon I1 imprégné et traité à 950°C

L'image de la **figure III-2-g** illustre bien qu'au fur et à mesure des imprégnations il y a comblement de la porosité des matériaux (Flèches blanches).

Pour les matériaux élaborés à partir du stade I1, seul l'aspect du dépôt du sol de base a été contrôlé aux stades intermédiaires (après pyrolyse et après traitement thermique). En effet, si son homogénéité est satisfaisante alors le sol sans saccharose est élaboré dans des conditions similaires de façon à ne faire varier que la composition du sol.

Le matériau au stade I2 sera lui aussi directement caractérisé en final. Il n'y a en effet pas de densification ultérieure à l'imprégnation et au traitement thermique. Il ne justifie donc pas une présentation de caractérisation intermédiaire. De plus le choix du sol étant fixé par l'aspect du dépôt en I1, la pré-étude concernant l'imprégnation d'un matériau au stade I2 a surtout été basée sur le protocole permettant d'introduire un maximum de sol en un minimum de temps et de manipulations.

III-2-2. Caractérisation des composites au stade final

La première caractérisation des matériaux est aussi la caractérisation la moins fine en termes de résolution et de profondeur de champ. Il s'agit de la microscopie optique. Dans cette étude elle est utilisée en lumière polarisée. Suivront les caractérisations par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission.

- En microscopie optique en lumière polarisée

Avant de pouvoir être observés, les matériaux sont découpés afin que les fibres des strates puissent être observées en section transverse. La taille de ces échantillons est de l'ordre de $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$. Les échantillons sont ensuite imprégnés par de la résine d'enrobage puis polis.

- Matériau imprégné par voie sol-gel au stade I0

La **figure III-2-h** présente les images réalisées à partir du matériau PAZ 1317. Les images de microscopie optique du matériau PAZ 1870 ne sont pas présentées car les dépôts sont d'épaisseur trop faible pour être visibles avec la résolution de la microscopie optique.

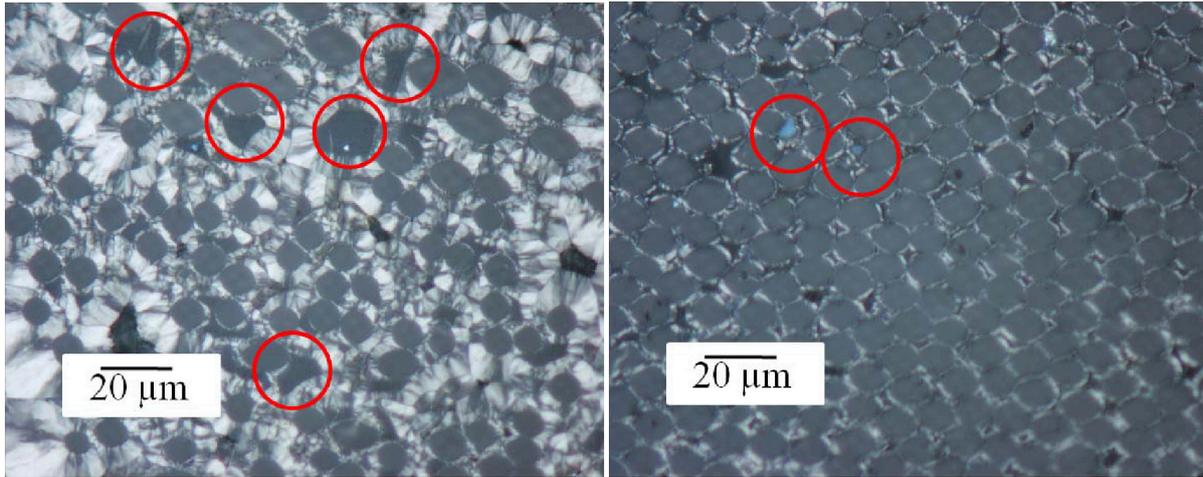


Figure III-2-h : Images (PLM) du matériau PAZ 1317

Sur ces images, les fibres sont observées en section transverse. Elles apparaissent donc sous forme de cercles gris foncé. La matrice de pyrocarbone qui entoure les fibres apparaît en gris clair. Sur les deux images, les principales zones de dépôt ont été repérées par des cercles. Sur la micrographie de gauche, il est possible de constater que de nombreux dépôts ne sont pas en contact direct avec la fibre : une fine couche de pyrocarbone s'est formée entre la fibre et le dépôt. Cela n'est possible que si initialement le dépôt n'est pas adhérent à la fibre. Ceci avait été constaté sur les observations précédentes réalisées après le traitement thermique du gel séché.

De plus le dépôt ne se trouve pas sous la forme d'une couche homogène en épaisseur à la surface des fibres. Il y a des zones où le dépôt est de très faible épaisseur et des zones où le dépôt dépasse 10 μm.

Par ailleurs, le pyrocarbone semble être bien adhérent au dépôt. De plus toutes les zones de dépôt sont recouvertes de pyrocarbone. Ceci présente l'intérêt de maintenir le dépôt au sein du matériau.

Le pyrocarbone présente une multi-germination visible sur la photographie de gauche.

Le dernier point à noter est le fait que le dépôt apparaisse de deux couleurs différentes. Il est gris par endroits et bleu d'autres. L'origine de ces différences de couleur reste à déterminer.

- Matériaux imprégnés au stade I1

Les images de microscopie optique en lumière polarisée du matériau PAZ 1645 sont visibles à la **figure III-2-i**. Plusieurs points sont à noter :

- Les zones de dépôt ne sont pas toutes continues, en effet il y a des dépôts de fortes épaisseurs tout comme dans le cas d'une introduction au stade I0.
- Les dépôts sont adhérents à la fois au pyrocarbone de la première infiltration et à celui de la seconde infiltration.
- Le pyrocarbone de la seconde infiltration s'est déposé sur la totalité des zones de dépôt
- Les deux couleurs observées dans le cas du matériau PAZ 1317 sont également présentes.
- Les dépôts sont localisés entre deux nappes, là où la porosité est accessible. Il n'y a pas de dépôt entre les fibres des nappes, puisque la porosité a déjà été comblée par le pyrocarbone de la première densification.

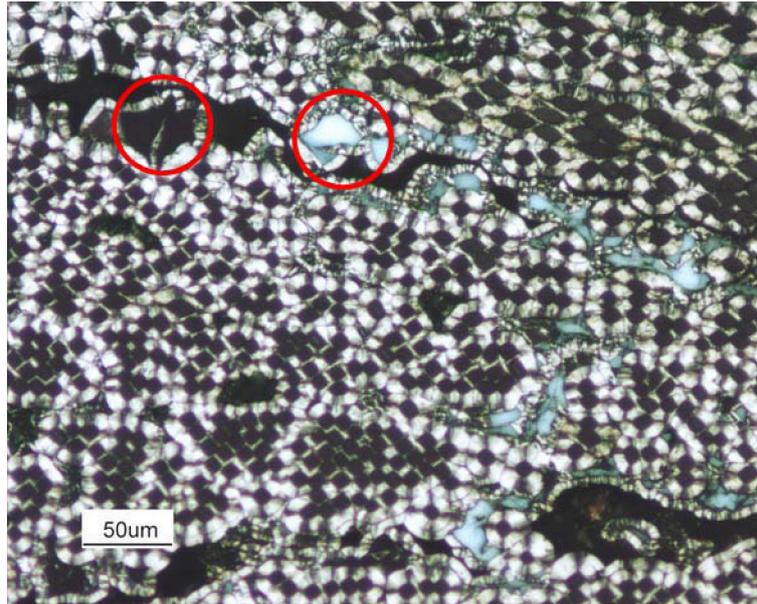


Figure III-2-i : Image du matériau PAZ 1645 (PLM)

La **figure III-2-j** présente une image du matériau PAZ 1645 à un grossissement supérieur. On remarque que lorsque le dépôt est fissuré après le traitement thermique, le pyrocarbone s'infiltré et comble ces fissures lors de la deuxième densification (Flèches blanches).

Cette figure permet aussi de noter le fait que le pyrocarbone de la deuxième densification présente une multi-germination contrairement à celui de la première densification. Ceci vient du fait que le dépôt issu de la voie sol-gel crée de nombreux points de germination (coin en haut à droite de l'image : flèche noire).

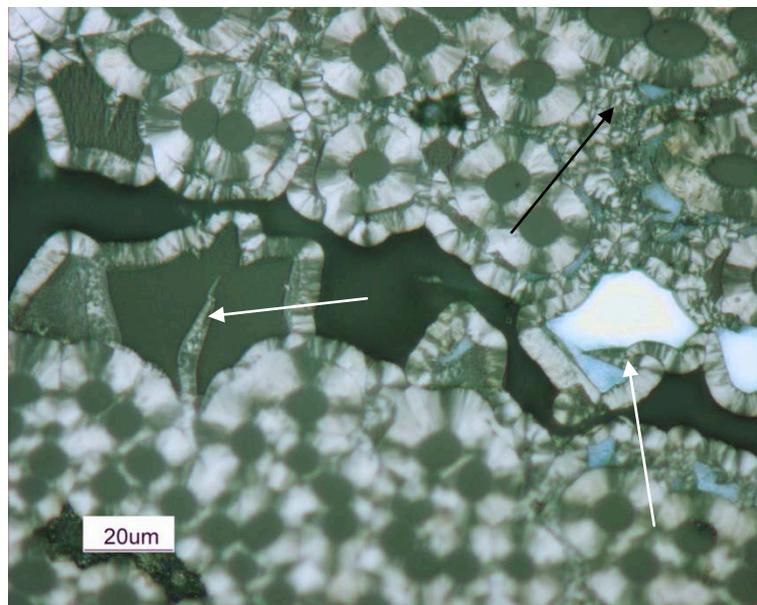


Figure III-2-j : Image du matériau PAZ1645 (PLM)

Tout comme dans le cas du matériau imprégné au stade I0 lorsque le dépôt se décolle du pyrocarbone II, l'espace laissé est comblé par le pyrocarbone issu de la deuxième étape de densification.

Les croix de Malte du pyrocarbone sont visibles (PyC LR).

L'ensemble des matériaux imprégnés par voie sol-gel au stade II présentent les mêmes caractéristiques que celles du matériau PAZ 1645 y compris le matériau élaboré à partir du sol sans saccharose.

- Matériau imprégné au stade I2

Les images (PLM) du matériau PAZ 1854 sont présentées aux **figures III-2-k** et **III-2-l**.

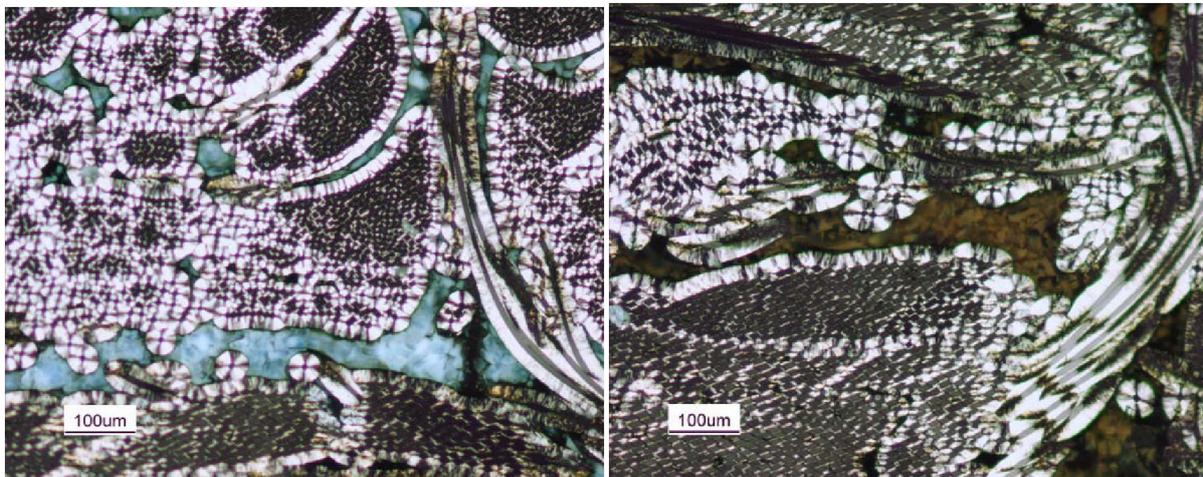


Figure III-2-k : Images du matériau PAZ 1854 (PLM)

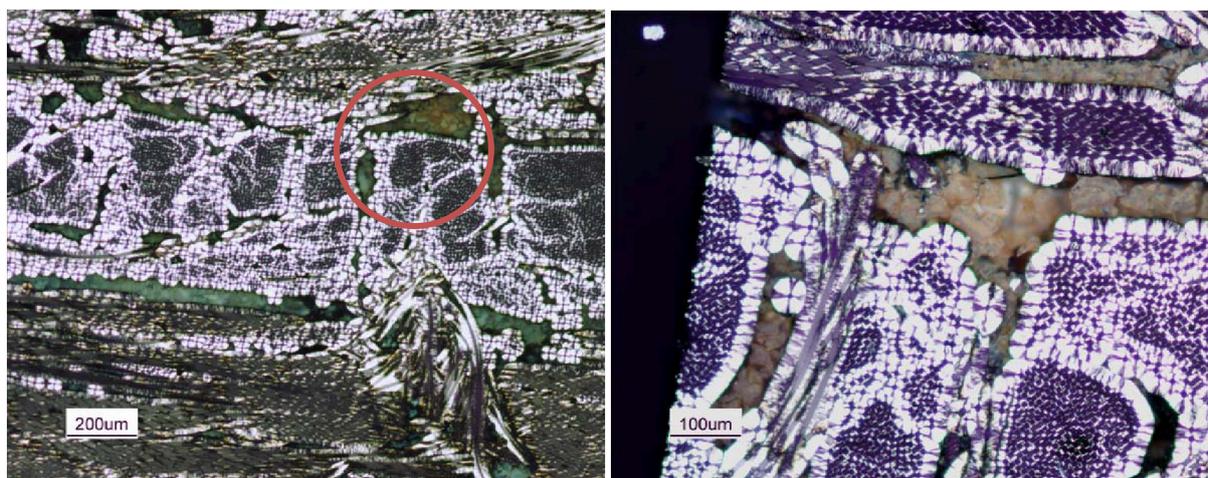


Figure III-2-l : Images du matériau PAZ 1854 (PLM)

La porosité du matériau est comblée y compris à cœur. La limite de prise de masse atteinte lors du quatrième cycle imprégnation/séchage est donc bien due à un phénomène de remplissage de la porosité.

Contrairement aux matériaux élaborés aux stades I0 et I1, les couleurs des dépôts ne sont pas grises et bleues mais bleues et orangées.

La **figure III-2-l** montre la coexistence de ces couleurs dans un domaine relativement restreint soit ici une distance de l'ordre de 200 μm .

La seconde image de cette figure permet de visualiser la fracturation du dépôt en de nombreux morceaux non adhérents entre eux ni même au pyrocarbone. Ces morceaux sont ici entourés par de la résine d'enrobage.

La **figure III-2-m** est une image réalisée en microscopie électronique à balayage d'une zone orangée. Elle confirme le constat fait sur la répartition des dépôts à savoir qu'ils occupent la porosité. Par contre ces dépôts sont fragmentés.

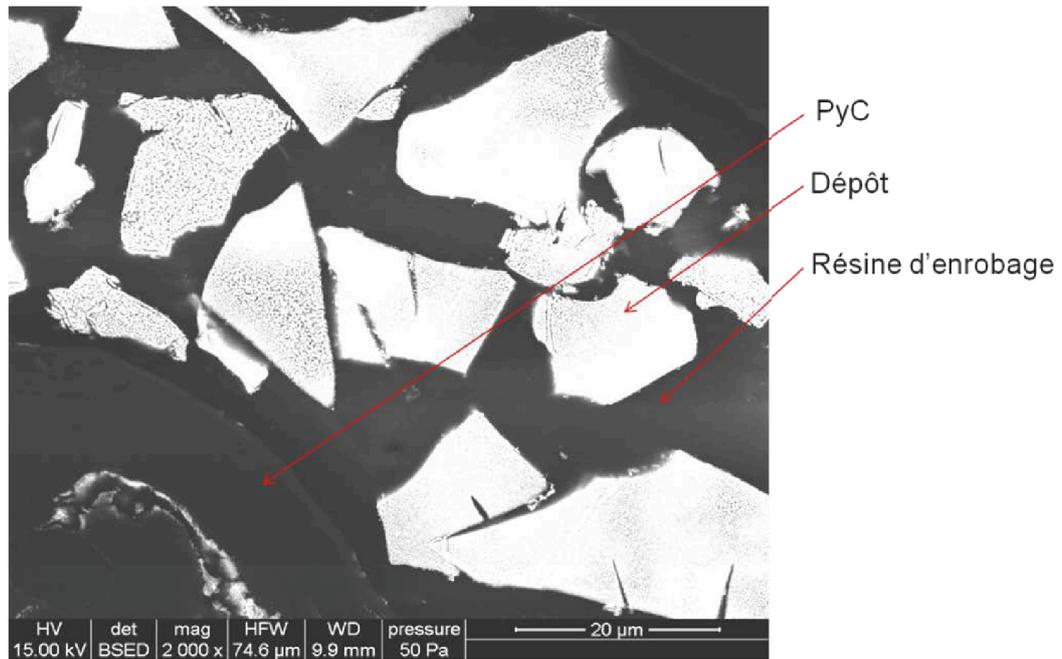


Figure III-2-m : Image (Electrons rétrodiffusés) du matériau PAZ 1854 (SEM)

- Bilan

La caractérisation en microscopie optique en lumière polarisée a permis d'observer la répartition des dépôts issus de la voie sol-gel au sein des matériaux. Ces dépôts sont bien repartis dans tout le volume disponible en fonction du stade d'introduction. Ils ont tendance, comme cela a déjà été vu lors de la caractérisation aux stades intermédiaires, à se fissurer et se décoller du support initial, à savoir les fibres au stade I0, le PyC aux stades I1 et I2. Lorsque l'introduction de la céramique est faite avant une étape de densification, le PyC déposé assure la cohésion de l'ensemble. Par contre dans le cas du matériau PAZ 1854, élaboré à partir du stade I2, le dépôt n'est pas maintenu.

La microscopie optique en lumière polarisée a aussi permis de mettre en évidence la multi-germination du pyrocarbone déposé sur le dépôt issu de la voie sol-gel.

La microscopie optique en lumière polarisée a révélé des couleurs de dépôt différentes. Ces couleurs proviendraient :

- de la morphologie des dépôts (en particulier de la taille des particules les composant)
- ou de la composition chimique de ces derniers.

La suite de l'étude va s'attacher à répondre à cette question.

- En microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet d'atteindre des grossissements largement supérieurs à ceux obtenus en microscopie optique. Elle est complémentaire de la microscopie optique. Elle a été utilisée en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés.

- Matériaux imprégnés au stade I0 :

Les micrographies obtenues en microscopie électronique à balayage du matériau PAZ 1317 sont présentées à la **figure III-2-n**. Comme cela avait été observé en microscopie optique, certaines zones de dépôt ne sont pas adhérentes aux fibres (figure de gauche - flèches blanches). Grâce à une meilleure résolution il est possible de distinguer la microstructure du dépôt. Il est constitué de grains noyés dans une matrice. Ces grains sont agrégés et forment un squelette. Comme il est possible de le voir sur l'image de droite, cette matrice est poreuse.

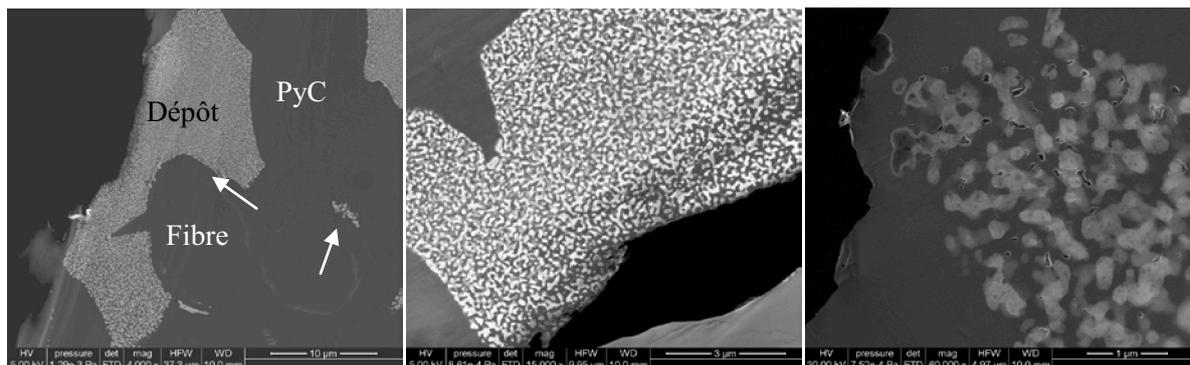


Figure III-2-n : Images (Electrons secondaires) du matériau PAZ 1317 (SEM)

- Matériaux imprégnés au stade II

Les dépôts, issus de la voie sol-gel, de l'ensemble des matériaux imprégnés au stade II ont le même aspect général. La **figure III-2-o** illustre la répartition d'un tel dépôt avec le matériau PAZ 1645.

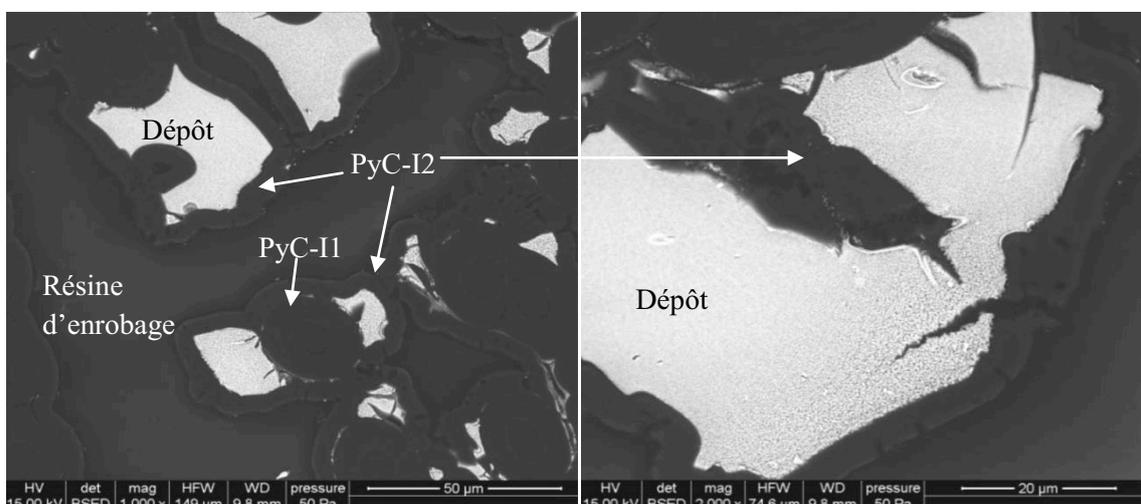


Figure III-2-o : Images (Electrons rétrodiffusés) du matériau PAZ 1645 (SEM)

Les constats effectués en microscopie optique sont aussi validés par ces images : dépôt ne recouvrant pas de façon continue la première couche de pyrocarbène, fissures du dépôt comblées par le PyC I2, zones de dépôt de plusieurs microns.

La **figure III-2-p** présente trois zones de dépôt du matériau PAZ 1645, où il est possible de voir que la taille des segments du squelette varie.

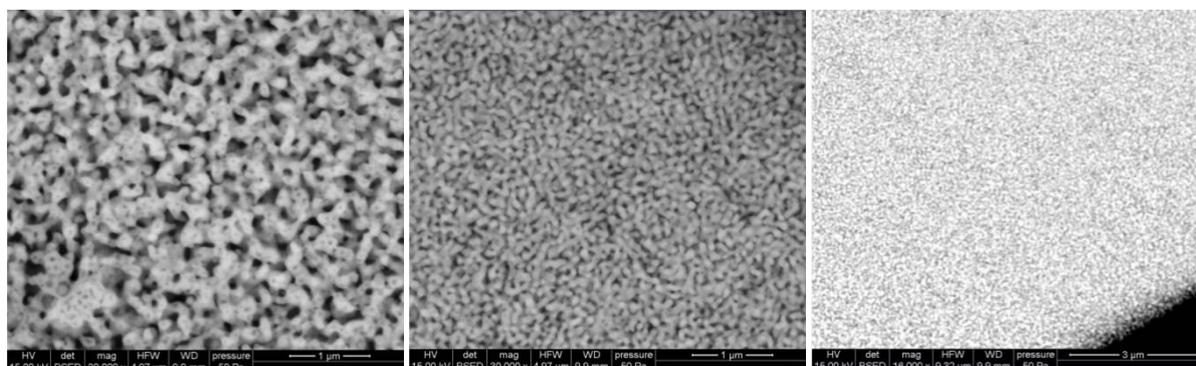


Figure III-2-p : Images (Electrons rétrodiffusés) du matériau PAZ 1645 (SEM)

Les images de microscopie électronique à balayage du matériau PAZ 1645 ont permis de mettre en évidence des variations dans la taille des agrégats.

Le dépôt du matériau PAZ 1733 est présenté à la **figure III-2-q**. Il n'a plus l'aspect d'un squelette mais la structure semble être celle de particules agglomérées. La phase ex-gel du matériau PAZ 1732 présente des particules isolées. Les structures des dépôts variant leur caractérisation nécessite une investigation supplémentaire réalisée par microscopie électronique en transmission qui est détaillée dans le paragraphe dédié à la caractérisation par TEM.

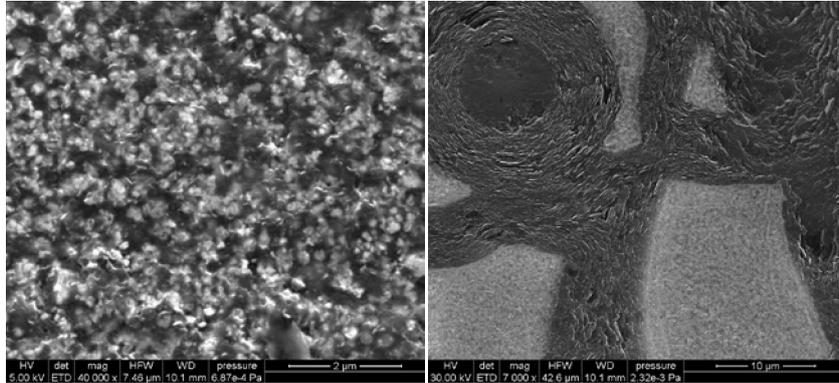


Figure III-2-q : Images (Electrons secondaires) du matériau PAZ 1733 (SEM)

- Matériau imprégné au stade I2

Une image de microscopie électronique à balayage (**Figure III-2-r**) du matériau PAZ 1854 élaboré à partir du stade I2 montre qu'au sein d'un même dépôt la taille des agrégats varie.

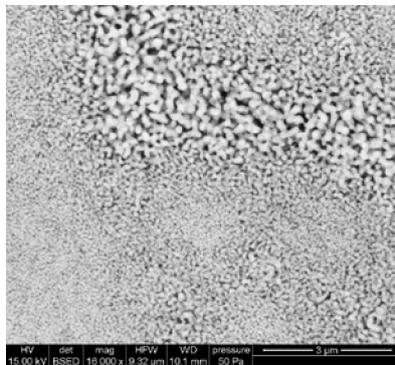


Figure III-2-r : Image (Electrons rétrodiffusés) du matériau PAZ 1854 (SEM)

- Bilan

L'étude en microscopie électronique à balayage a révélé des microstructures de dépôt ex-gel différentes.

- Agrégats sous forme de squelette pour les matériaux PAZ 1317, PAZ 1645, PAZ T 1738, PAZ 1857, PAZ 1856 et PAZ 1854
- Particules isolées pour le composite PAZ 1732
- Agglomérat de particules pour le matériau PAZ 1733

L'agencement des grains de céramique varie donc d'un matériau à l'autre et la taille de ceux-ci peut varier au sein même d'un matériau.

De plus cette étude a permis de confirmer d'autres observations :

- Le dépôt ne se présente pas sous la forme d'un film continu
- Les espaces laissés par la faible adhésion et la fissuration sont comblés par le pyrocarbone qui assure la cohésion de l'ensemble.

L'origine des différentes couleurs observée (PLM) n'est pas déterminée à ce stade de l'étude. En effet, les microstructures des zones colorées ont pu être observées en SEM grâce à un repérage minutieux de celles-ci. Cependant aucun lien n'a pu être établi entre la structure des dépôts et leurs couleurs en PLM. Pour une même couleur, les agrégats ou agglomérats ne présentent pas toujours les mêmes tailles. C'est pourquoi il est nécessaire de conduire des analyses complémentaires.

La composition des dépôts ainsi que leurs structures cristallographiques ont été déterminées par diffraction des rayons X. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant. La caractérisation en microscopie électronique en transmission, complétera ensuite l'étude de la microstructure des dépôts.

- La diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des rayons X a été menée afin de déterminer les phases cristallisées présentes au sein des matériaux élaborés.

- Matériaux imprégnés au stade I0

Des fibres issues de la préforme ayant conduit au matériau PAZ 1317 ont été broyées. La poudre ainsi obtenue ainsi qu'un échantillon du composite PAZ 1317 ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

Leurs diffractogrammes présentés à la **figure III-2-s** sont très différents.

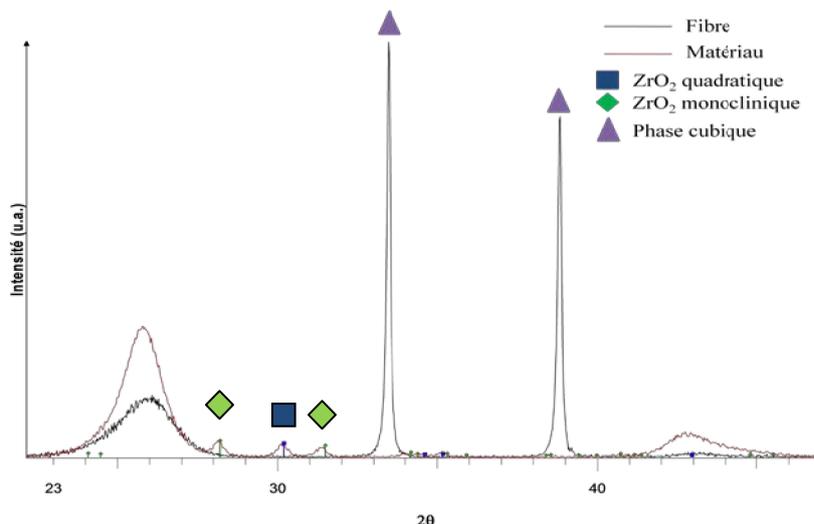


Figure III-2-s : Diffractogrammes RX du matériau PAZ1317 avant et après densification

L'infiltration du PyC, qui dure plusieurs dizaines d'heures à une température de l'ordre de 950°C, a profondément modifié la structure du dépôt céramique.

Avant densification la céramique est cristallisée dans une structure cubique. Au vu des éléments chimiques présents dans le système, cette phase pourrait être une des phases cubiques suivantes : ZrO, ZrN et ZrC. (Les fiches JCPDS (Joint Committee On Powder Diffraction Standards) sont fournies en **Annexe 1**)

Cependant aucune de ces phases n'indexent parfaitement les pics obtenus ($a_{ZrC} = 4,69 \text{ \AA}$, $a_{ZrO} = 4,62 \text{ \AA}$, $a_{ZrN} = 4,63 \text{ \AA}$ alors que $a_{\text{phase cubique}} = 4,64 \text{ \AA}$).

Cette phase cubique peut donc être une solution solide.

Après densification, le dépôt de céramique est exclusivement composé de zircon monoclinique et quadratique (**Annexe 1**).

Une hypothèse est la suivante : lors du traitement thermique à 1550°C du dépôt issu de la voie sol-gel déposé à la surface des fibres, la carboréduction de la zircon a débutée. Certains auteurs ont en effet observé une carboréduction de la zircon pour des températures inférieures à 1657°C (dès 1550°C) [Roll, 2007]. Le système a donc évolué vers une solution solide Zr-O-C-N ayant une structure cubique. Ceci permettrait d'expliquer le diffractogramme obtenu pour les fibres recouvertes puis broyées.

D'autres auteurs ont mis en évidence l'extrême sensibilité du ZrC à l'oxydation [Quet 2007]. Lors de la montée en température des fours de densification, le gaz circulant est alors de l'azote industriel. Il peut contenir des traces d'oxygène conduisant à la transformation de la solution solide Zr-O-C-N en zirconite monoclinique et quadratique.

Le pic à $25,7^\circ$ et la bosse qui débute autour de $41,5^\circ$ sont les pics du carbone graphitique.

Dans la suite de la présentation des résultats de caractérisation par diffraction des rayons X, les diffractogrammes ont été réalisés uniquement sur les composites au stade final.

- Matériaux avec une matrice non traitée :

Dans ce paragraphe trois matériaux sont comparés : le PAZ 1317, le PAZ 1870 et le PAZ 1732. Dans les trois cas, le PyC déposé n'a pas été soumis à une température dépassant les 1000°C . Les diffractogrammes de 21° à 47° ainsi que le zoom de 27° à 40° sont présentés à la **figure III-2-t**.

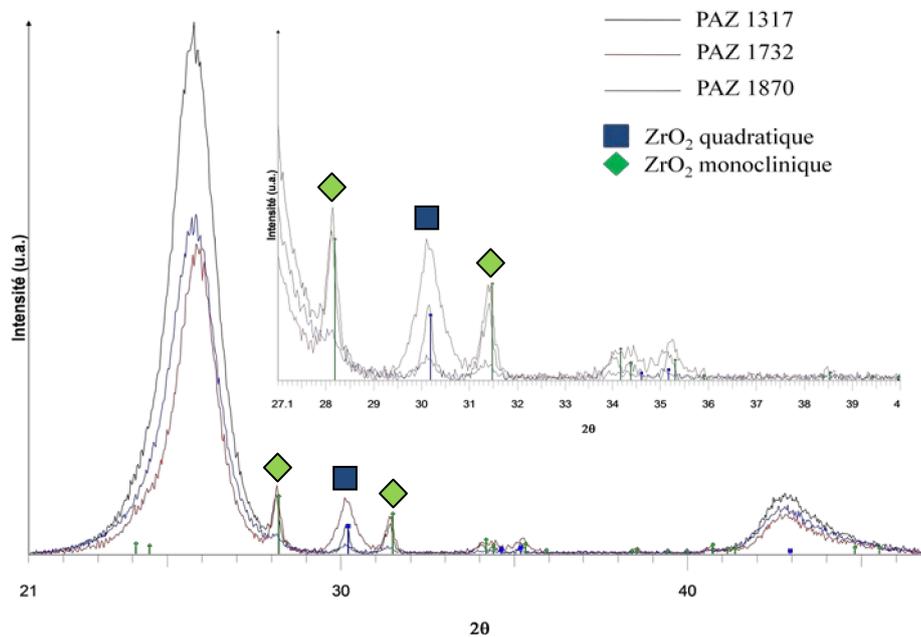


Figure III-2-t : Diffractogrammes RX des matériaux PAZ 1317, PAZ 1870 et PAZ 1732

La céramique est présente sous deux phases distinctes au sein de ces trois composites : la zirconite monoclinique appelée aussi la baddeleyite et la zirconite quadratique. Le pic de l'oxyde de zirconium cristallisé dans la phase quadratique est bien plus large pour le matériau PAZ 1732. Cela indique la présence de particules de très petites tailles, voire de nanoparticules.

Il n'est pas possible de déterminer les quantités de carbone et de céramique à partir de ces diffractogrammes. En effet la profondeur de pénétration des rayons X dans la zirconite est de l'ordre de $2,2\ \mu\text{m}$ alors qu'elle est de l'ordre de $137\ \mu\text{m}$ dans le pyrocarbone. Ces valeurs sont déterminées à l'aide du logiciel AbsorbX qui prend en compte la composition chimique du matériau, la densité et la nature de la source de rayons X. En d'autres termes, la zirconite limite la pénétration des rayons X, donc seul le carbone situé en amont est pris en compte. Un autre problème est l'orientation préférentielle du carbone ex-PAN. La solution souvent utilisée pour palier à ces problèmes est la diffraction sur poudre.

- Matériaux imprégnés au stade II (hors PAZ 1732) :

Les diffractogrammes des matériaux imprégnés au stade II et dont le traitement thermique du dépôt réalisé par voie sol-gel a été fait à 1550°C , à savoir les matériaux PAZ 1645, PAZ 1733, PAZ 1856 et PAZ 1857, sont reportés à la **figure III-2-u**.

Tous ces matériaux contiennent les phases cristallisées monoclinique et quadratique de la zirconite. Seul le matériau PAZ 1645 se distingue par la présence d'une phase cubique de paramètre de maille $4,65\ \text{Å}$. L'existence d'une solution solide pouvant contenir les éléments Zr, O, C et N est encore supposée.

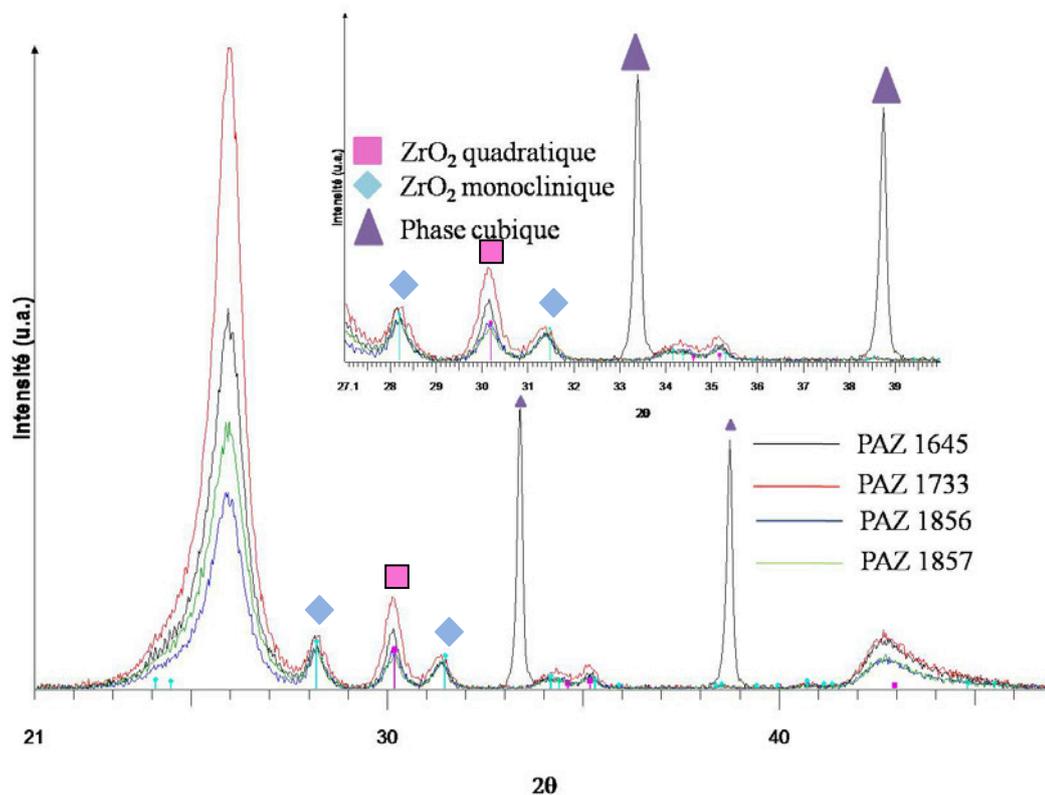


Figure III-2-u : Diffractogrammes RX des matériaux imprégnés au stade II et traités à 1550°C

La figure III-2-v compare les diffractogrammes des matériaux PAZ 1645 et PAZT 1738. Ils ont été imprégnés par voie sol-gel au stade II, et ont subi le même traitement thermique.

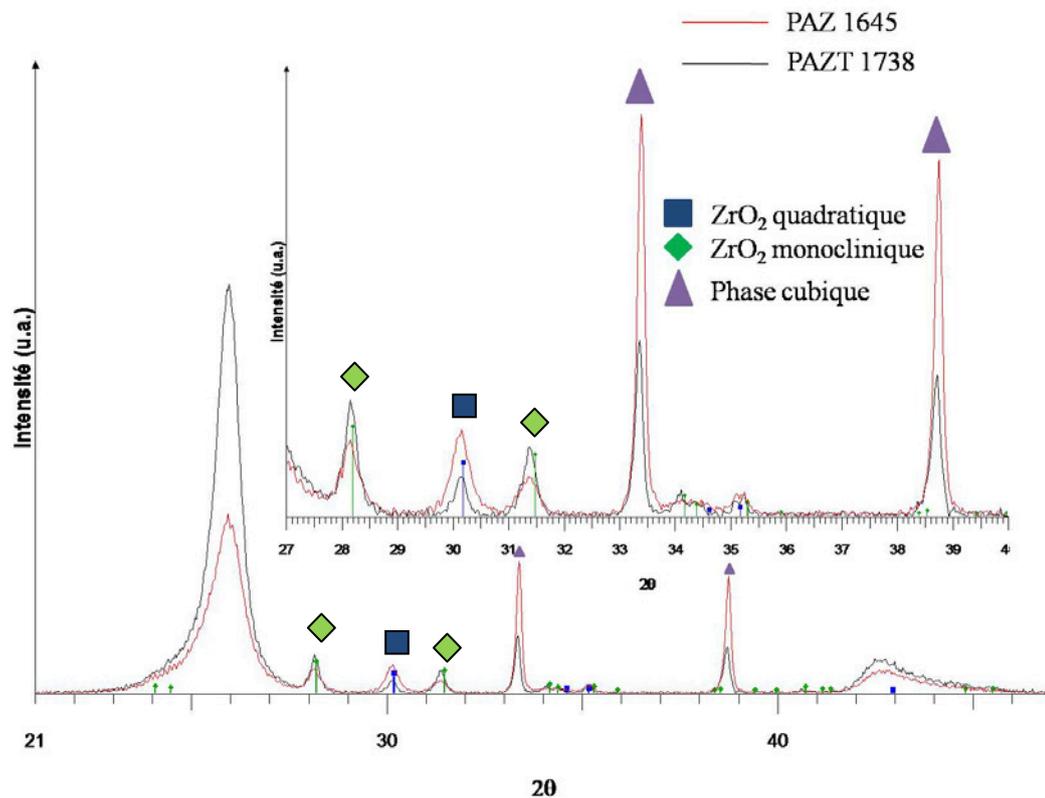


Figure III-2-v : Diffractogrammes RX des matériaux PAZ 1645 et PAZT 1738

Ils diffèrent du point de vue de leur élaboration seulement par le traitement thermique final à haute température du matériau PAZT 1738. Les phases introduites dans les deux matériaux sont les mêmes, à savoir ZrO_2 monoclinique, ZrO_2 quadratique et la phase cubique. Ce traitement semble avoir modifié les proportions des phases présentes. Ces proportions seront présentées au **tableau III-2-1** et discutées par la suite.

- Matériau imprégné au stade I2 :

Le diffractogramme RX du matériau PAZ 1854 est présenté à la **figure III-2-w**.

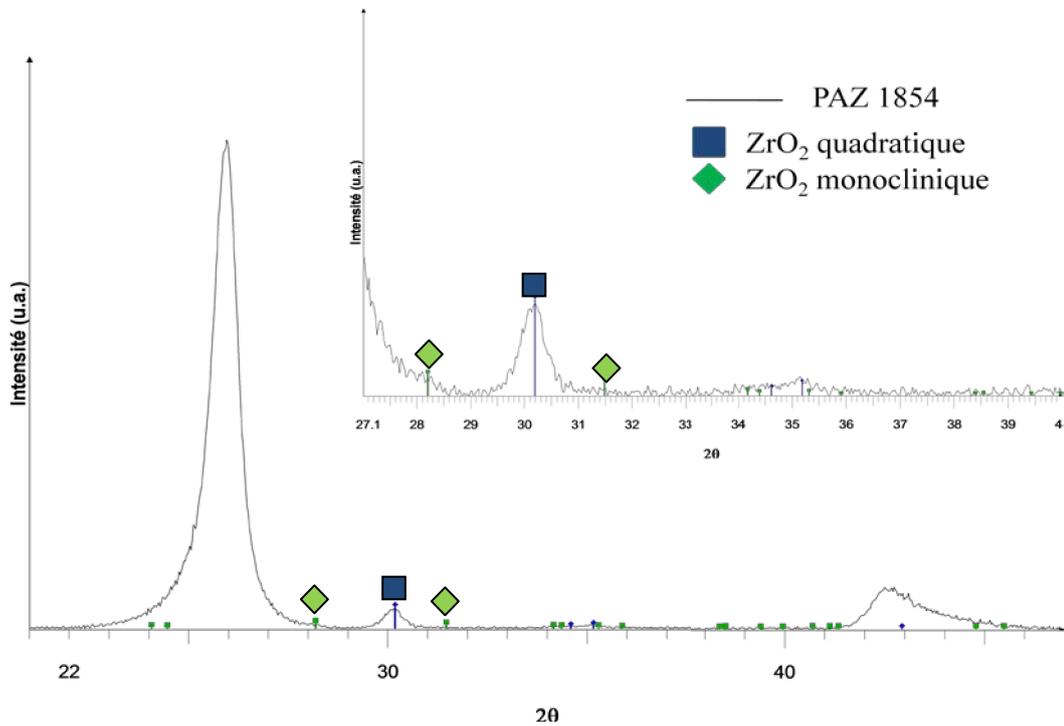


Figure III-2-w : Diffractogrammes RX du matériau PAZ 1854

Les seules phases céramiques en présence sont ZrO_2 monoclinique et quadratique. La structure quadratique est dans ce cas largement majoritaire.

Il est aussi intéressant de noter que plus le PyC a été traité à haute température plus le pic situé initialement à $25,7^\circ$ ($d = 3,46 \text{ \AA}$) se décale vers les 2θ plus élevés et s'affine. Cela met en évidence que les domaines de cohérence du PyC sont d'autant plus grands que la température de traitement thermique est élevée et que la structure du carbone tend vers celle du graphite.

- Calculs des taux des différentes phases céramiques et des tailles des cristallites : exploitation par le rapport d'intensité relative (RIR : Relative Intensity Ratio) et la méthode de Scherrer

La méthode RIR permet de déterminer les proportions massiques des phases en présence lorsqu'elles sont identifiées, à partir des diffractogrammes des rayons X. Elle est basée sur les rapports d'intensité entre les pics et utilise des coefficients d'étalonnage établis avec le corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Cette méthode est semi-quantitative, c'est pourquoi il n'y a pas de valeur d'erreur et que les chiffres ont été arrondis au pourcent.

La méthode de Scherrer permet de déterminer la taille des domaines cohérents grâce à la largeur des pics à mi-hauteur [Sche. 1918].

Au vu de ce qui a été montré dans les paragraphes précédents il a été choisi d'utiliser la phase ZrC pour la détermination des propriétés de la phase cubique. L'étude a aussi été menée avec la phase ZrN et les valeurs obtenues sont très similaires.

Les résultats sont présentés au **tableau III-2-1**.

Matériau	ZrO ₂ quadratique		ZrO ₂ monoclinique		Phase cubique	
	%massique	Cristallites (nm)	%massique	Cristallites (nm)	%massique	Cristallites (nm)
PAZ 1317	22	19	78	22	-	-
PAZ 1870	52	16	48	49	-	-
PAZ 1645	15	19	58	21	27	65
PAZT 1738	8	29	73	29	19	58
PAZ 1732	50	13	50	32	-	-
PAZ 1733	58	17	42	15	-	-
PAZ 1856	20	17	80	17	-	-
PAZ 1857	20	17	80	18	-	-
PAZ 1854	73	15	27	26	-	-

Tableau III-2-1 : Proportions et tailles de cristallites

Dans la plupart des cas la phase monoclinique est majoritaire ce qui est attendu car c'est la structure cristalline dans laquelle la zircon est stable à température ambiante. Comme cela a été décrit dans le premier chapitre de ce mémoire la taille des grains de zircon a aussi un impact sur la stabilité de la structure cristalline. La valeur théorique de la taille des grains pour laquelle la structure quadratique est stable est de 10 nm [Meth. 1992]. D'un point de vue expérimental, une taille de 18 nm a été établie [Chara. 2000]. La taille des cristallites de zircon quadratique est au maximum de l'ordre de 19 nm. C'est donc en accord avec les études précédentes. Cependant dans le cas du PAZT 1738, la taille moyenne est de 29 nm. Cette taille est donc supérieure à la valeur limite. Ceci peut s'expliquer de deux façons : soit cette phase est stabilisée par un effet de pression inhérent à des contraintes résiduelles au sein du matériau, soit la phase quadratique est stabilisée par une inclusion de carbone [Grem. 2002].

De même la taille des cristallites d'oxyde de zirconium monoclinique est dans la plupart des cas au dessus de la valeur limite de 18 nm. Elle est légèrement en dessous pour les matériaux PAZ 1733 et PAZ 1856 mais la différence est relativement faible. Ces résultats sont donc cohérents.

En ce qui concerne la phase cubique, les cristallites sont de taille plus importante : respectivement 65 et 58 nm pour les matériaux PAZ 1645 et PAZT 1738. Le traitement thermique final du PAZT 1738 a conduit à la diminution des proportions des phases ZrO₂ quadratique et de la phase cubique au profit de la phase ZrO₂ monoclinique. Le traitement thermique a fait croître la taille des cristallites de zircon, mais celle de la phase cubique a diminué. Ceci peut s'expliquer par la transformation partielle de la phase cubique en zircon monoclinique par diffusion du carbone (Cf. **paragraphe : Détermination de la composition chimique de la phase cubique**). De plus, la proportion de zircon quadratique diminue au profit de la phase monoclinique. Les grains de zircon quadratique restants présentent une taille importante qui peut s'expliquer par des phénomènes de sur-contraintes locales (de par l'expansion volumique de la transition quadratique → monoclinique) ou par un caractère métastable.

Bien que les diffractogrammes des rayons X aient été validés à deux voire trois reprises il est possible que les légères inhomogénéités au sein des composites puissent expliquer ces différences.

Dans l'ensemble, les informations extraites des exploitations des diffractogrammes des rayons X sont cohérentes et permettent de connaître davantage la microstructure des matériaux élaborés et présentés dans ce document. Tous les matériaux contiennent de la zircon sous forme monoclinique et quadratique et deux matériaux contiennent en plus une phase cubique. La composition de cette phase a été déterminée et fait l'objet d'une présentation faisant suite au paragraphe suivant qui s'attache à la description des résultats obtenus en microscopie électronique en transmission.

- Microscopie électronique en transmission

La dernière méthode de caractérisation mise en œuvre est la microscopie électronique en transmission. Elle renseigne de façon précise sur la microstructure des dépôts introduits par voie sol-gel dans les composites C/C de cette étude.

- Préparation des lames minces

La microscopie électronique en transmission nécessite l'utilisation de lames minces. L'épaisseur de ces lames doit être inférieure à 100 nm.

Les échantillons de microscopie électronique en transmission sont préparés selon le protocole suivant :

- Premièrement les échantillons de composite sont imprégnés par une résine d'enrobage.
- Ils sont ensuite découpés et polis de façon à avoir une taille de 1 mm*2,8 mm*100 μm .
- Ces derniers sont ensuite amincis par faisceau ionique grâce à un amincisseur ionique Ion Slicer JEOL EM-09100IS avec des ions Ar^+ accélérés par une tension de 6 kV jusqu'à ce qu'il y ait perforation (angle de $0,5^\circ$ pendant deux heures, puis de 2° jusqu'à la perforation). Pour terminer, les lames minces ainsi préparées sont décontaminées en utilisant le faisceau d'ions Ar^+ accélérés par une tension de 2 kV.

La **figure III-2-x** illustre l'effet du bombardement ionique sur le parallélogramme initial. Le bombardement ionique est orienté alternativement sur chacune des faces de la lame et la lame pivote en permanence ce qui conduit à cette géométrie d'attaque.

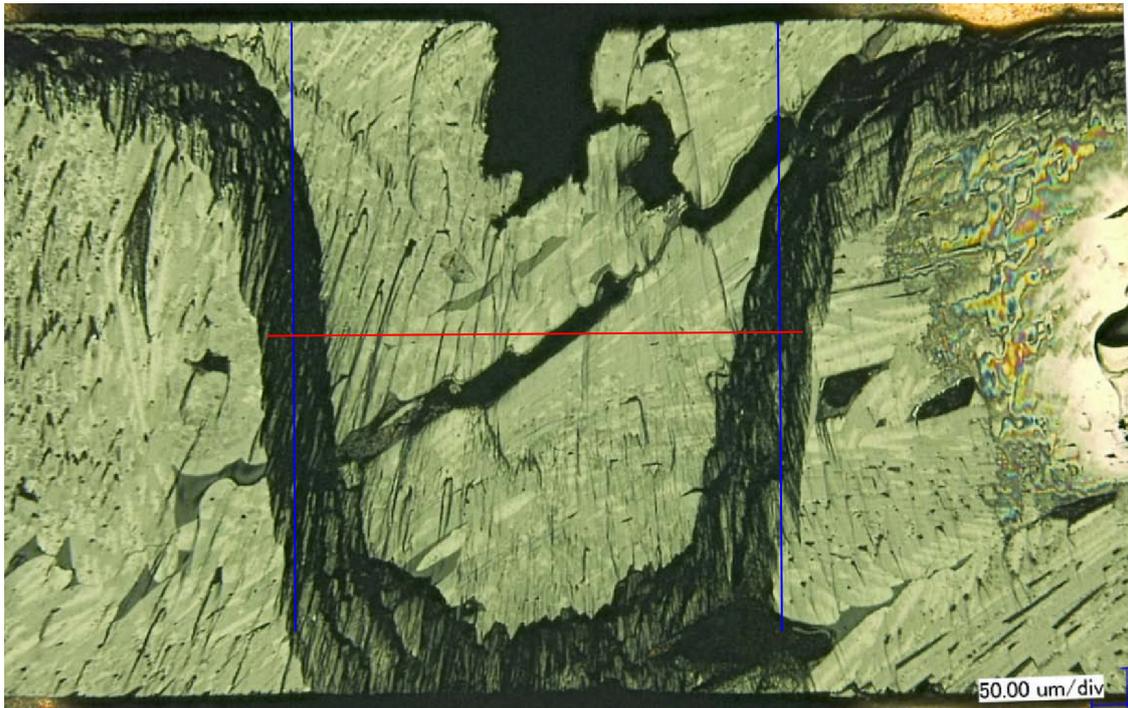


Figure III-2-x : Image d'une lame mince préparée par Ion Slicer (Microscope numérique Keyence VHX-600)

Grâce à une reconstruction en trois dimensions, la profondeur ainsi que la largeur de la zone bombardée peuvent être déterminées (**Figure III-2-y**). La profondeur est de l'ordre de 50 μm et la largeur de l'ordre de 760 μm . La lame ainsi amincie à une épaisseur de quelques micromètres sur une zone de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ et de l'ordre de 100 nm autour du trou.



Figure III-2-y : Profil d'une lame mince obtenu par reconstruction 3D (Microscope numérique Keyence VHX-600) (Ligne rouge sur la **figure III-2-x**)

La préparation des lames minces ayant été décrite, la suite concerne la présentation des résultats de l'étude par TEM. Chaque matériau est décrit séparément.

- PAZ 1317 :

Les images TEM en Fond Clair (FC) de la **figure III-2-z** confirment les résultats obtenus en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage ; le dépôt n'est pas toujours adhérent à la fibre et le pyrocarbone adhère au dépôt et comble les fissures dues au séchage et au traitement thermique du dépôt issu de la voie sol-gel. La seconde image de cette même figure fait apparaître le réseau de particules qui forment le squelette de la partie céramique (en noir sur la photographie).

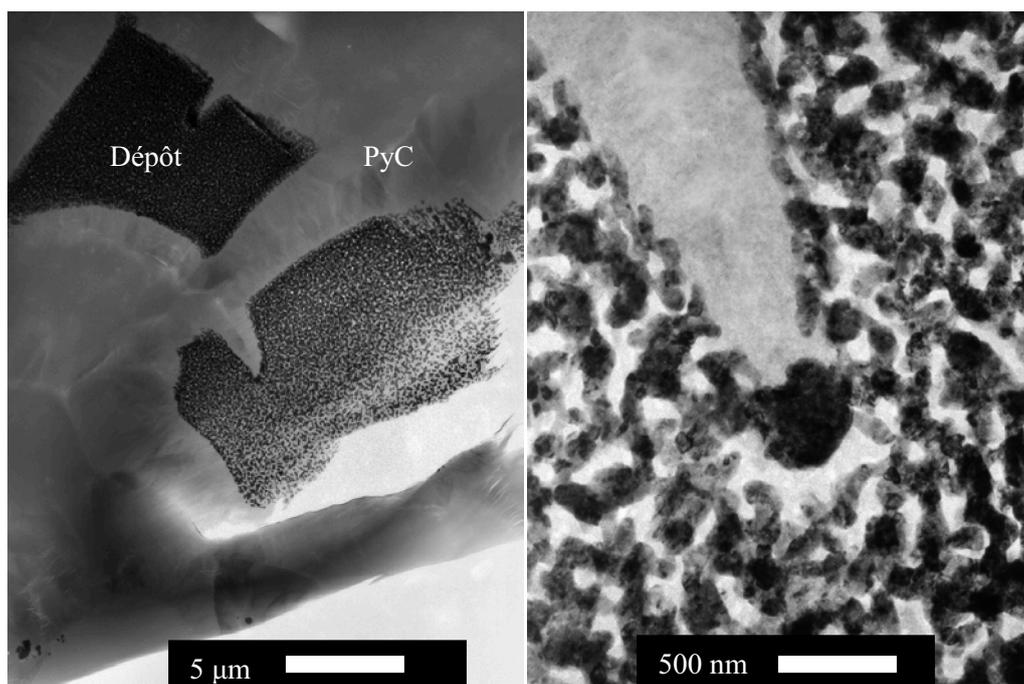


Figure III-2-z : Images TEM (FC) du matériau PAZ 1317

La matrice dans laquelle baigne ce squelette est observable sur la **figure III-2-aa**. Cette matrice, a priori ex-saccharose et/ou ex-précurseurs, est microporeuse (pores de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres), elle apparaît en gris clair sur cette figure et les pores en blanc. Le squelette est formé de particules agrégées, elles-mêmes formées de cristallites. Les agrégats peuvent atteindre plusieurs micromètres, mais les particules qui les composent ont une taille de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

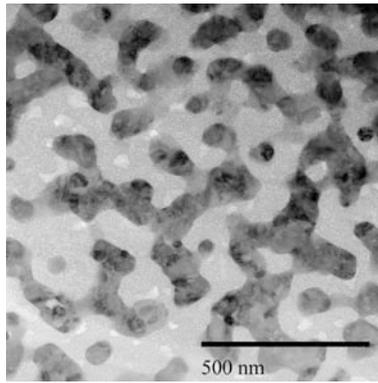


Figure III-2-aa : Image TEM (FC) du matériau PAZ 1317

La même zone est observée en Fond Noir (FN) à la **figure III-2-ab**. L'image met en évidence une orientation commune des grains interconnectés. Cette orientation commune peut être une conséquence de l'agrégation des grains ou de l'existence d'un front de cristallisation.

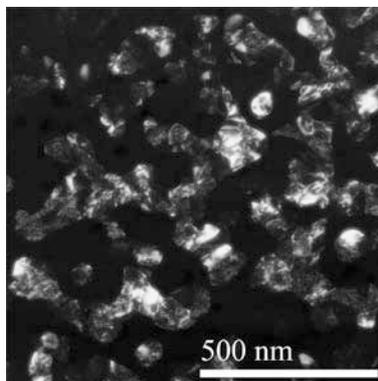


Figure III-2-ab : Image TEM (FN 111 ZrO_{2m} 011 ZrO_{2q}) du matériau PAZ 1317

La **figure III-2-ac** présente deux images TEM en mode Haute Résolution (HR). La première a été prise dans une zone de matrice. Il est possible d'y discerner des plans de graphène mal organisés. Ce carbone est isotrope et provient de la carbonisation du saccharose et/ou des précurseurs. La seconde image met en avant la zone de contact entre cette matrice ex-saccharose (et/ou ex-précurseurs) et la surface d'une particule de céramique. Cette jonction est remarquable par l'organisation de quelques couches de plans de carbone à la surface de la céramique, ces plans étant parallèles à la surface de la particule. L'épaisseur de cette couche organisée est de quelques nanomètres.

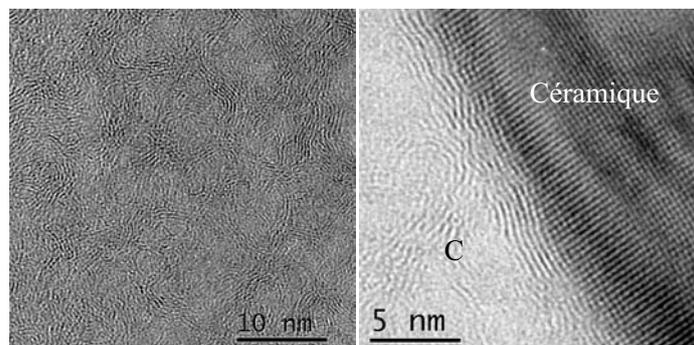


Figure III-2-ac : Images TEM (HR) du carbone ex-saccharose (et/ou ex-précurseurs)

Ce type de phénomène a déjà été observé par Dong [Dong 2001]. Dans cette étude, des particules de zircon ont été mélangées à des particules de graphite dans un broyeur. Le mélange a ensuite été traité à 1800°C. Dans un premier temps la zircon se carbure par mécano-synthèse. A ce stade de l'étude, le carbure est entouré de carbone amorphe. Une fois le traitement thermique réalisé, une étude en TEM a permis de révéler l'encapsulation des particules de ZrC par des couches de graphène. La schématisation du procédé d'encapsulation selon Dong est donnée à la **figure III-2-ad**.

Bien que les conditions de traitement thermique ne soient pas les mêmes dans le cas de la présente étude, la température de 1550°C est suffisante pour que le carbone ex-saccharose (et/ou ex-précurseurs) commence à s'organiser. Les bords de particules semblent alors être des supports de cette organisation.

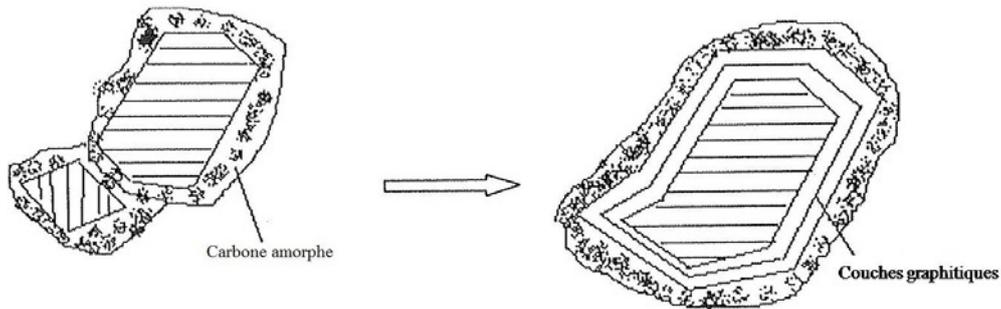


Figure III-2-ad : Encapsulation de particules de ZrC [Dong 2001]

Un effet d'organisation sous contrainte peut aussi conduire à la formation de ces couches de carbone. Les **figures III-2-ae** et **III-2-af** présentent des clichés de diffraction obtenus avec des diaphragmes de 2 µm et de 400 nm (DEAS = Diffraction Electronique en Aire Sélectionnée) dans les zones présentées sur les images en fond clair et en fond noir. Le diagramme de diffraction électronique obtenu à partir de ces clichés de diffraction permet d'identifier les phases en présence.

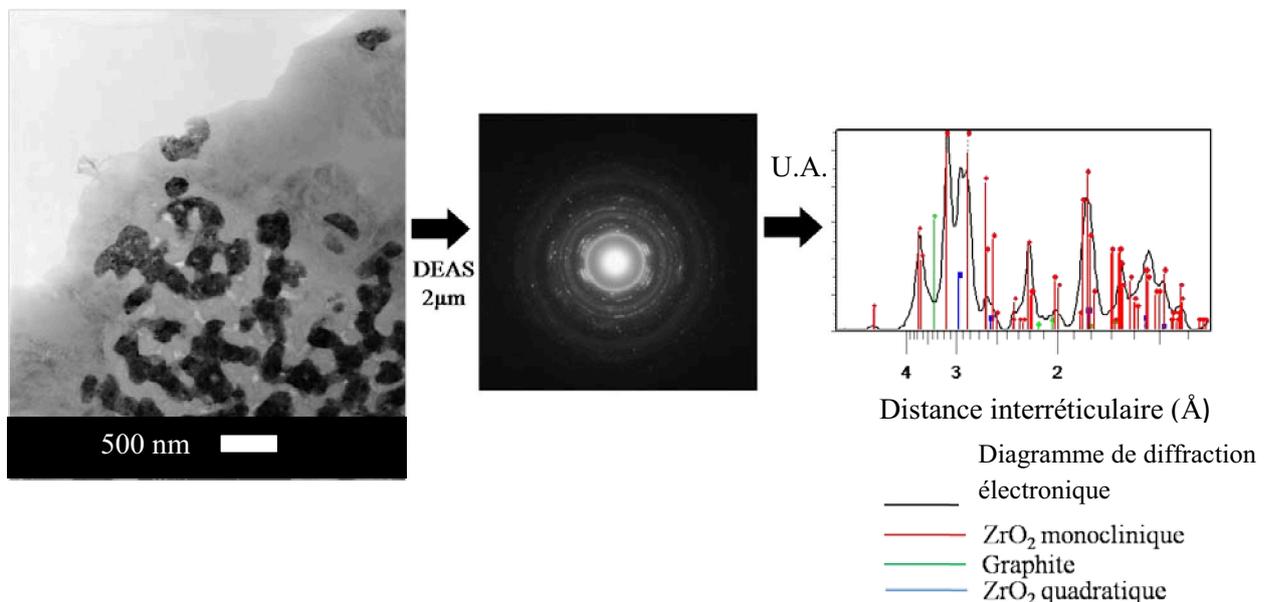


Figure III-2-ae : Image TEM (FC) et cliché de diffraction (matériau PAZ 1317)

Toutes les phases identifiées par micro-diffraction à la **figure III-2-ae** correspondent à celles mises en évidence précédemment par diffraction des rayons X. Par contre l'imagerie en haute résolution a permis d'isoler la structure monoclinique (**Figure III-2-f**).

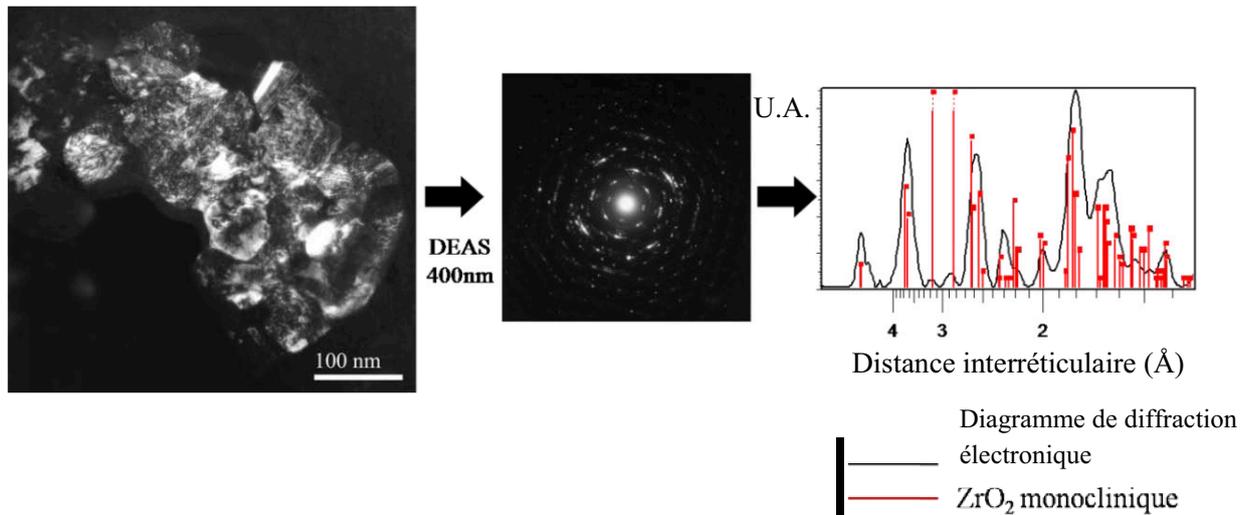


Figure III-2-af : Image TEM (FN) et cliché de diffraction (matériau PAZ 1317)

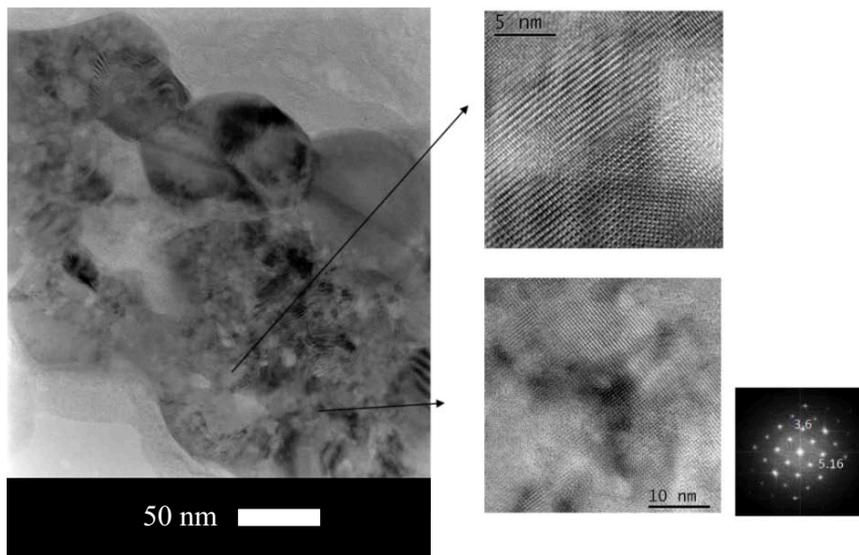


Figure III-2-ag : Image TEM (HR) et Transformée de Fourier (matériau PAZ 1317)

Grâce aux images TEM faites en haute résolution (**Figure III-2-ag**), et à la transformée de Fourier, nous pouvons vérifier que les plans obtenus et leurs angles correspondent à la structure ZrO_2 monoclinique et confirme ainsi le résultat précédent.

L'étude en TEM du matériau PAZ 1317, a permis de mettre en évidence la présence des phases ZrO_2 monoclinique et quadratique ainsi qu'un carbone peu organisé dans lequel est réparti la céramique. Ce carbone s'organise en bord des particules de céramique et est poreux par endroits. Cette porosité provient sans doute de l'organisation de celui-ci lors du traitement thermique à $1550^\circ C$. De plus toutes les interfaces en présence semblent traduire une bonne liaison.

- PAZ 1870 :

Des images obtenues en TEM du matériau PAZ 1870 sont présentées à la **figure III-2-ah**. Les constats faits sont les mêmes que pour le matériau PAZ 1317. Par contre certaines zones de dépôt laissent apparaître une forte agrégation des grains de zircon (Image de droite).

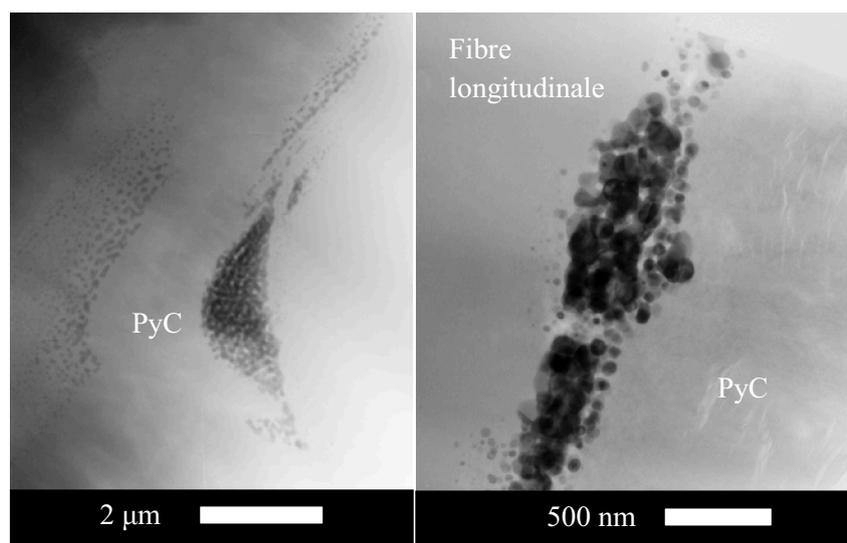


Figure III-2-ah : Images TEM (FC) du matériau PAZ 1870

- PAZ 1645 :

La **figure III-2-ai** confirme l'organisation en « squelette » de la céramique déjà observée en microscopie électronique à balayage mais aussi la présence d'un carbone ex-saccharose (et/ou ex-précurseurs) poreux. Ceci est commun aux matériaux précédents.

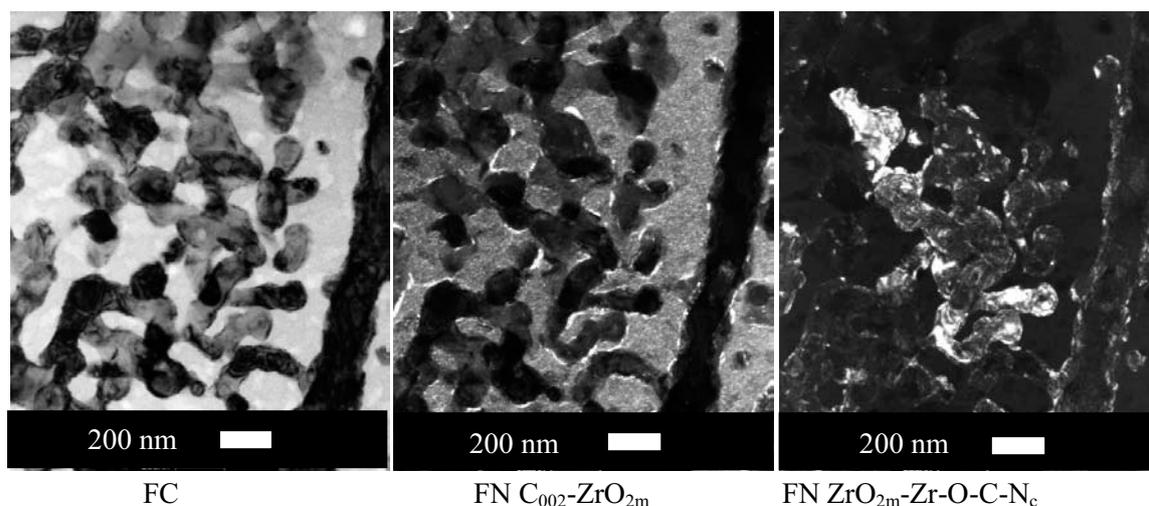


Figure III-2-ai : Images TEM (FC et FN) (matériau PAZ 1645)

L'image de droite montre que de larges domaines de grains interconnectés ont la même orientation et l'image du centre indique des domaines cristallisés en bord d'agrégats.

Les clichés de diffraction réalisés dans ces zones ont permis d'identifier la phase ZrO_2 monoclinique en bord d'agrégat et une phase cubique de paramètre de maille $4,7 \text{ \AA}$ ($\pm 0,1$) à cœur. L'image en frange de réseau de la **figure III-2-aj** permet de visualiser le passage d'une phase à l'autre grâce à la variation de la distance interfrange. Ce passage se fait sans discontinuité. Il existe donc une relation d'épitaxie entre les deux phases en présence. Le désaccord paramétrique est accommodé par déformations des réseaux.

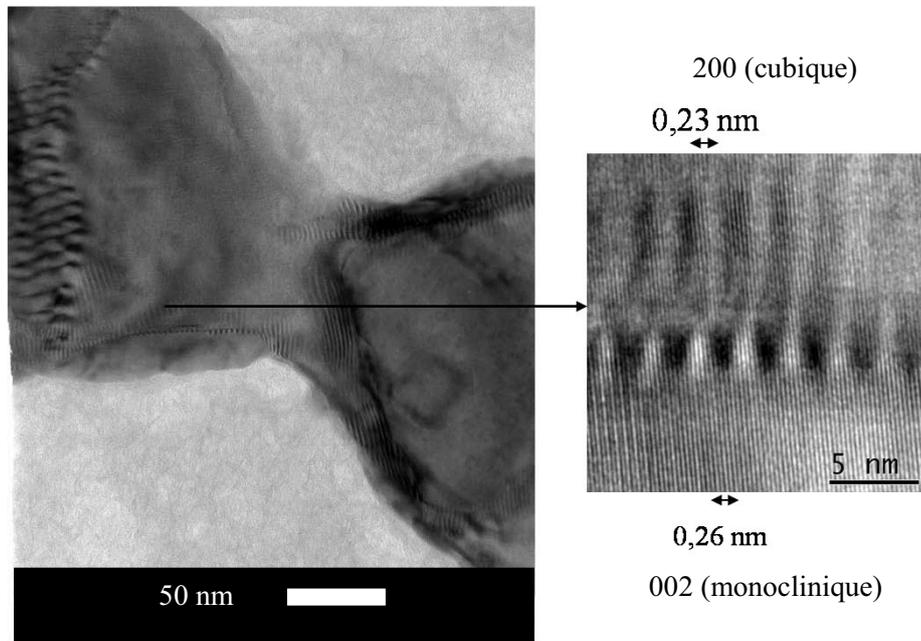


Figure III-2-aj : Images TEM (HR) en frange de réseau du matériau PAZ 1645

La superposition des phases est extrêmement nette sur l'image suivante. De bas en haut, il y a : le PyC, le carbone ex-saccharose (et/ou ex-précurseurs) dense, le carbone ex-saccharose (et/ou ex-précurseurs) poreux, puis les phases céramiques baignant dans le carbone ex-saccharose (et/ou ex-précurseurs) poreux.

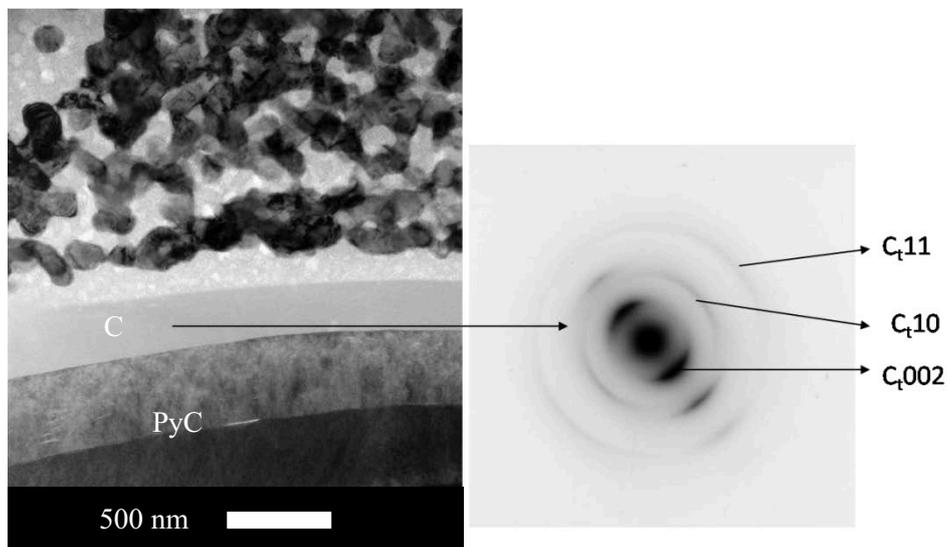


Figure III-2-ak : Image TEM (FC) et cliché de diffraction (matériau PAZ 1645)

Le cliché de diffraction de la **figure III-2-ak** permet d'identifier le carbone (ex-saccharose et/ou ex-précurseurs) en bord de pyrocarbone (tout comme en bord de particules (**Figure III-2-al**)) comme étant turbostratique et anisotrope comme le montre le renforcement de certaines zones des anneaux de diffraction.

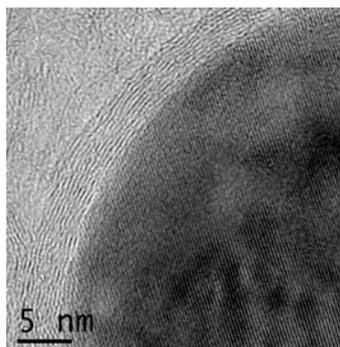


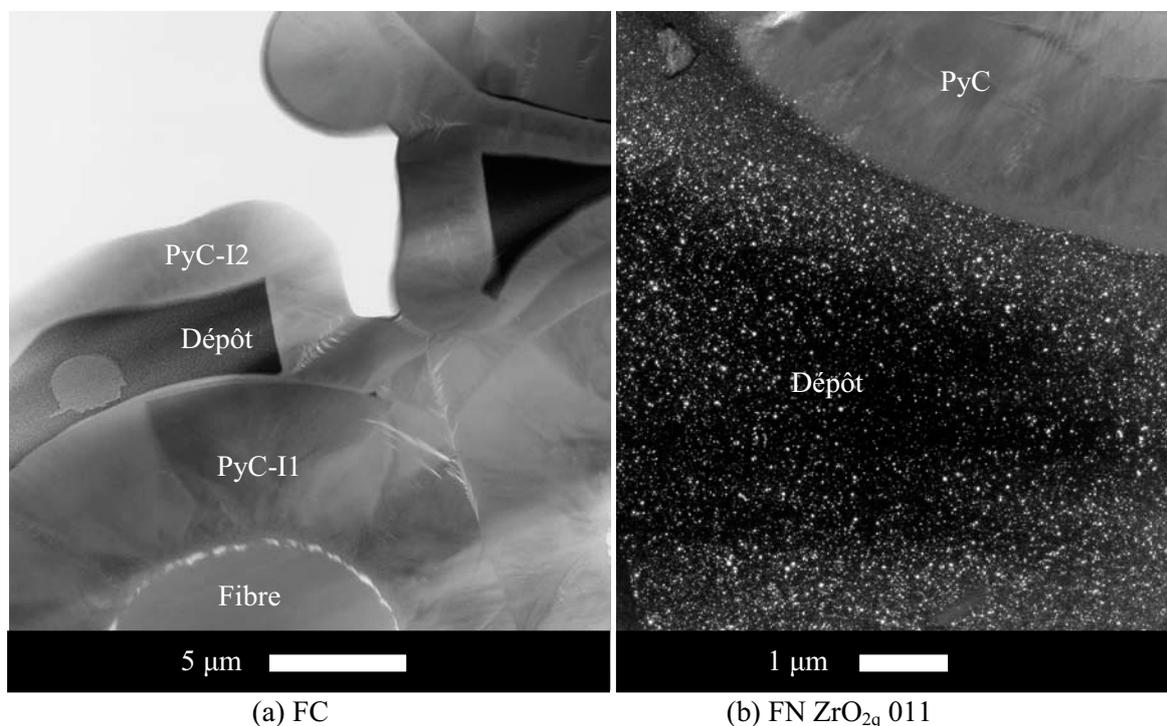
Figure III-2-ol : Image TEM (HR) du matériau PAZ 1645

Comme pour le matériau PAZ 1317, les particules céramiques sont enrobées de quelques couches de carbone graphitique (C ex-saccharose et/ou précurseurs) (**figure III-2-ol**).

Le matériau PAZ 1645 est donc très proche du PAZ 1317 mis à part le fait que certaines particules céramiques ont des cœurs de structure cubique. Cette structure particulière, coquille de ZrO_2 sur cœur de solution solide Zr-O-C peut s'expliquer de la manière suivante : le traitement thermique du dépôt issu de la voie sol-gel a pu conduire à une carboréduction partielle de la zircon. La présence d'oxygène au début de la seconde densification aurait oxydé cette solution solide en surface.

Le matériau PAZT 1738 présente les mêmes caractéristiques. Le traitement thermique final n'a pas d'influence sur la structure du dépôt de céramique.

- PAZ 1732 :



(a) FC

(b) FN ZrO_{2q} 011

Figure III-2-am : Images TEM du matériau PAZ 1732

Les images TEM à faible grandissement du matériau PAZ 1732 sont présentées à la **figure III-2-am**. L'image en FC illustre la répartition des différents composants du matériau : la fibre en section transverse, le PyC II qui entoure la fibre, une zone de dépôt non continue puis le PyC I2. Contrairement aux autres matériaux imprégnés en I1, les particules de céramique sont isolées (**figure**

III-2-am (b)) et ne forment pas d'agrégat. La **figure III-2-an** confirme ceci. Dans cette figure la même zone est photographiée en fond clair et en fond noir. Le cliché de diffraction constitué d'anneaux continus montre qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle (**Figure III-2-ap**). Ceci permet de conclure que l'orientation commune, constatée dans les autres matériaux présentant la structure en squelette, a pour origine la coalescence des grains.

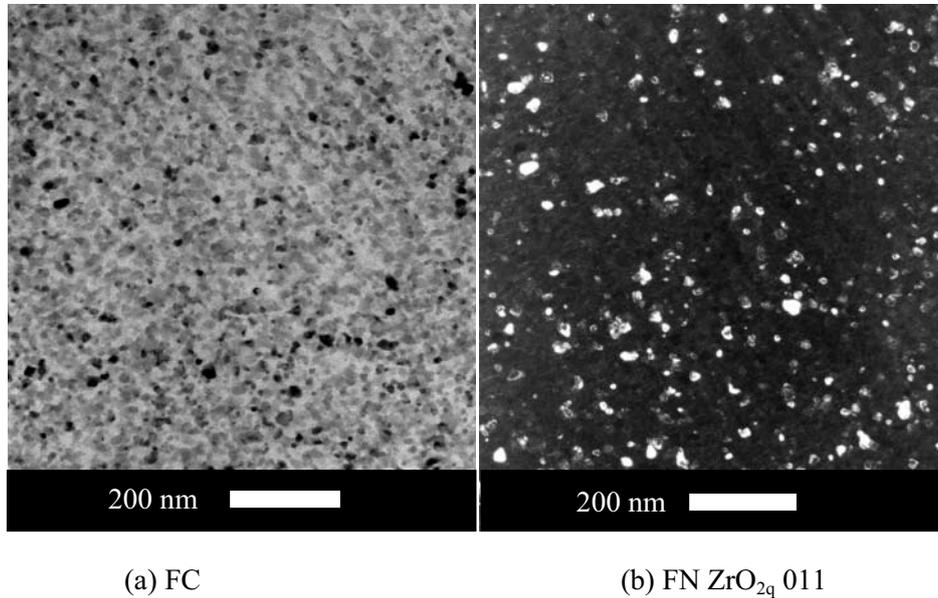


Figure III-2-an : Images TEM du matériau PAZ 1732 (a) FC ; (b) FN

La taille maximale de ces particules est de l'ordre de 40 nm. Leur taille moyenne a été déterminée par l'exploitation des diagrammes de diffraction des rayons X (**Cf. Tableau III-2-1**).

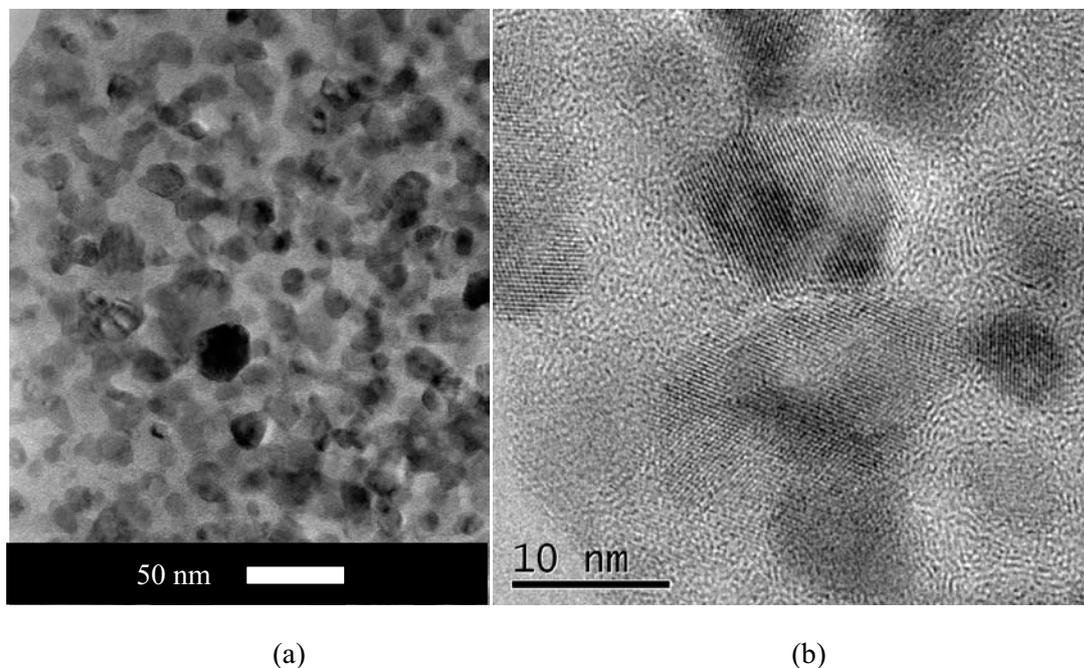


Figure III-2-ao : Images TEM (HR) du matériau PAZ 1732

Contrairement aux autres matériaux, le carbone ex-saccharose (et/ou ex-précurseurs) du PAZ 1732 n'est pas poreux (**figure III-2-ao**). Le traitement thermique à 1550°C, conduisant à une plus grande

organisation du carbone ex-saccharose (et/ou ex-précurseurs) est donc à l'origine de la création de cette porosité.

L'image en frange de réseau de la **figure III-2-ao (b)** permet de distinguer quelques plans de graphite organisés autour des particules de zircon. Cette organisation débute donc dès 1000°C.

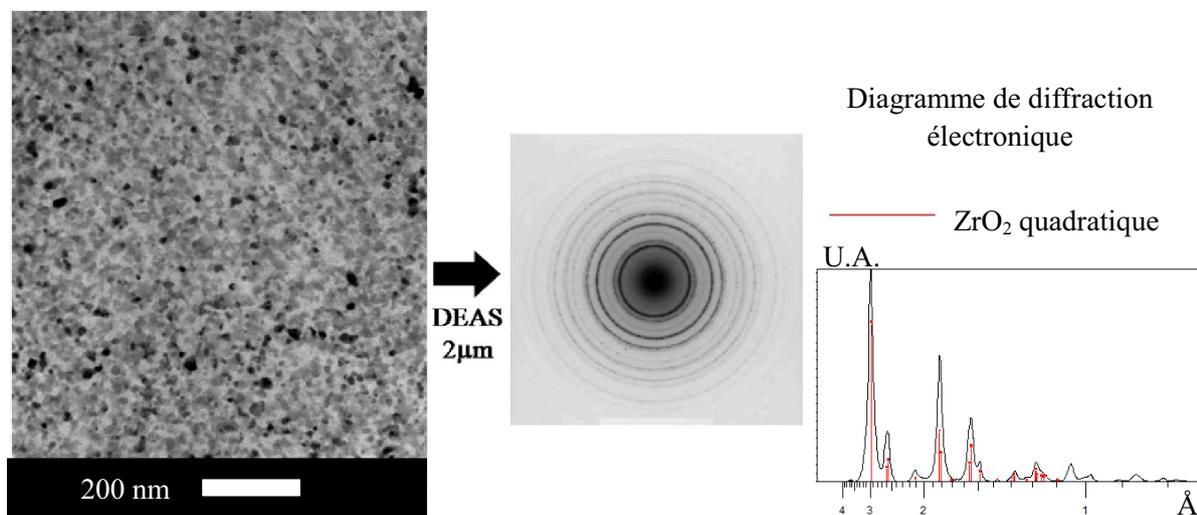


Figure III-2-ap : Image TEM (FC) et cliché de diffraction (matériau PAZ 1732)

Le cliché de diffraction obtenu avec un diaphragme de 2 µm à partir de l'image en fond clair (**Figure III-2-ap**) permet de confirmer le fait que le dépôt est sous la forme de nanoparticules de zircon (ici essentiellement de structure quadratique) isolées dans une matrice mal organisée (le carbone ex-saccharose et/ou ex-précurseurs).

Le matériau PAZ 1732 se distingue donc des autres matériaux par la microstructure de son dépôt.

- PAZ 1733 :

La morphologie des dépôts du composite PAZ 1733 diffère de celles rencontrées jusqu'alors. Ces dépôts sont sous forme d'agglomérats micrométriques de cristallites, isolés dans une matrice de carbone ex-saccharose (et/ou ex-précurseurs) poreuse (**Figure III-2-aq**).

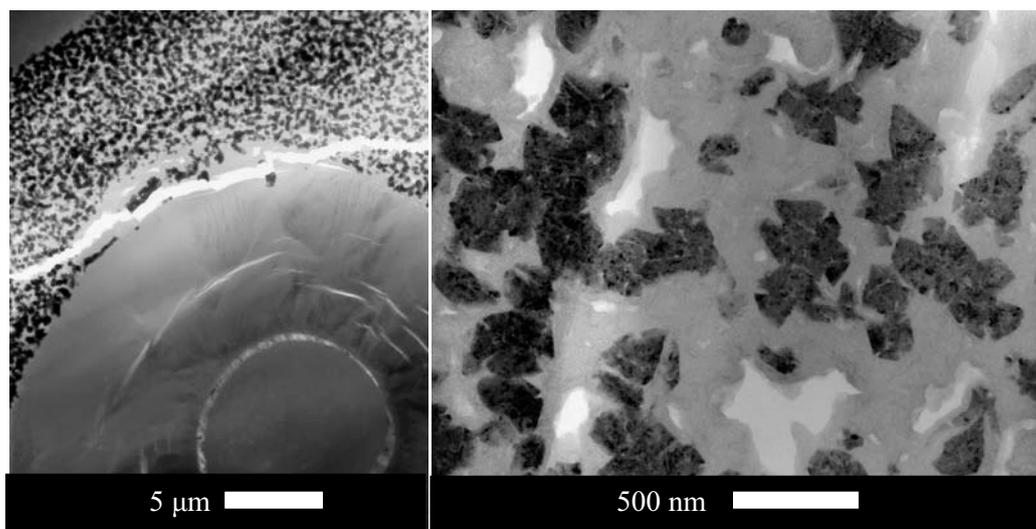


Figure III-2-aq : Images TEM (FC) du matériau PAZ 1733

La taille des agglomérats varie de 200 à 400 nm. La **figure III-2-ar** montre que les cristallites ont des orientations communes au sein des amas mais il n'y a pas d'orientation privilégiée des amas. Comme le montre l'image en fond noir, des agglomérats entiers s'éclairent tandis que les autres restent sombres.

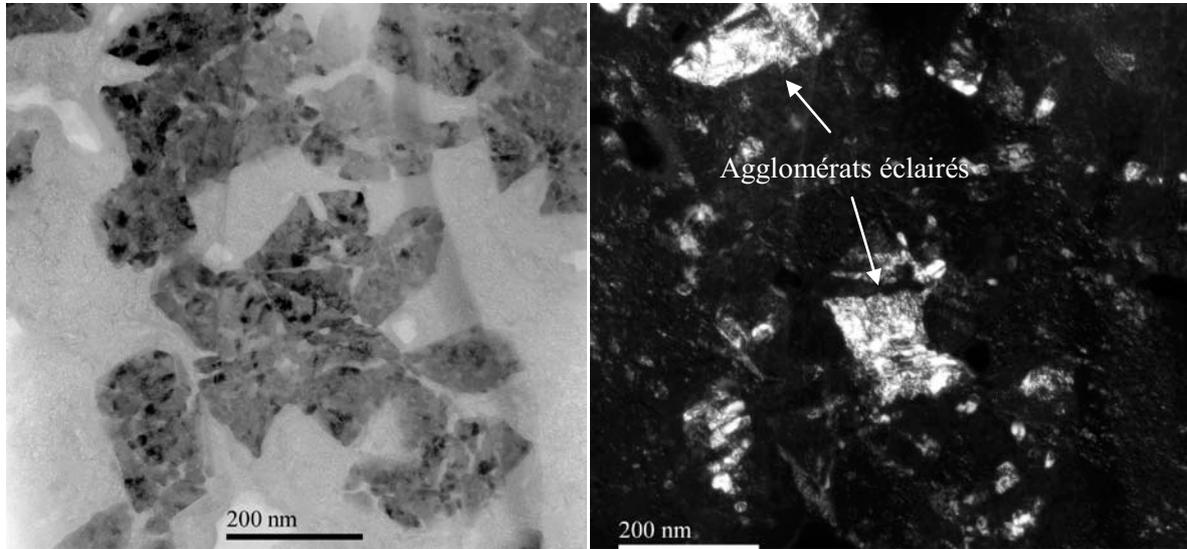


Figure III-2-ar : Images TEM (FC et FN) de la même zone du matériau PAZ1733

La taille des cristallites varie de quelques nanomètres à 200 nm. Ces cristallites forment des domaines souvent allongés.

Il est intéressant de constater que les amas semblent avoir une croissance sous forme de cônes d'ouverture définie. En effet comme il est possible de le voir sur l'image en FC de la figure précédente, les amas présentent des formes de cônes, bien définis.

Les clichés de diffraction ont permis de déterminer la présence de ZrO_2 sous forme monoclinique et quadratique.

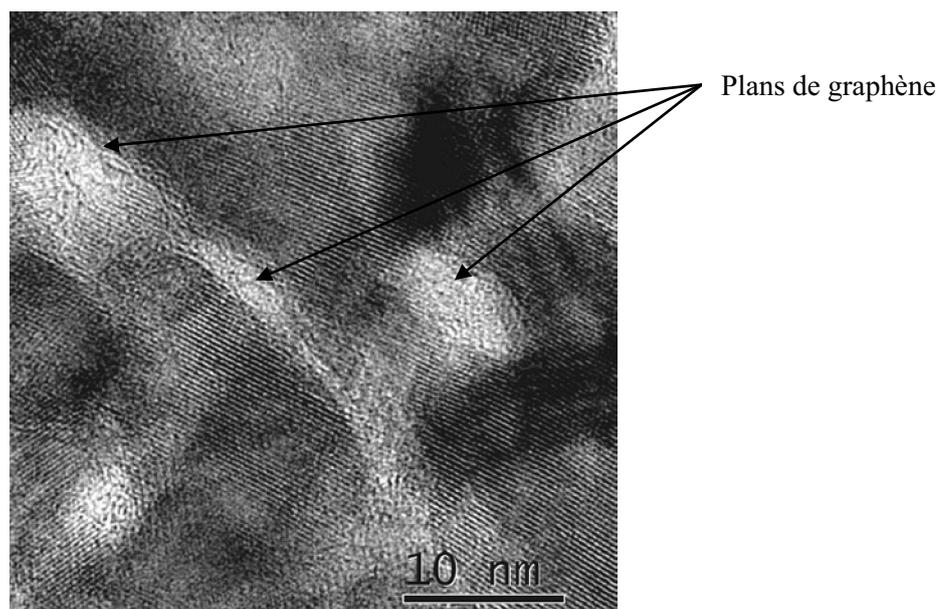


Figure III-2-as : Image TEM (HR) d'un agglomérat (matériau PAZ 1733)

L'image en mode HR d'un agglomérat de la **figure III-2-as**, montre la présence de plans de graphène séparant les cristallites au sein des amas. C'est pourquoi il est bien question dans le cas du matériau PAZ 1733 d'agglomérats et non d'agrégats qui eux présentent une réelle liaison entre les grains.

- PAZ 1856 :

Une image obtenue en TEM en FC du matériau PAZ 1856 (**Figure III-2-at**), illustre la particularité de ce matériau. Le dépôt n'est plus sous forme de blocs comme cela a pu être observé pour les autres matériaux mais il est relativement dispersé. Le traitement thermique sous basse pression semble conduire à un « étalement » du dépôt qui présente alors des structures assez hétérogènes. Ceci peut s'expliquer par le « moussage » du saccharose provoqué par le traitement thermique sous pression réduite. Le pyrocarbone du second stade de densification est alors très bien infiltré dans le dépôt. Par ailleurs la porosité du carbone ex-saccharose (et/ou ex-précurseurs) observée sur les matériaux traités à 1550°C n'est pas visible dans ce cas.

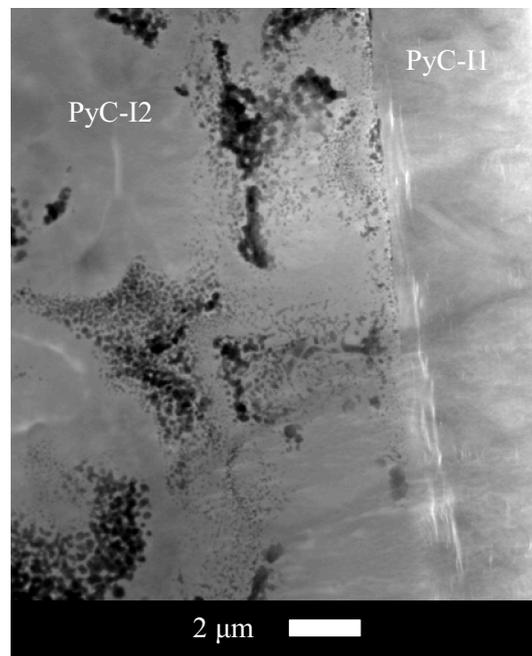


Figure III-2-at : Image TEM (FC) du matériau PAZ 1856

- PAZ 1857 :

Deux images du matériau PAZ 1857 obtenues en TEM sont présentées à la **figure III-2-au**.

La microstructure du dépôt est très proche de celle observée sur le matériau PAZ 1733. Cependant, l'image de gauche permet de mettre en évidence que l'absence de carbone additionnel au sein du dépôt réalisé par voie sol-gel mène à un dépôt beaucoup plus dense en céramique (en noir sur l'image). Par contre l'image de droite montre que du carbone est tout de même présent autour des agglomérats de zircon. Ce carbone n'a évidemment pas pour source le saccharose mais sans doute les précurseurs du dépôt fait par voie sol-gel. Ceci permet donc de confirmer l'hypothèse selon laquelle le rendement total en solide ex-sol est plus élevé que ne le veut la théorie du fait de la présence de carbone résiduel issu de la partie organique des précurseurs.

Des porosités ont pu être observées dans ce carbone.

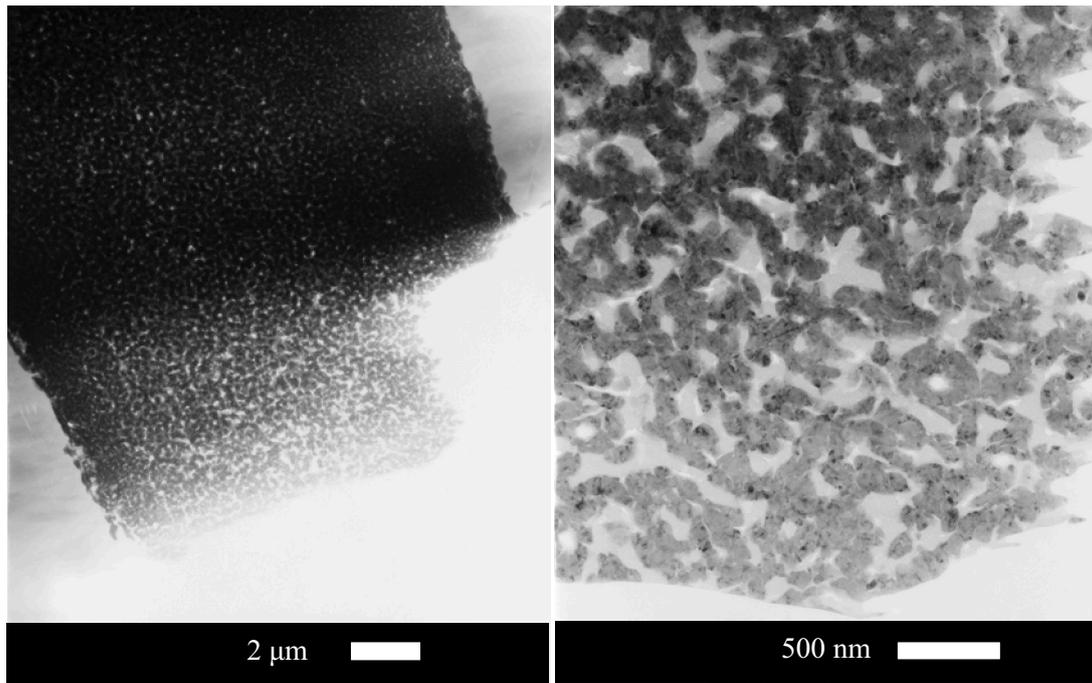


Figure III-2-av : Images TEM (FC) du matériau PAZ 1857

- PAZ 1854

Une image obtenue en TEM du matériau PAZ 1854 est présentée à la **figure III-2-av**. La microstructure est assez proche de ce qui a pu être observé pour le matériau PAZ 1645, à savoir des agrégats de particules de zircones noyées dans une matrice carbone ex-saccharose et ex-précurseurs.

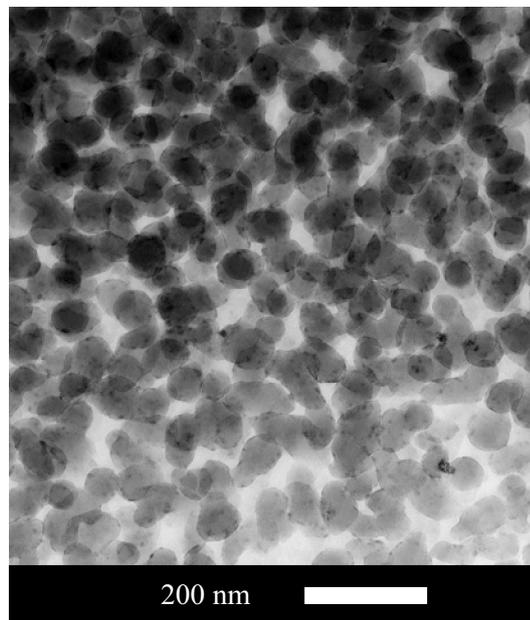


Figure III-2-av : Image TEM (FC) du matériau PAZ 1854

L'étude TEM a permis d'obtenir des informations importantes concernant la phase carbonée issue à la fois de la pyrolyse du saccharose et des précurseurs du sol. Cette phase s'organise en bord de particules de zircon et de matrice dès 1000°C. Lorsqu'elle est traitée à 1550°C, l'accroissement de son organisation conduit à la création de porosités.

Les phases céramiques présentes dans les matériaux sont la zircon monoclinique, la zircon quadratique, et dans le cas des matériaux PAZ 1645 et PAZ T 1738 une phase cubique. La présence de cette phase cubique a été validée par diffraction des rayons X et par TEM. Le paragraphe suivant s'attache donc à la détermination de la composition chimique de cette phase.

- Détermination de la composition chimique de la phase cubique :

La détermination de la composition de la phase cubique commence par un repérage minutieux de différentes zones de dépôt dans deux matériaux l'un contenant la phase cubique (PAZ 1645) et l'autre non (PAZ 1854).

Comme il est possible de le voir sur la **figure III-2-aw**, pour le matériau PAZ 1645, la microscopie optique a permis cette localisation préliminaire des zones de dépôt présentant des caractéristiques différentes.

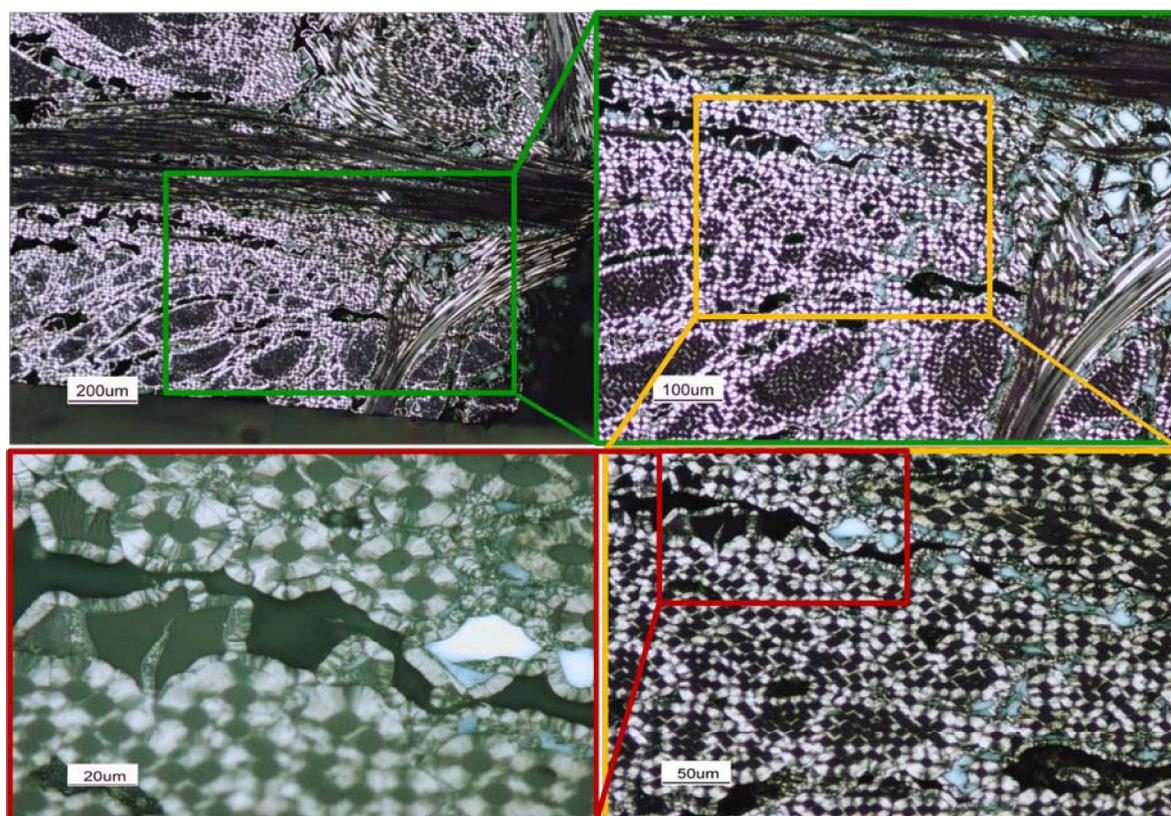


Figure III-2-aw : Repérage des zones à analyser (PLM)

De la même façon, différentes zones ont été repérées dans le matériau PAZ 1854. Des analyses chimiques en WDS ont été faites sur ces zones. Les résultats d'analyse et le rapport oxygène sur zirconium sont présentés au **tableau III-2-2**.

Dans la mesure où le carbone n'est pas ou faiblement engagé sous forme de ZrC ou de solution solide, le rapport O/Zr permet de mettre en évidence des zones correspondant à de la zircon mélangée à du carbone libre (rapport proche de 2). Celles-ci paraissent bleues en PLM lorsqu'elles ne contiennent pas ou peu d'azote engagé ($\%_{\text{at}} \text{N} < 1\%$) et orangées quand leur taux d'azote est supérieur ($\%_{\text{at}} \text{N} \sim 3\%$).

		C	N	O	Zr	O/Zr
PAZ1645	Zone grise	60,4	0,7	24,6	14,2	1,7
	Zone bleue	31,8	0,6	45,6	22,2	2,1
PAZ1854	Zone bleue	35,2	0,8	42,6	21,4	2,0
	Zone orangée	40,3	3,3	38,3	18,0	2,1

Tableau III-2-2 : Composition des zones de dépôt (en % atomique)

Les phases grises en PLM dont le rapport O/Zr est inférieur à 2 pourraient être assimilées à des phases d'oxycarbure de zirconium (ZrO_xC_y). Ces zones grises observées en microscopie optique en lumière polarisée sur le PAZ 1645 pourraient correspondre à une phase cubique, déjà mise en évidence par diffraction des rayons X, de composition ZrO_xC_y avec $x = 1,7$ et $y = 0,3$.

Cette hypothèse est confortée par les travaux de Gremillard qui a mis en évidence la stabilisation de la variété cubique de la zircon (ou d'une phase t' quadratique plus proche de la phase cubique que de la phase quadratique ordinaire) par introduction de carbone en solution solide [Grem. 2002]

Ce taux élevé de carbone inséré pourrait alors expliquer les différences observées sur les paramètres de maille de la phase cubique de la zircon.

Ainsi, dès que la composition des dépôts céramiques s'écarte de la composition de la zircon alors les zones de dépôt apparaîtraient grises en microscopie optique en lumière polarisée.

Le mécanisme menant à la création des trois structures de zircon rencontrées est donc maintenant établi :

- lorsque la taille moyenne des cristallites dépasse une dimension de l'ordre de 18 nm, il semble que la structure soit monoclinique
- si les cristallites ont une taille inférieure à cette dimension alors la structure quadratique est privilégiée
- et s'il y a introduction de carbone dans la zircon alors la phase cubique est stabilisée

La microstructure des phases céramiques est également bien identifiée. Dans un premier temps, des nanoparticules de céramique sont formées. Dans un second temps, trois cas de figure se présentent :

- Les nanoparticules restent isolées.
- Des agglomérats de nanoparticules sont formés.
- Les nanoparticules coalescent et forment alors un réseau céramique : le squelette.

Toutefois il n'est pas possible d'établir un lien direct entre les conditions de traitement thermique et la microstructure observée, même si le fait de traiter les dépôts, issus de la voie sol-gel, à haute température semble favoriser l'établissement de ce squelette.

L'ensemble des caractérisations physico-chimiques a permis de déterminer l'agencement des différentes phases au sein de chacun des matériaux et de définir les compositions chimiques des phases céramiques grâce aux méthodes de caractérisations complémentaires.

- Les proportions massiques finales

La proportion massique finale de zircon réellement introduite au sein des matériaux a été déterminée afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur les propriétés macroscopiques des matériaux et de vérifier la maîtrise du procédé. Pour cela deux échantillons de chaque matériau ($10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$) ont été placés sous oxygène à 950°C de façon à ce que tout le carbone présent soit consommé. Les pourcentages massiques obtenus sont présentés au **tableau III-3-3**.

Matériau	% _{pds} de zircon
PAZ 1317	3,3
PAZ 1870	1,3
PAZ 1645	4,3
PAZT 1738	5,0
PAZ 1732	1,9
PAZ 1733	6,3
PAZ 1856	7,4
PAZ 1857	7,2

Tableau III-3-3 : Pourcentages massiques finaux de zircon au sein des matériaux

Il ne figure pas dans ce tableau de chiffre pour le matériau PAZ 1854. La proportion de zircon au sein de ce matériau est donc considérée comme étant inférieure ou égale à 82 % de la prise de masse après traitement thermique à 1550°C soit 2,5 % en masse de ZrO_2 .

Les valeurs sont assez dispersées. Ceci s'explique par le fait que la porosité initiale des matériaux n'est pas homogène dans le volume. Les échantillons ayant servi à déterminer les proportions massiques finales peuvent ne pas être parfaitement représentatifs de l'ensemble. Ceci est clairement le cas des matériaux PAZ 1856 et PAZ 1857 où la proportion massique finale est supérieure à celle du matériau avant la densification I2. Ces valeurs sont donc données à titre indicatif.

Bien qu'un effort particulier ait été fait de façon à maîtriser le mieux possible la quantité de zircon introduite dans les matériaux, la nature même de ceux-ci fait qu'il est difficile de contrôler parfaitement certains paramètres.

III-3. Caractérisation macroscopique des matériaux

Tout comme dans le cas des matériaux élaborés à partir des préformes traitées par plasma, la gamme des matériaux PAZ a été caractérisée d'un point de vue macroscopique. La tenue à l'oxydation ainsi que les propriétés mécaniques en traction sont donc détaillées dans cette partie.

III-3-1. Tenue à l'oxydation

La tenue à l'oxydation a été déterminée pour l'ensemble des matériaux base zircon.

III-3-1-1. Les résultats expérimentaux

Le protocole suivi afin de quantifier la tenue à l'oxydation des matériaux de ce chapitre est le même que celui suivi pour les matériaux PAP. Les échantillons sont tout d'abord lavés selon le protocole de nettoyage puis séchés. Ils sont ensuite pesés et placés dans un four résistif à 650°C. Ce four est ouvert ; l'apport en oxygène est assuré par la convection naturelle. La masse des échantillons est relevée toutes les demi-heures. Deux échantillons de chaque matériau sont oxydés de façon à avoir un ordre d'idée de la dispersion.

Les résultats sont séparés en deux parties. D'une part, les matériaux dont la matrice n'a pas subi de traitement thermique supérieur à 1000°C, ils sont alors comparés au matériau M 370. D'autre part, les matériaux dont la matrice ou une partie de la matrice a été traitée à une température supérieure ou égale à 1550°C. Ces derniers sont alors comparés aux deux matériaux de référence le M 370 et le M 404.

- Les matrices traitées à $T \leq 1000^\circ\text{C}$:

Les résultats concernant ces matériaux sont présentés au **tableau III-3-1** et les courbes des matériaux présentant les plus fortes tenues à l'oxydation sont données à la **figure III-3-1**.

	M 370	PAZ 1317	PAZ 1732	PAZ 1870
Moyenne (%/h)	5,9	6,1	6,8	6,9
Ecart type	0,05	0,10	0,03	1,5

Tableau III-3-1 : Tenue à l'oxydation des composites comparés aux matériaux M 370

Le matériau PAZ 1317 a une tenue à l'oxydation équivalente au M 370. L'introduction du sol dans le cas de ce composite a eu lieu au stade I0. Les résultats d'oxydation montrent que l'introduction du dépôt n'a pas affaibli la tenue à l'oxydation du matériau, donc que les interfaces fibre/dépôt et dépôt/matrice sont d'une résistance à l'oxydation comparable à celle de l'interface F/M du M 370.

Par contre le matériau PAZ 1870 semble avoir une tenue à l'oxydation légèrement plus faible que celle du matériau M 370 au vu des résultats présentés au **tableau III-3-1**. Ceci peut être expliqué par le fait que le carbone ex-saccharose et ex-précurseurs n'est traité qu'à 1000°C, ce qui lui donne une résistance à l'oxydation plus faible que celui du matériau PAZ 1317 traité à 1550°C, et donc plus organisé. Tout comme pour le matériau PAZ 1317, la courbe présente une allure similaire à celle du M 370. De ce fait les mécanismes mis en jeu sont identiques. En effet, les interfaces sensibles à l'oxydation sont les mêmes : interface F/M, interface I1/I2 et les limites des cellules de Voronoï.

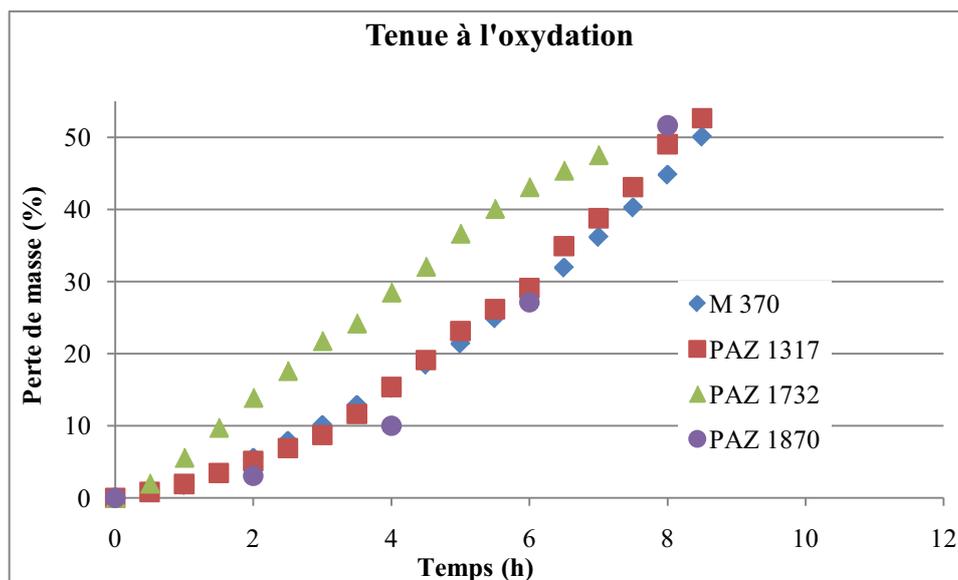


Figure III-3-1 : Tenue à l'oxydation des composites comparés au matériau M 370

Par contre le matériau PAZ 1732 présente une tenue à l'oxydation légèrement plus faible que le matériau M 370. Ce matériau présente deux nouvelles interfaces : l'interface I1/Dépôt et l'interface Dépôt/I2. De plus, le dépôt n'est traité qu'à 1000°C ce qui confère au carbone ex-saccharose ainsi qu'au carbone ex-précurseurs une faible organisation. Ce carbone est donc aisément oxydable et permet la diffusion des espèces oxydantes à ces interfaces et donc l'attaque du carbone matriciel. C'est pour ces raisons que le composite PAZ 1732 a une résistance plus faible que le matériau M 370 vis-à-vis de l'oxydation et une allure de courbe différente.

- Les matrices traitées au moins en partie à $T \geq 1550^\circ\text{C}$:

Les écarts types sont acceptables, en effet la dispersion des porosités peut expliquer les écarts types parfois élevés (pour le PAZ 1856 par exemple). Quatre tendances se dégagent des courbes de la **figure III-3-2** et des résultats présentés au **tableau III-3-2**.

En premier lieu, le meilleur comportement du M 404, par rapport au M 370, est expliqué par la meilleure organisation du carbone matriciel. En effet celui-ci est traité à haute température pendant plusieurs heures. Bien que ce traitement ait tendance à diminuer la force de la liaison F/M, la plus grande organisation qu'il confère au carbone matriciel améliore sa résistance vis-à-vis de l'oxydation.

La première tendance qu'il est possible de dégager de ces résultats est le comportement très proche du M 404 et des composites PAZ 1645, PAZ 1733 et PAZ 1856. Pourtant seule la matrice I1 de ces matériaux est traitée à 1550°C. Leur comportement comparable au M 404 peut être expliqué donc par une liaison I1/Dépôt et Dépôt/I2 plus résistante que la liaison I1/I2 du M 404 face à l'oxydation.

Le matériau PAZ 1857, présente une tenue encore meilleure à l'oxydation qui peut être expliquée par l'absence de carbone ex-saccharose. En effet, ceci rend les interphases moins sensibles à l'oxydation.

Pour finir le matériau PAZT 1738 présente une très bonne tenue à l'oxydation. Ceci est dû aux liaisons I1/dépôt et dépôt/I2 plus résistantes vis-à-vis de l'oxydation car plus forte que la liaison I1/I2 mais aussi au fait que l'ensemble de la matrice et les carbones ex-saccharose et ex-précurseurs soient traités à haute température.

	M 370	M 404	PAZ 1645	PAZ 1733	PAZ 1856	PAZ 1857	PAZT 1738
Moyenne (%/h)	5,9	3,8	3,3	3,0	3,3	2,3	1,9
Ecart type	0,05	0,42	0,14	0,25	0,61	0,05	0,04

Tableau III-3-2 : Tenue à l'oxydation des composites comparés aux matériaux M 370 et M 404

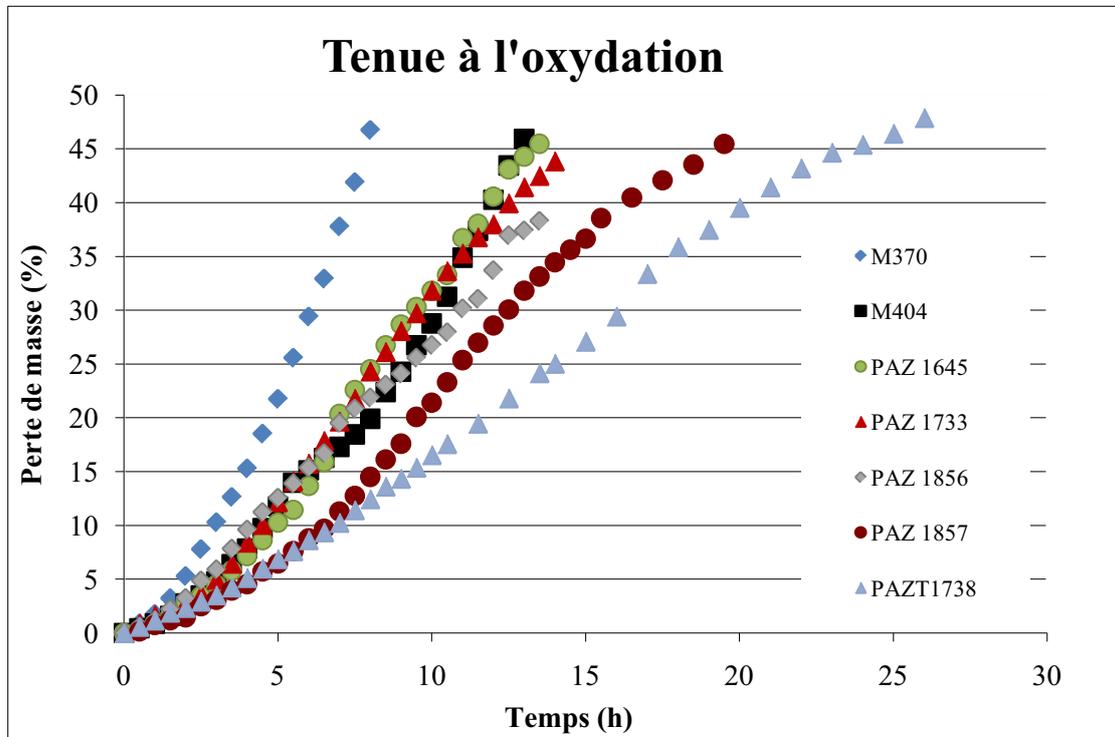


Figure III-3-2 : Tenue à l'oxydation des composites comparés aux matériaux M 370 et M 404

Les allures des courbes observées sont difficilement exploitables du fait du nombre important d'interfaces dans les matériaux. Les légères fluctuations peuvent toutefois être dues à des variations de température dans le four ou à des inhomogénéités de densification.

III-3-1-2. Conclusions

La tenue à l'oxydation des composites imprégnés par voie sol-gel a été modifiée par rapport aux matériaux de référence. La quantité de zircon ne semble pas affecter significativement la tenue à l'oxydation des matériaux. Plusieurs cas de figure se présentent :

- Elle est plus faible dans le cas du matériau PAZ 1732. Ceci s'explique par le fait que la nouvelle interphase présente une faible résistance à l'oxydation (présence de carbone mal organisé).
- Elle est proche de la référence M 370 pour les matériaux PAZ 1317 et PAZ 1870. L'ajout du dépôt à l'interface F/M ne dégrade pas la tenue à l'oxydation du matériau de référence.
- Elle est proche de la référence M 404 pour les matériaux PAZ 1645, PAZ 1733 et PAZ 1856. Les liaisons I1/dépôt et dépôt/I2 plus résistantes vis-à-vis de l'oxydation compense le fait que la matrice I2 ne soit pas traitée thermiquement.
- Elle est supérieure à celle du composite de référence M 404 pour les matériaux PAZ 1857 et PAZT 1738. Des interfaces plus résistantes dans le cas du matériau PAZ 1857 et l'alliance d'interfaces fortes et résistantes à l'oxydation et d'une matrice totalement traitée thermiquement dans le cas du matériau PAZT 1738 sont à l'origine de ces résultats.

Le fait que les interfaces soient plus résistantes vis-à-vis de l'oxydation peut toutefois avoir plusieurs origines. Les liaisons I1/Dépôt et Dépôt/I2 peuvent être plus fortes mais le réseau 3D de la céramique pourrait diminuer la diffusion des espèces oxydantes à l'interface par augmentation de la tortuosité. Bien que l'on ne se trouve pas exactement dans le même cas ici, Van Damme a fait état de phénomènes similaires dans le cas de la diffusivité au sein de nanocomposites [Van D. 2006]. Le fait que le matériau présentant la plus faible tortuosité, c'est-à-dire le PAZ 1732 avec ses nanoparticules dispersées, présente la plus faible tenue à l'oxydation confirmerait cette hypothèse.

L'introduction de la nouvelle phase associée à des traitements thermiques à haute température permet d'accroître la tenue à l'oxydation des composites C/C.

III-3-2. Propriétés mécaniques

Au paragraphe précédent nous avons montré que l'introduction d'un dépôt base zircon au sein des composites C/C semble avoir un impact marqué au niveau de la tenue à l'oxydation des matériaux. Dans ce chapitre, leurs propriétés mécaniques vont être déterminées afin d'estimer l'impact de cette phase nouvellement introduite sur celles-ci. Les essais mécaniques sont les mêmes que ceux réalisés pour la gamme des matériaux PAP. Les matériaux PAZ 1317, PAZ 1732 et PAZ 1870 sont à comparer au matériau M 370 étant donné que leurs matrices ne subissent pas de traitement thermique à une température supérieure à 1000°C. Tous les autres matériaux doivent être comparés au matériau M 404, car tout ou partie de leur matrice est traitée à une température supérieure ou égale à 1550°C. Deux à quatre barreaux sont testés de façon à avoir une idée de la dispersion.

III-3-2-1. Les essais de traction [0/60/-60]_n

Le paragraphe suivant traite des essais de traction sur les barreaux [0/60/-60]_n de la série des matériaux PAZ. Les valeurs extraites de ces essais, à savoir la contrainte à rupture (σ_R), la déformation à rupture (ϵ_R), le module de Young (E) à l'origine et la contrainte au début de l'émission acoustique ($\sigma_{\text{débutEA}}$) sont présentées au **tableau III-3-4**. Les valeurs présentées sont les moyennes et les écarts types.

		σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	E (GPa)	$\sigma_{\text{débutEA}}$ (MPa)
M 370	Moyenne	132,8	0,77	34,7	14,6
	Ecart type	8,2	0,18	1,1	1,6
M 404	Moyenne	117,0	0,66	31,8	19,3
	Ecart type	8,3	0,13	1,8	1,2
PAZ 1317	Moyenne	40,3	0,18	29,8	9,8
	Ecart type	4,1	0,03	0,6	6,1
PAZ 1870	Moyenne	64,4	0,31	32,2	12,6
	Ecart type	11,1	0,09	1,7	1,1
PAZ 1645	Moyenne	141,2	0,90	31,0	12,4
	Ecart type	6,5	0,07	1,2	0,5
PAZ 1732	Moyenne	89,7	0,86	23,2	16,0
	Ecart type	15,5	0,08	0,8	2,3
PAZ 1733	Moyenne	108,5	0,93	25,1	18,6
	Ecart type	9,4	0,09	1,6	4,0
PAZ T 1738	Moyenne	116,6	0,77	27,2	19,3
	Ecart type	20,4	0,10	2,3	4,1
PAZ 1856	Moyenne	111,2	0,79	27,1	12,2
	Ecart type	14,7	0,01	2,0	3,2
PAZ 1857	Moyenne	126,9	0,90	28,3	14,0
	Ecart Type	0,4	0,05	1,3	0,61

Tableau III-3-4 : Tableau récapitulatif des essais de traction sur les barreaux [0/60/-60]_n

De façon générale les écarts types sont acceptables.

Les matériaux PAZ 1317 et PAZ 1870 ont des contraintes et des déformations à rupture très faibles. Pour le PAZ 1317 ceci laisse présager une dégradation de la surface des fibres lors du traitement thermique du gel séché déjà mise en évidence lors de l'étude par diffraction des rayons X des fibres avant densification. Pour le PAZ 1870, dont le dépôt issu de la voie sol-gel a été traité à seulement 1000°C, le mécanisme peut être différent. Les particules de céramiques déposées à l'interface

fibre/matrice peuvent, de par la traction qui conduit à la compression des fibres par la matrice, créer un effet d'indentation induisant la rupture des fibres [Roll. 2007] et de ce fait entrainer la ruine du composite.

Les modules de Young ainsi que la contrainte au début de l'émission acoustique sont aussi plus faibles que ceux de la référence. Dans le cas de cette sollicitation « longitudinale », le module obéit à la loi des mélanges. Bien que le dépôt ne soit pas continu dans cette étude, le dépôt sera considéré comme une interphase afin d'interpréter les résultats des essais mécaniques. Le module est alors défini de la façon suivante :

$$E_{composite} = E_{matrice} * V_{matrice} + E_{fibres} * V_{fibres} + E_{interphase} * V_{interphase} \quad (1)$$

Où :

E_i : le module de Young du constituant i

V_i : la fraction volumique du constituant i

Du fait de la présence d'un dépôt, la fraction volumique de matrice baisse légèrement, Par ailleurs, on suppose que le module de Young du dépôt est plus faible que celui de la matrice car il contient un carbone très peu organisé voir poreux. Ceci conduit à un module de Young du composite plus faible. Le faible écart par rapport à la référence peut s'expliquer par le fait que l'interphase n'est pas continue.

Comme cela a été expliqué dans le chapitre précédent pour les matériaux PAP, lors de cette sollicitation la contrainte au début de l'émission acoustique est attribuée aux contraintes de cisaillement appliquées aux nappes des directions + 60° et - 60°. Dans le cas des matériaux PAZ, la présence de l'interphase discontinue ne permet pas d'attribuer ce début de l'émission acoustique de façon certaine. Il est en effet possible de délier les liaisons F/M dans les zones sans interphase mais aussi les liaisons Fibre/Dépôt et Dépôt/Matrice. Il est toutefois possible de conclure que l'endommagement des composites débute pour des contraintes plus faibles.

Le matériau PAZ 1732 possède un σ_R et un module plus faible que le matériau de référence. Ceci peut être expliqué par le plus faible module de l'interphase qui ne présente pas de squelette mais des nanoparticules de zircon dispersées et un carbone mal organisé. Par contre la déformation à rupture de ce matériau est importante et pourrait être expliqué par la présence des zones de dépôt : celles-ci donnant une certaine souplesse au matériau propice à un allongement à rupture plus important. Il est cependant difficile d'aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats. En effet, la présence des trois directions de nappe, l'aiguilletage ainsi que la présence du dépôt qui constitue une interphase discontinue, rendent les interprétations délicates.

Les valeurs des contraintes à rupture des matériaux dont tout ou partie de la matrice a été traitée à haute température sont dispersées autour de la valeur de σ_R de la référence M 404. Les déformations à rupture sont par contre bien plus importantes. Ceci renforce l'hypothèse selon laquelle la présence de zones de dépôt peut conduire à une augmentation de la déformation à rupture. Par contre les modules sont plus faibles et ce sans doute pour la même raison que celle proposée précédemment à savoir le faible module de Young des dépôts. Un autre facteur lié à l'élaboration des matériaux peut également expliquer cette baisse de module. Certes le module initial est lié aux constituants élémentaires mais il peut également être affecté par un pré-endommagement inhérent aux différences des coefficients d'expansion thermique des phases en présence. Les contraintes au début de l'émission acoustique sont plus faibles que pour le matériau M 404, signe que l'endommagement débute plus tôt (peut être dans les zones de dépôt).

Les courbes des barreaux présentant les meilleures propriétés à rupture pour chaque matériau sont présentées à la **figure III-3-3**.

La perte de l'inflexion de la courbe du matériau M 404 vient du traitement thermique final du composite, le matériau a été rigidifié grâce à la meilleure organisation de son carbone matriciel. Ceci explique aussi le fait que ses propriétés à rupture sont plus faibles que celles du matériau M 370. Les propriétés à rupture des matériaux PAZ 1317 et PAZ 1870 sont trop basses pour que leurs comportements puissent être discutés.

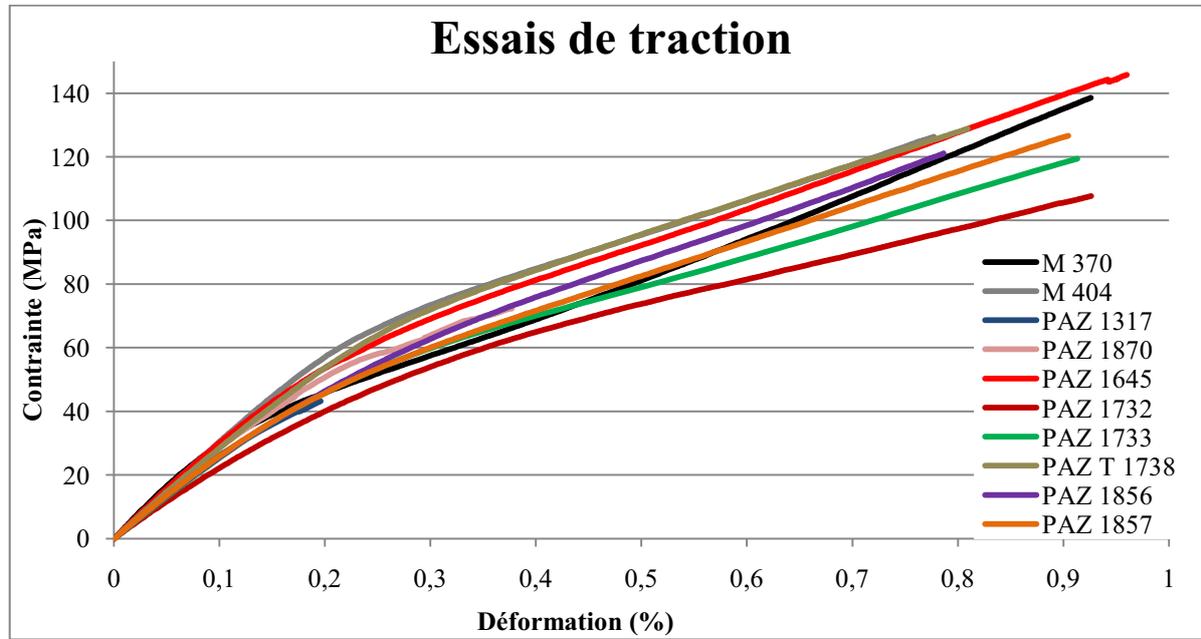


Figure III-3-3 : Courbes des essais de tractions des matériaux base zircon [0/60/-60]_n

Aucun des matériaux imprégnés au stade II ne présente d'inflexion, y compris le matériau PAZ 1732 dont la matrice n'a pas été traitée thermiquement. Seulement, classiquement l'inflexion est d'autant plus visible que les contraintes atteintes sont élevées et dans le cas de ce matériau elles ne sont pas élevées. La rigidification des matériaux traités thermiquement et comportant une interphase discontinue issue de la voie sol-gel est due à la modification du pyrocarbone. Leur module initial est souvent plus faible, ceci étant certainement dû au faible module du dépôt.

III-3-2-2. Les essais de traction [90/30/-30]_n

Dans ce paragraphe les résultats des essais de traction sur les barreaux [90/30/-30] sont synthétisés. Le matériau PAZ 1870 n'a pas pu être caractérisé dans cette direction de traction. Les valeurs extraites de ces essais sont : la contrainte à rupture (σ_R), la déformation à rupture (ϵ_R), le module de Young (E) à l'origine et la contrainte au début de l'émission acoustique. ($\sigma_{\text{débutEA}}$).

Ces valeurs des moyennes et des écarts types sont présentées au **tableau III-3-5** pour l'ensemble des matériaux caractérisés.

De façon générale les écarts types sont acceptables.

Les valeurs à rupture du matériau PAZ 1317 sont très faibles et sont très inférieures à celles du matériau M 370. Ceci confirme la dégradation des fibres lors du traitement thermique du dépôt. Le module de Young est légèrement inférieur à celui de la référence du fait de la présence du dépôt

présentant un module faible. L'émission acoustique commence extrêmement tôt preuve de l'endommagement prématuré du matériau.

Le matériau PAZ 1732 possède des propriétés proches de celles du M 370. Contrairement au cas de la traction « longitudinale » sa contrainte à rupture est peu différente du M 370. L'interprétation de ce résultat reste délicate.

		σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	E (GPa)	$\sigma_{\text{débutEA}}$ (MPa)
M 370	Moyenne	122,5	0,74	39,1	13,7
	Ecart type	0,2	0,02	1,5	1
M404	Moyenne	128,5	0,63	37,0	19,6
	Ecart type	11,7	0,16	5,5	3,6
PAZ 1317	Moyenne	31,9	0,10	33,8	1,95
	Ecart type	0,8	0,00	1,4	1,2
PAZ 1645	Moyenne	113,3	0,65	32,1	10,4
	Ecart type	2,3	0,10	4,5	1,4
PAZ 1732	Moyenne	114,9	0,78	31,1	12,0
	Ecart type	11,3	0,12	1,3	2,5
PAZ 1733	Moyenne	107,9	0,92	31,1	12,5
	Ecart type	4,0	0,03	0,8	2,2
PAZT 1738	Moyenne	101,9	0,79	26,6	19,2
	Ecart type	4,6	0,06	2,7	5,3
PAZ 1856	Moyenne	120,3	0,59	30,3	10,3
	Ecart type	7,2	0,14	0,7	2,7
PAZ1857	Moyenne	131,2	0,79	32,2	15,0
	Ecart type	15,7	0,15	3,2	2,4

Tableau III-3-5 : Récapitulatifs des données de traction sur les barreaux $[90/30/-30]_n$

Les matériaux à matrice carbone traités thermiquement présentent tous des contraintes à rupture inférieures à la référence M 404 sauf le composite PAZ 1857. Ces matériaux (sauf le PAZ 1645), imprégnés au stade II, ont des déformations à rupture supérieures ou égales à la référence et un module de Young plus faible.

La modification des propriétés intrinsèques des matériaux de par l'inclusion de la nouvelle phase peut expliquer ces résultats. En effet, les propriétés des nouvelles interfaces (I1/Dépôt et Dépôt/I2) ainsi que des zones de dépôt impactent les propriétés des composites.

Les modules de Young plus faibles sont dus aux mêmes raisons que celles proposées pour le cas de la traction $[0/60/-60]_n$. La diminution de la contrainte au début de l'émission acoustique par rapport au M404 est due à un départ de fissuration prématuré (au niveau des zones de dépôt). Ces fissurations permettraient de libérer de l'énergie et ainsi d'obtenir une augmentation de la déformation à rupture.

Les déformations à rupture importantes renseignent sur le fait que le comportement interfacial global semble être amélioré. En effet si celui-ci était dégradé, ce serait visible lors des essais à $[90/30/-30]_n$ via les strates qui subissent le plus fort cisaillement : les strates à $+30$ et -30° . Ceci est confirmé par l'allure des courbes de traction qui est la preuve d'une dégradation des matériaux dans leur ensemble.

Les courbes des essais de traction des éprouvettes présentant les meilleures contraintes à rupture sont présentées à la **figure III-3-4**.

Le matériau PAZ 1317 à un comportement fragile, il présente une courbe quasi linéaire. Le traitement thermique a entraîné une dégradation de la surface des fibres et donc de leurs propriétés mécaniques. Ceci conduit logiquement à une diminution des propriétés mécaniques du composite (**Figure III-3-5**).

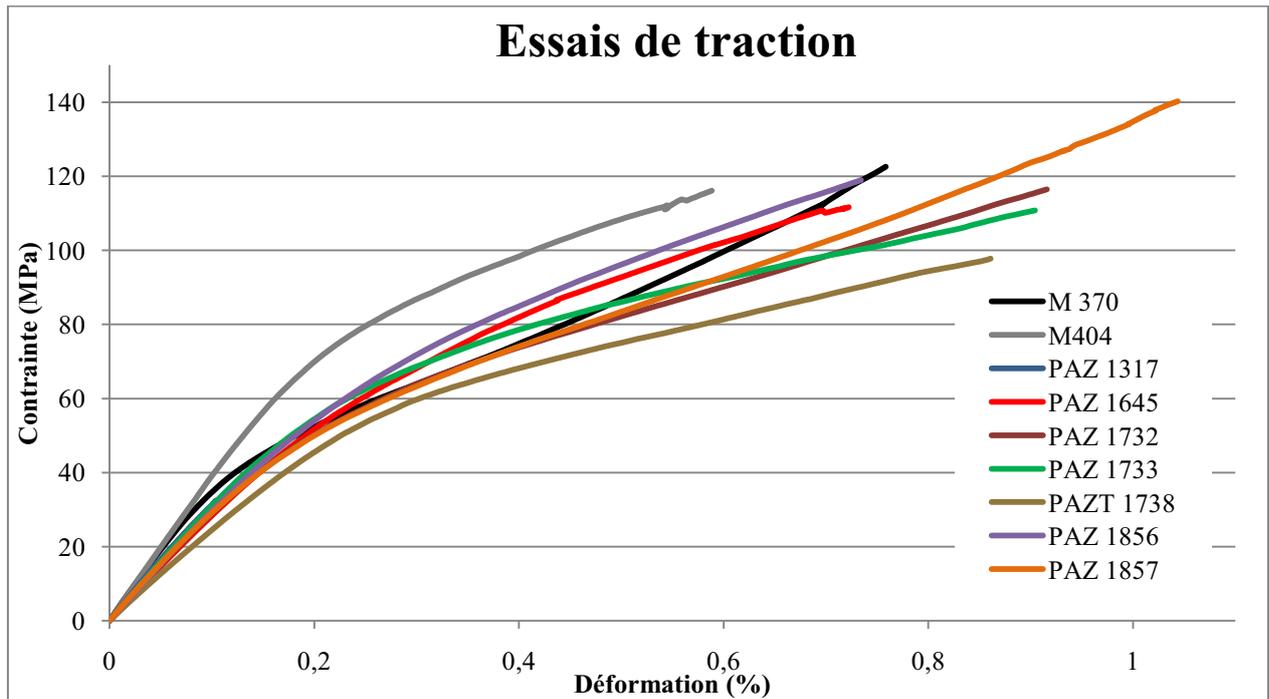


Figure III-3-4 : Courbes des essais de tractions sur barreaux [90/30/-30]_n

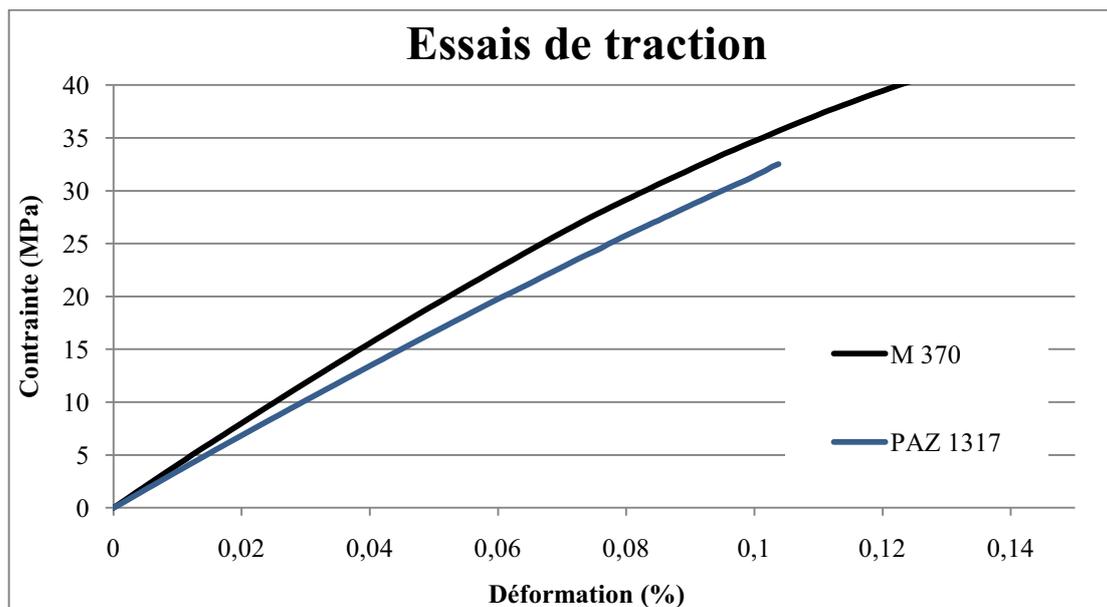


Figure III-3-5 : Courbes des essais de tractions sur les barreaux [90/30/-30]_n des matériaux M 370 et PAZ 1317

De tous les autres matériaux base zircon, seul le matériau PAZ 1857 présente une courbe de traction avec un point d'inflexion. La rigidification de la matrice par le traitement thermique peut permettre de justifier ce comportement pour les matériaux PAZ 1645, PAZ 1733, PAZ T 1738, PAZ 1856. Cependant le PAZ 1732 présente le même comportement bien que son pyrocarbone II ne soit pas traité. De plus, le composite PAZ 1857 a le même comportement que le matériau référence M370 (présence de l'inflexion).

Des fractographies des éprouvettes de traction ont été réalisées mais n'ont pas permis de mettre en évidence des mécanismes de rupture de façon certaine. Dans certains cas le dépôt semble être déviateur de fissure et dans d'autres les fissures le traversent et sont déviées dans le pyrocarbone (**Figure III-3-6**). Ceci est compréhensible car l'interphase discontinue implique un effet statistique qui peut être l'origine des différences de comportements observés.

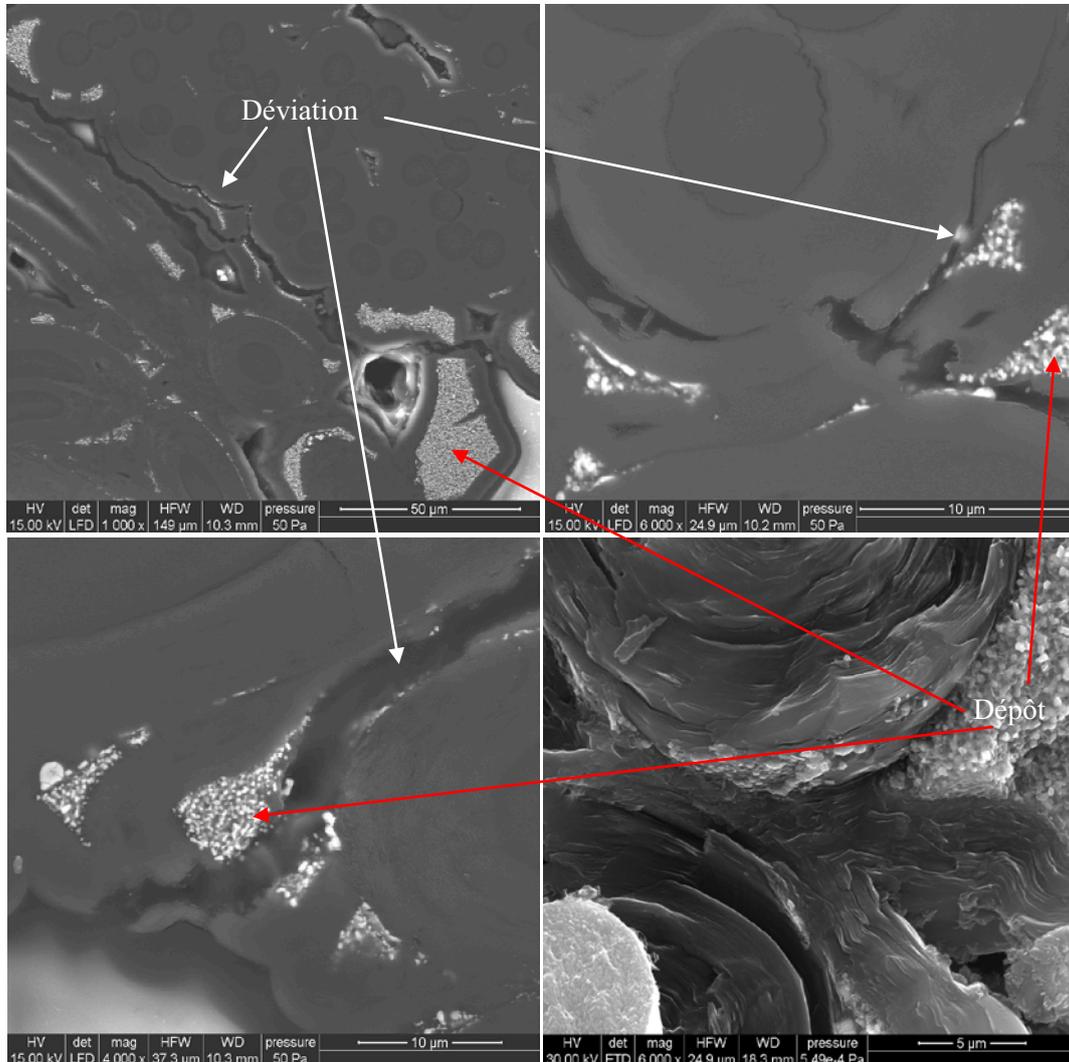


Figure III-2-6 : Fractographies du matériau PAZ 1733 après essai de traction

Par ailleurs des essais de compression du même type que ceux réalisés dans le cas des matériaux PAP ont été faits. Un tableau récapitulatif des données extraites de ces essais est présenté à l'**annexe 1**. Les matériaux présentant les dépôts les plus denses (PAZ 1856 et PAZ 1857) ont des contraintes à ruptures élevées (dépôt rigide) et des déformations à rupture faibles. Les essais de compression confirment donc certains résultats établis suite à l'exploitation des essais de traction.

III-3-2-3. Conclusions

L'introduction du sol au stade I0 entraîne, après traitement thermique, une dégradation des propriétés mécaniques des fibres. Cette altération de la surface des fibres conduit à des composites ayant de très faibles propriétés à rupture. Pour le matériau PAZ 1870, un effet d'indentation peut aussi expliquer la chute des propriétés mécaniques.

L'introduction du dépôt au stade II conduit à une modification du comportement en traction des composites et ce dans les deux directions de sollicitation. La déformation à rupture est dans la plupart des cas augmentée et le module de Young ainsi que la contrainte à rupture sont plus faibles que ceux de la référence.

Cependant l'interprétation des résultats est rendue délicate par la complexité du système en présence.

Les matériaux PAZ 1645 et PAZ 1856 ont la même allure de courbe de traction, ce qui montre que le fait de réaliser le traitement thermique à basse pression ne semble pas modifier le comportement mécanique des matériaux.

Le traitement thermique à haute température du matériau PAZT 1738 n'entraîne pas une baisse des déformations à rupture.

La quantité de dépôt introduite ne semble pas avoir d'influence. En effet, le matériau PAZ 1732, qui contient un faible taux de dépôt, présente de bonnes déformations à rupture.

Pour finir, la présence de carbone ex-saccharose n'est pas nécessaire pour obtenir des déformations à rupture importantes (PAZ 1857).

Il semble donc que la fragmentation, et donc le nombre de « plots », de dépôt ait plus d'influence que la proportion de phase de dépôt et que la microstructure des dépôts.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'élaboration d'une gamme complète de matériaux base zircon a été décrite. L'introduction de la zircon a été faite par imprégnation selon une voie sol-gel. L'élaboration des matériaux a été maîtrisée par un calcul préalable des taux de gel séché à introduire.

Trois compositions de sol ont été testées dans le but d'obtenir des renseignements quant à l'impact de la quantité de céramique introduite ainsi que de la présence de carbone (ex-saccharose et ex-précurseurs) sur les propriétés macroscopiques. La gamme comporte des matériaux dont l'apport de zircon via la voie sol-gel a été fait à différents stades : au stade I0, au stade I1 ou au stade I2. L'influence de certains paramètres du traitement thermique sur la microstructure du dépôt et sur les propriétés macroscopiques des composites a été étudiée.

Une caractérisation complète des composites a été menée.

Les caractérisations morphologiques ont mis en évidence :

- les phases présentes : la zircon (quadratique et monoclinique), les solutions solides Zr-O-C(-N) de structure cubique et le carbone ex-saccharose et ex-précurseurs
- la grande variété de nanostructures obtenues : particules dispersées, particules agglomérées ou formation d'un squelette. Présence d'un carbone ex-saccharose et ex-précurseurs (poreux ou non)
- l'encapsulation de la céramique par des plans de graphène

Les essais de tenue à l'oxydation ont montré que la tenue à l'oxydation est plutôt bonne en présence de dépôt. Les liaisons Dépôt/Matrice ont donc une bonne tenue à l'oxydation. La résistance à l'oxydation est fortement accrue en l'absence de saccharose dans le sol (PAZ 1857) et dans le cas d'un traitement thermique final à haute température. L'organisation du carbone du dépôt (dans le cas du PAZ 1857) et du carbone matriciel (dans le cas du PAZT 1738) est responsable de ces bonnes tenues à l'oxydation.

Les caractérisations mécaniques ont permis de mettre en évidence le fait que la présence du dépôt à l'interface F/M peut s'avérer néfaste : ces composites ne sont pas viables. Par contre l'introduction du dépôt au stade I1, donc la présence de nouvelles interfaces, provoque un changement du comportement mécanique des matériaux qui présentent la plupart du temps des déformations à rupture accrues. Le taux de dépôt ne semble pas être un facteur primordial dans l'amélioration des propriétés mécaniques. C'est la présence des « plots » de dépôt qui aurait un fort impact sur les propriétés mécaniques.

Conclusions et Perspectives

Les composites C/C se sont imposés comme des matériaux de choix dans les domaines de l'aérospatial et de l'aéronautique grâce à des propriétés remarquables. Cependant leur faiblesse vis-à-vis de l'oxydation, dès 400°C, a poussé les chercheurs à améliorer leur comportement dans des atmosphères oxydantes.

Il a donc été envisagé d'élaborer des matériaux présentant une résistance accrue face à l'oxydation tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

Pour cela deux voies d'étude ont été proposées. La première consiste en un renforcement de la liaison F/M de façon à limiter la diffusion des espèces oxydantes à l'interface F/M. La seconde voie réside dans une substitution partielle de la matrice de carbone par une matrice oxyde. L'introduction de cet oxyde a été réalisée à différents stades : à l'interface F/M, dans la matrice et après la densification finale du composite. Cette introduction de céramique conduit à la création de nouvelles interfaces dans les matériaux telles que les interfaces Pyrocarbone/Dépôt.

Ceci a amené la problématique suivante : quel est le rôle des interfaces dans les propriétés macroscopiques de composites Carbone/Carbone.

Afin de renforcer la liaison F/M, il a été envisagé d'accroître le nombre de carbones de bord de plan en surface des fibres de carbone. En effet, la force de cette liaison semble directement proportionnelle au nombre de site actif.

L'étude bibliographique a conduit à sélectionner trois procédés différents de façon à modifier la surface des fibres ex-PAN : les oxydations anodiques, les oxydations « ménagées » ainsi que des traitements par plasma.

Les oxydations anodiques ont été testées avec différents électrolytes sur des échantillons 2D. Les propriétés mécaniques suivies par traction monofilamentaire ont permis de proposer des mécanismes d'attaque : un pour les électrolytes NaOH et NaHCO₃ et un autre pour les acides HNO₃ et H₂SO₄.

Ces résultats complétés par une étude par microscopie électronique à balayage, ont conduit à la sélection d'un électrolyte : NaOH.

Cependant le passage aux échantillons 3D a posé problème, de par la difficulté de transfert des conditions opératoires ainsi que l'inhomogénéité des traitements dans le volume des échantillons. Ce procédé a donc été abandonné.

Le second procédé visant à modifier la surface des fibres de carbone a été l'oxydation ménagée. Les énergies d'activation de l'oxydation des fibres de carbone de l'étude ont été déterminées sous différents environnements gazeux : O₂/N₂, H₂O/N₂ et O₂/H₂O/N₂. L'inhibition des sites actifs par la vapeur d'eau qui doit conduire à la création de nouveaux sites actifs par l'oxygène a été mise en évidence.

Les essais de traction monofilamentaire ont permis de déterminer les propriétés mécaniques des fibres traitées dans les conditions définies grâce aux cinétiques d'oxydation : T° = 550°C, mélanges gazeux O₂/N₂ et O₂/H₂O/N₂.

En complétant cette étude par une caractérisation par MEB, les conditions de traitement pour l'élaboration de composites ont été déterminées et deux mécanismes d'attaque ont été proposés.

Le changement d'échelle opéré de façon à traiter des préformes complètes n'a pas permis de conserver le contrôle de l'oxydation. Ceci peut avoir deux sources : un problème de conception du four, ou une modification de la réactivité des fibres à partir d'une perte de masse donnée.

Cette voie de recherche a donc été stoppée.

Le dernier procédé envisagé afin d'augmenter le nombre de carbones de bord de plan est l'utilisation de plasmas. Ces traitements, réalisés sur des préformes fibreuses à l'IFTH en utilisant différents gaz ou mélanges gazeux (CF_4/O_2 , H_2O , O_2 , CO_2) et en faisant varier certains paramètres (température, fréquence, temps) ont conduit à la fabrication de composites. L'étude de leurs propriétés macroscopiques (tenue à l'oxydation, essais de traction et de compression) a permis de mettre en évidence que certaines conditions, et en particulier certains gaz conduisent au renforcement de la liaison F/M. Les traitements par plasma CF_4/O_2 conduisent à la formation d'une liaison F/M renforcée, les traitements par plasma H_2O et O_2 à une liaison F/M modérée tandis que la plupart des traitements par plasma CO_2 ne renforcent pas l'interface F/M.

Quel que soit le type de traitement la modification de la morphologie de surface des fibres, et en particulier l'augmentation du nombre de carbones de bord de plan n'a pas pu être confirmée. Les moyens de caractérisation actuels (ASA, spectrométrie Raman, surface spécifique par méthode BET...) ainsi que la très faible réactivité de la surface des fibres de l'étude ne permettent pas de différencier les fibres traitées des fibres non traitées.

La seconde voie d'étude proposée vise à introduire de la zircone au sein des matériaux de façon à remplacer une partie de la matrice mais aussi modifier le comportement mécanique. Cette introduction de zircone a été faite par voie sol-gel. Trois compositions de sol ont été utilisées : le sol de base (à base de butoxyde de zirconium) contenant un précurseur de carbone, un sol sans précurseur de carbone et un sol dilué à 50% en masse. L'introduction de zircone via la voie sol-gel a été faite à différents stades : au stade I0, au stade I1 et au stade I2 et différentes conditions de traitement thermique ont été appliquées. Neuf composites ont ainsi été élaborés.

La caractérisation physico-chimique complète (microscopie optique en lumière polarisée, microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission) de tous ces matériaux a montré la grande variété de nanostructures obtenues. En effet, la zircone se trouve à la fois sous forme monoclinique et quadratique et la présence d'une solution solide contenant du carbone a été détaillée. De plus le carbone ex-saccharose et ex-précurseurs peut être poreux mais aussi encapsuler les particules de céramique. Cette céramique se trouve sous différentes formes : particules isolées, agglomérats ou squelette d'oxyde.

Les matériaux base zircone ont été caractérisés d'un point de vue macroscopique via des essais de tenue à l'oxydation, des essais de traction et des essais de compression.

L'introduction de la nouvelle phase à l'interface F/M a conduit à des propriétés mécaniques très réduites par rapport à la référence.

Par contre l'introduction du sol au stade I1 induit un changement du comportement mécanique des matériaux qui présentent dans certains cas des déformations à rupture accrues en traction. De plus la tenue à l'oxydation de ces matériaux n'est pas réduite, elle est même améliorée. Il semble que dans le cas de la tenue à l'oxydation l'absence de saccharose soit bénéfique.

Ces travaux ont donc permis de renforcer la force de la liaison F/M. Ceci s'est traduit par un changement du comportement mécanique des composites et, dans le cas des traitements par plasma CF_4/O_2 , par une tenue à l'oxydation accrue sans trop dégrader les propriétés mécaniques. Il est donc possible de conclure que le but visé a été atteint.

L'ajout d'une nouvelle phase, contenant à la fois du carbone ex-saccharose (et ex-précurseur dans une plus faible proportion) ainsi que de la zircone, a conduit à l'élaboration de composites présentant des propriétés mécaniques intéressantes et en particulier des déformations à rupture supérieures à celles

des matériaux de référence (PAZ 1733). De plus, la résistance à l'oxydation a elle aussi été améliorée dans certains cas (PAZT 1738). Là encore les matériaux élaborés ont permis d'atteindre l'objectif fixé.

L'ensemble de ces résultats permet de répondre à la problématique posée : Rôle des interfaces dans les propriétés macroscopiques de composites C/C et en particulier sur la tenue à l'oxydation et les propriétés mécaniques.

La tenue à l'oxydation des composites C/C, ainsi que leurs propriétés mécaniques dépendent directement des interfaces présentes dans les matériaux. Les traitements par plasma CF_4/O_2 ont renforcés la liaison F/M ce qui a conduit à une bonne tenue à l'oxydation et à une rigidification du matériau. Les traitements par plasma H_2O et O_2 ont conféré aux composites des interfaces plus modérées. La tenue à l'oxydation n'a, dans ces cas, pas été améliorée mais les comportements mécaniques ont bien été modifiés.

Bien que les mécanismes d'endommagement n'aient pas pu être détaillés, il est clair que les nouvelles interfaces, conséquences directes de l'ajout de la nouvelle interphase discontinue céramique/carbone, impactent les propriétés mécaniques. Il a été montré qu'elles conduisaient à l'obtention de matériaux présentant des déformations à rupture accrues (tous les matériaux élaborés à partir du stade II). De plus ces nouvelles interfaces ne sont pas un problème en termes de tenue à l'oxydation. En effet, certains des matériaux élaborés présentent de très bonnes résistances à l'oxydation (PAZT 1738 et PAZ 1857).

L'ajout de la nouvelle phase à l'interface F/M a par ailleurs entraîné une chute des propriétés mécaniques (PAZ 1317 et PAZ 1870)

L'interface, présentant la plus grande importance dans les composites C/C, reste évidemment l'interface F/M mais de nouvelles interfaces, au sein de la matrice peuvent aussi jouer un rôle important et ce même si elles ne sont pas continues.

Cette étude pourrait être poursuivie par des travaux complémentaires.

Concernant la modification de la surface des fibres de carbone les axes d'étude peuvent être les suivants.

- Afin de continuer l'étude des oxydations anodiques, il serait intéressant de réaliser les traitements sur des nappes 2D. Cette alternative est proposée afin de palier aux problèmes d'inhomogénéité rencontrés lors des traitements sur les préformes 3D. Ces nappes seraient ensuite intégrées dans des préformes à trois dimensions qui seraient alors utilisées pour élaborer des composites. De plus, un traitement thermique à $1900^\circ C$ sous vide pourrait être réalisé pour éliminer toute trace de pollution éventuelle.
- Pour ce qui est des oxydations ménagées, l'installation actuelle peut être modifiée de façon à éliminer les pièces en cuivre. Il est également possible de diviser les traitements en deux temps afin d'exposer une à une les deux faces des disques et ainsi de rendre l'attaque plus homogène.
- Concernant les traitements par plasma, des essais supplémentaires avec le mélange gazeux CF_4/O_2 sont à envisager de façon à valider les hypothèses proposées.

- Quel que soit le type de procédé utilisé pour augmenter le nombre de sites actifs en surface des fibres de carbone, la caractérisation de la surface de celles-ci est primordiale. Or elle n'a pas été possible du fait de leur très faible réactivité. Quelques essais de caractérisation par chromatographie gazeuse en phase inverse ont été entrepris. Les résultats sont intéressants et semblent permettre de différencier les fibres traitées. Cependant afin de valider cette méthode un nombre plus important d'échantillons doit être caractérisé et une étude plus fondamentale doit être réalisée.

Par ailleurs, une caractérisation du nombre de sites actifs peut être envisagée par décoration. Des sels métalliques (sel de platine par exemple) sont utilisés de façon à fixer des atomes métalliques sur les sites actifs via leurs fonctions de surface. Ces atomes métalliques présentant une masse atomique supérieure à celle du carbone, leur quantification est possible en XPS. Ceci permet alors de remonter au nombre de sites actifs.

Pour ce qui est de l'introduction du dépôt par la voie sol-gel, les deux axes principaux à investiguer de façon à valider les hypothèses issues des résultats sont les suivants.

- Modifier les conditions du traitement thermique faisant suite à l'introduction du dépôt à la surface des fibres de manière à éviter la dégradation de ces dernières due à la formation d'un oxycarbure. Un deuxième axe de travail serait de faire varier la taille des grains de céramique pour quantifier l'effet de dégradation par indentation lors des essais mécaniques.
- Obtenir un dépôt continu en II, de façon à déterminer de façon plus claire le rôle de chacune des interfaces dans les mécanismes de dégradation des composites de la présente étude.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [Adac. 2005] J. Adachi, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka Thermal and electrical properties of zirconium nitride, *Journal of Alloys and Compounds* 399, p. 242–244 (2005)
- [Adac. 2007] J. Adachi, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, Effect of porosity on thermal and electrical properties of polycrystalline bulk ZrN prepared by spark plasma sintering, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 432 (1-2), p. 7-10 (2007)
- [Ahea. 1996] C. Ahearn, B. Rand, Modification of the fibre-matrix bonding in a brittle carbon-carbon composite by controlled oxidation, *Carbon*, 34 (2), p. 239 (1996)
- [Bern. 1924] J.D. Bernal, *Proc. Royal Society*, A106, 749 (1924)
- [Baud. 2004] P. Baudry, Etude du résidu carboné et de la liaison fibre/matrice lors de la pyrolyse de composites carbone/phénolique, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, n° d'ordre 2879 (2004)
- [Baun 1963] W. L. Baun, Phase Transformation at High Temperatures in Hafnia and Zirconia, *Science*, 140, 1330 (1963)
- [Bism. 1999] A. Bismarck, M.E Kumru, J.Springer, J.Simitzis, Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different electrolyte systems, *Applied Surface Science*, 143, p.45-55 (1999)
- [Boul. 2008] S. Boulineau, rapport interne (2008)
- [Budi. 1986] B. Budiansky, J. W. Hutchinson, A. G. Evans, *J. Mech. Phys.*, 13, p. 364 (1986)
- [Bokr. 1969] J. C. Bokros, *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 5 (P. L. Walker ed.), Marcel Dekker Inc., New York (1969)
- [Bour. 1993] X. Bourrat, A. Oberlin, R. Bachelard, *Carbon*, 31, 2, pp. 287-302 (1993)
- [Chol. 2001] G. Chollon, O. Siron, J. Takahashi, H. Yamauchi, K. Maeda and K. Kosaka, Microstructure and mechanical properties of coal tar pitch-based 2D-C/C composites with a filler addition, *Carbon*, 39 (13) (2001)
- [Chra. 2000] T. Chraska, A.H. King, C. C. Berndt, On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia, *Materials Science and Engineering A*, 286, pp. 169-178 (2000)
- [Cord. 1992] T. Cordero, P.A. Thrower, L.R. Radovic, On the oxidation resistance of carbon-carbon composites obtained by chemical vapour infiltration of different carbon cloths, *Carbon*, 30 (3), p. 365 (1992)
- [Delh. 2002] P. Delahès, Chemical Vapor deposition and infiltration processes of carbon materials, *Carbon*, 40, pp 641-657 (2002)

- [Dong 2001]** J. Dong, W. Shen, X. Liu, X. Hu, B. Zhang, F. Kang, J. Gu, D. Li, N. Chen, A new method synthesizing the encapsulated ZrC with graphitic layers, *Material Research Bulletin* 36, 933-938 (2001)
- [Donn. 1986]** J. B. Donnet, M. Brendlé, T. L. Dhami and O. P. Bahl, Plasma treatment effect on the surface energy of carbon and carbon fibers, *Carbon*, 1986, 24, 6, 757-770
- [Droi. 1995]** C. Droillard, J. Lamon, X. Bourrat, Strong Interfaces in CMCs : a condition for efficient multilayered interphases, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 365, p.371 (1995)
- [Droi. 1996]** C. Droillard, J. Lamon, Fracture toughness of 2D Woven Sic/Sic CVI composites with multilayered interphases, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(4), p.849 (1996)
- [Duvi. 1997]** E. Duvivier, Cinétique d'oxydation d'un composite C/C, Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° d'ordre : 1662 (1997)
- [Eber. 2006]** N. Eberling-Fux, Matériaux à matrice nanostructurée dans le système Si-B-C-X, Thèse de l'université de Bordeaux I, n° d'ordre : 1692 (2006)
- [Ehrb. 1990]** P. Ehrbuger, J. Lahaye, NATO Advanced Research Workshop on Fundamental Issues in Control Gasification Reactivity, Ed Ehrbuger P., Lahaye J., Kluwer Academic Publishers, New York (1990)
- [Evan. 1991]** A. G. Evans, F. W. Zok and J. Davis, The role of Interfaces in Fiber-Reinforced Brittle Matrix Composites, *Composites Science and Technology* 42,3-24 (1991)
- [Evan. 1994]** A. G. Evans, F. W. Zok, Review : The physics and mechanisms of fibre-reinforced brittle matrix composites, *J. Mat. Sci.*, 29, p. 3857 (1994)
- [Fill. 1999]** A. Fillion, Composites C/C et C/C-SiC pour applications tribologiques, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I, n° d'ordre 2168 (1999)
- [Fitz. 1980]** E. Fitzer, K. H. Geil, W. Hüttner, The influence of carbon fibre surface treatment on the mechanical properties of carbon/carbon composites, *Carbon*, 18, p. 265 (1980)
- [Fitz. 1998]** E. Fitzer, L. M. Manocha, *Carbon Reinforcement and Carbon/Carbon Composites*, Ed. Springer (1998)
- [Fouq. 2003]** S. Fouquet, Comportement tribologique de matériaux composites à fibre de carbone et à matrice céramique dans le système Si-C, Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° d'ordre 2732 (2003)
- [Fuku. 1999]** A. Fukunaga, T. Komami, S. Ueda, M. Nagumo, Plasma treatment of pitch-based ultra high modulus carbon fibers, *Carbon*, 37, p. 1087-1091 (1999)
- [Fuku. 2000]** A. Fukunaga, S.Ueda, Anodic surface oxidation for pitch-based carbon fibers and the interfacial bond strengths in epoxy matrices, *Composites Science and Technology*, 60, p. 249-254 (2002)
- [Gagn. 1987]** P. Gagnaire, P. Delhaes, A. Pacault, Analyse des images optiques observées par diffraction d'un faisceau laser sur des fibres de carbone, *Journal de Chimie Physique*, 84, 11/12, p. 1407-1417 (1987)
- [Gala. 1991]** Francis S. Galasso, *Chemical Vapor Deposited Materials*, CRC Press (1991)

- [Gibo. 2002]** P. Gibot, Elaboration et caractérisation de matériaux céramiques SiC, TiC et [SiC/TiC] de morphologie contrôlée obtenus par une technique de réplique réactive – Etude du mécanisme de formation, Thèse de l'Université de Haute- Alsace ; n° d'ordre : 02MULH0702 (2002)
- [Gour. 2001]** P. Goursat, Céramiques non-oxydes, Matériaux et Processus Céramiques, Chp. 7. Coll. Mécanique et Ingénierie des Matériaux, ED. Boch Ph. ; Hermès Science Publications, Paris (2001)
- [Grem. 2002]** L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier, G. Fantozzi, Influence de la microstructure sur le vieillissement in vivo de la zircone utilisée en orthopédie, Matériau (2002)
- [Guig. 1984]** M. Guignon, A. Oberlin, G. Desarmot, Fibre Sci Tech. 20 :177 (1984)
- [Harb. 1998]** F. Harbach, H. Nienburg, Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions: I. Basic concepts and application to Zirconia, J. Eur. Ceram. Soc. , 18, p. 675 (1998)
- [Hutc. 1990]** J. W. Hutchinson, H. M. Jensen, Models of fiber debonding and pull-out in brittle composites with friction. Mech. of Mater., 9, p. 139 (1990)
- [IFTH 2008]** J. Maguin, Réalisation de Traitements par Plasma sur des Préformes en Fibre de Carbone, rapport interne (2008)
- [Jero 1991]** P.D Jero, R. J. Kerans, T. A. Parthasarathy, Effect of interfacial roughness on the frictional stress measured using push-out tests, J. American Ceramic Society, 74 (11), p. 2793 (1991)
- [Jiqi. 2002]** L. Jiqiao, C. Tengfei, H. Baiyun, S. Gang, X. Xiang, Influence of the pore structure of carbon fibers on the oxidation resistance of C/C composites, Carbon, 40, p. 617 (2002)
- [John. 1987]** D. J. Johnson, J. Phys. D: Appl. Phys. 20 (3) : 286 (1987)
- [Jone. 1986]** L.E. Jones, P.A. Thrower, P.L. Jr. Walker, Reactivity and related microstructure of 3D carbon/carbon composites, Carbon, 24 (1), p. 51 (1986)
- [Joua. 2003]** S. Jouannigot, J. Lamon, Le comportement mécanique du premier corps : endommagement des composites carbone/carbone sous des sollicitations de contact, CPR Friction des composites carbone/carbone, rapport final, p.65 (2003)
- [Joua. 2004]** S. Jouannigot, J. Lamon, J. L. Loubet, J. Alexis, Investigation of the behavior of carbon/carbon composites under contact loading using scratch tests, Key Eng. Mat., 264-268, p.2271 (2004)
- [Joua. 2005]** S. Jouannigot, J. Lamon, J. Alexis, Comportement mécanique des composites carbone/carbone soumis à une sollicitation de contact : essais de rayure, Conf. Proc. JNC14, Compiègne, France; 1, p. 497 (2005)
- [Kash. 1999]** S. Kashimura, M. Ishifune, H. Kakegawa, Y. Murai, H. Iwase, Y. Tamai, N. Yamashita, T. Shono, Surface Oxidation and Activation of Carbon Fiber Using Radical NO₃[·] Generated by Anodic Oxidation of NO₃⁻, Vol.67 , No.12 , p.1117 (1999)
- [Kozl. 1985]** C. Kozlowski et Sherwood, P.M.A. X-Ray photoelectron-spectroscopic studies of carbon-fibre surfaces. Part. 5 : The effect of pH on surface oxidation, J. Chem. Soc. Faraday Trans.1, 81, pp. 2745-2756 (1985)

[Kren. 1994] W. Krenkel, CMC Materials for High Performance Brakes, ISTA Conference on Supercars, Aachen, 31 Oct.-4 Nov. 1994 (Paper from the German Aerospace Research Establishment Institute of Structures and Design), Stuttgart (1994)

[Kryn. 2008] I. B. Krynetskii, B. A. Gizhevskii, S. V. Naumov and E. A. Kozlov, Size Effect of the Thermal Expansion of Nanostructural Copper Oxide, *Physics of the Solid State*, Vol. 50, No. 4, pp. 756-758 (2008)

[Labr. 1998] S. Labruquère, Protection interne contre l'oxydation des composites Carbone/Carbone, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, n° d'ordre 1959 (1998)

[Laco. 1991] A. Lacombe, Friction System Using Refractory Composite Material, Brevet SEP, US patent N°. 5,007,508 (1991)

[Laha. Ehrb. 1990] Jacques Lahaye, Pierre Ehrbruger, Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, ASI Series (1990)

[Laha. 1990] Jacques Lahaye, F. Louyes, Pierre Ehrbruger, The reactivity of carbon-carbon composites, *Carbon*, 28, p. 237 (1990)

[Lain. 1963] N. R. Laine, F. J. Vastola, P. L. Walker, The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction, *Journal of Chim. Phys.* Vol. 67, pp 2030-2034 (1963)

[Lamo. 1995] J. Lamon, F. Rebillat, A. G. Ewans, Microcomposite test procedure for evaluating the interface properties of ceramic matrix composites, *J. American Ceramic Society*, 78 (2), p. 401 (1995)

[Lamo. 2001] J. Lamon, A micromechanics-based approach to the mechanical behavior of brittle-matrix composites, *Comp. Sci. and Tech.*, 61, p. 2259 (2001)

[Lamo. 2005] Relations structures propriétés dans les composites à matrice céramique et renfort textile, *Ann. Chim. Sci. And Tech.*, 30 (6), p. 621 (2005)

[Lang. 2005] F. Langlais, H. Le Poche, J. Lavenac, O. Féron, *Proc. Electrochemical Society*, PV 2005-09, 73-86. (2005)

[Lema. 2001] H. Lemaire, Influence de l'interface fibre/matrice sur le comportement mécanique en température des composites Carbone/Carbone, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, n° d'ordre 2346 bis (2001)

[Lide 1990] Handbook of chemistry and physics, 7th Edition, CRC Press, Boston (1990)

[Lieb. 1974] M. L. Lieberman, H. O. Pierson, Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons in carbon/carbon composites, *Carbon*, 12, pp. 233-241 (1974)

[Lieb. 1975] M. L. Lieberman, H. O. Pierson, The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers, *Carbon*, 13, pp. 159-166 (1975)

[Liva. 1988] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, Sol-Gel Chemistry of Transformation Metal Oxides, *Prog. Solid St. Chem.*, Vol. 18, p. 259-341 (1988)

[Liva. 1998] J. Livage, F. Beteille, C. Roux, M. Chatry and P. Davidson, Sol-Gel Synthesis of Oxide Materials, *Acta. Mater.*, Vol. 46, No 3, p. 743-750 (1998)

[Luca. 1990] P. Lucas, A. Marchand, *Carbon*, 28(1) :207-219 (1990)

- [Mars. 1989] Harry. Marsh, Introduction to Carbon Science, Butterworths, 321p. (1989)
- [Mart. 2004] Carlos Martinez, Direct and indirect electrochemical oxidation of organics pollutants, Thèse de l'Université de Ferrara Italie (2004)
- [Mats. 2002] R. L. K. Matsumoto, G. D. Forsythe, Reduced wear carbon brake material, Brevet américain déposé par Honeywell International Inc. , n° 6 376 431 B1 (2002)
- [Mauc. 1997] A. Mauchin, Comportement mécanique à haute température de composites carbone-carbone, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, n° d'ordre 1728 (1997)
- [M-B. 2008] www.messier-bugatti.com
- [Meth. 1992] A. Methivier, Étude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale de poudres de zircone pures et dopées, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1992)
- [Naka. 1995] M. Nakahara and Y. Sanada, Effect of argon plasma treatment on graphitic surface structure, Carbon, 33, Issue 5, p. 735-736 (1995)
- [Nasl. 2001] R. R. Naslain, R. Pailler, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel, F. Lamouroux, Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI, Solid State Ionics, 141-142, p. 541-548 (2001)
- [Nguy. 1996] B. Nguyen Van Sang-Trouvat, Analyse et optimisation des interfaces dans les composites Carbone/Carbone à renfort fibreux, Thèse de l'Université de bordeaux 1, n° d'ordre 1635 (1996)
- [Ober. 1989] Agnes Oberlin, High resolution TEM Studies of Carbonization and Graphitization, Chemistry and Physics of Carbon, Edited by PETER A. THROWER (1989)
- [Pamu. 2005] E. Pamula, P.G. Rouxhet, Influence of surface properties of carbon fibres on the absorption of catalase, Carbon, 43, p.1432 (2005)
- [Pare. 2003] J.I. Paredes, A. Martinez-Alonso, and J.M.D Tascon, Atomic-scale scanning tunneling microscopy study of plasma-oxidized ultrahigh-modulus carbon fiber surfaces, Journal of Colloid and interface Science 258, 276-282 (2003)
- [Pier. 1993] H. O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes p.48, Noyes Publication (1993)
- [Piqu. 1995] T. Piquero, H. Vincent, C. Vincent, J. Bouix, Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers, Carbon, 33 (4), p. 455 (1995)
- [Quet 2007] A. Quet, Composites de Friction à Matrice Céramique, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, n° d'ordre 3512 (2007)
- [Rahi. 2006] E. Rahimzadeh, N. R. Joshi, S. Singh Thermal Expansion of ZrC From 120 to 300 K by an X-Ray Powder Method, , Journal of the American Ceramic Society, Vol. 67 (7), p. 139-140 (2006)
- [Rebi. 2005] F. Rebillat, L. Avril, Relation entre texture et vitesse d'oxydation des fibres de carbone, Journées Surfaces Interfaces 26-28 janvier 2005, Lyon (2005)

- [Rigg. 1982]** D. M. Riggs, R. J. Shuford and R. W. Lewis, Handbook of composites, Ed. G. Lubin (1982)
- [Robi. 2004]** C. Robin-Brosse, Note interne (2004)
- [Roll. 2007]** Magali Rollin, Composites C/C à Interface Modulée : Elaboration et Relation Microstructure – Comportement, Thèse de l'Université de Bordeaux 1 (2007)
- [Roub. 2002]** D. Rouby, N. Louet, The frictional interface : a tribological approach of thermal misfit, surface roughness and sliding velocity effects, Composites : Part A, 33, p. 1453 (2002)
- [Sait. 2001]** R. Saito, Y. Kondo, Y. Koike, K. Okamoto, T. Suzumura and T. Abe, Noble High Thermal Conductivity, Low Thermal Expansion Cu-Cu₂O, Proceedings of International Symposium on Power Semiconductor Devices & ICs, Osaka (2001)
- [Sava. 1993]** G. Savage, Carbon-carbon composites, Chapman and Hall Publications, Londres (1993)
- [Sche. 1918]** P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Spetember 26, pp. 98-100 (1918)
- [Scot. 1975]** H.G. Scott, Phase relationship in the zirconia-yttria system, Journal of Materials Science, 10, pp. 1527 (1975)
- [Segh. 2004]** S. Seghi, B. Fabio, J. Economy, Carbon/carbon-boron nitride composites with improved wear resistance compared to carbon/carbon, Carbon, 42, p. 3043-3048 (2004)
- [Shac. 2001]** J. F. Shackelford and W. Alexander, CRC Materials Science and Engineering Handbook, CRC Press (2001)
- [Shim. 1990]** S. Shimada, T. Ishii, Oxidation kinetics of zirconium carbide at relatively low temperatures, Journal of the American Ceramic Society, 73, p. 2804-2808 (1990)
- [Siro. 1996]** O. Siron, Approche Micro-Macro du comportement mécanique et de la rupture d'un composite Carbone-Carbone à architecture fibreuse multidirectionnelle, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, n° d'ordre 1498 (1996)
- [Siro. 1998]** O. Siron, J. Lamon, Damage and failure mechanisms of 3-directional carbon/carbon composite under uniaxial tensile and shear loads, Acta. Mater., 46 (18), p. 6631 (1998)
- [Smit. 1965]** D. K. Smith, H. W. Newkirk, The Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO₂) and its Relation to the polymorphism of ZrO₂, Acta. Cryst. , 18, 963 (1965)
- [S.P.S. 2008]** www.snecma-propulsion-solide.com
- [Száz. 2002]** L. Szazdi, J. Gulyas, B. Pukanszky, Electrochemical oxidation of carbon fibres: adsorption of the electrolyte and its effect on interfacial adhesion, Composites Part A 33, p. 1361-1365 (2002)
- [Tall. 1996]** C. Tallaron, Comportement thermomécanique en présence ou non d'une entaille, sous régime statique et dynamique, d'un composite multidirectionnel carbone-carbone, Thèse de l'INSA de Lyon, n° d'ordre 96 ISAL 0107 (1996)
- [Thom. 1993]** C. R. Thomas, Overview-what are carbon/carbon Composites and What do they offer?, Essentials of Carbon-Carbon Composites, Ed. Thomas C. R., The royal Society of Chemistry, Cambridge (1993)

- [**Toyo. 2007**] I. Shigeru, K. Sumio, Y. Koji; S. Hironori, Carbon Composite Material Dispersed With Metal Carbide Particle And Manufacturing Method Therfor, EP 1 748 036 (A1), Toyota Motor CO LTD (2007)
- [**Trou. 1996**] B. Trouvat, Analyse et optimisation des interfaces dans les composites C/C à renfort fibreux, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, n°d'ordre 1635 (1996)
- [**Tzap. 1978**] A. K. Tzapuk, L. G. Polobeda, N. N. Kovalevskii, Oxidation of materials based on boron nitride, Test Methods and Properties of Materials, Plenum Publishing Corporation, New York (1978)
- [**Van D. 2006**] H. Van Damme, Nanocomposites ou le dépassement du compromis Chapitre 14 de Les nanosciences 2. Nanomatériaux et nanochimie, Collection Echelles (2006)
- [**Vix. 1997**] C. Vix-Guterl, P. Ehrburger, Effect of the properties of a carbon substrate on its reaction with silica for silicon carbide formation, Carbon, 35 (10-11), p. 1587 (1997)
- [**Vix. Dent. 2007**] Cathie Vix, Joseph Dentzer, Caractérisation de matériaux carbonés par thermodésorption programmée (TDP) et chimisorption de l'oxygène (ASA), Rapport (2007)
- [**Walk. 1959**] P. L. Walker, F. Rusinko, L. G. Austin, Gas reaction of carbon. Adv. Catalysis, 11, p. 133 (1959)
- [**Walk. 1978**] P.L. Walker Jr, G. Tremblay, F. J. Vastola, Carbon, Vol. 16, pp 35-39 (1978)
- [**Walk. 1990**] P. L. Walker Jr., Carbon, Vol. 28(3-4), pp 161-279 (1990)
- [**Walk. 1993**] E. J. Walker, The importance of fibre type and fibre surface in controlling composite properties, Essentials of Carbon-Carbon Composites, Chap. 2. Ed. Thomas C.R. ; The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1993)
- [**Walk. 1999 (1)**] T. B. Walker, J. Donaldson, P. J. Whalen, Carbon/carbon friction material, Brevet déposé par AlliedSignal Inc. ; n° 5 962 135 (1999)
- [**Walk. 1999 (2)**] T. B. Walker, J. Donaldson, P. J. Whalen, Infiltrated carbon/carbon friction material, Brevet déposé par AlliedSignal Inc. , Patent Cooperation Treaty ; n° 5 962 135 (1999)
- [**Warr. 1975**] R. Warren, M. Carlson, TiC and TiN-coated fibers, Chemical Vapor Deposition, p. 623, Ed. Blocker J. M., Hintermann H. E., Hall L. H., Electrochemical Society (1975)
- [**Weib. 1939**] W. Weibull, A statistical theory of the strength of materials, Ingenioersvetenskapsakad, Handl., 151, p. 1. (1939)
- [**Weim. 1997**] A. W. Weimer, Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing, Chapman & Hall, 671 p. (1997)
- [**Wu 1995**] Zhihong Wu, Charles U. Pittman, Jr., Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH, Carbon, Vol. 33, 5, pp. 597-605 (1995)
- [**Yumi. 1996**] S.Yumitori, Y.Nakanishit, Effect of anodic oxidation of coal tar pitch-based carbon fibre on adhesion in epoxy matrix: part1. Comparison between H₂SO₄ and NaOH solutions, Composites Part A, 27A, p. 1051-1058 (1996)

[Zhda. 1998] P. A. Zhdan, M. Bros, J. E. Castle, In situ scanning force microscopy (SFM) study of the electrochemical activation of carbon fibres, *Comp. Sci. and Tech.*, 58, p. 559 (1998)

[Ziel. 1996] U. Zielke, K. J. Hüttinger and W. P. Hoffman, Surface-oxidized Carbon Fibers : I. Surface Structure and Chemistry, *Carbon* vol.34 No. 8, pp983-998 (1996)

Annexes

Annexe 1 : Fiches JCPDS

ZrO₂ : 00-037-1184

Pattern : 00-037-1484		Radiation = 1.540598		Quality : High		
ZrO ₂		<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Zirconium Oxide Also called: zirconium dioxide, Baddeleyite, syn, zirkite, zirconia		5.08701	3	0	0	1
		3.69765	14	1	1	0
		3.63907	10	0	1	1
		3.16470	100	-1	1	1
		2.84063	68	1	1	1
		2.62268	21	2	0	0
		2.60618	11	0	2	0
		2.53992	13	0	0	2
		2.49945	2	-2	0	1
		2.34250	1	-2	1	0
		2.33404	4	1	2	0
		2.28450	1	0	1	2
		2.25274	1	-2	1	1
		2.21377	12	-1	1	2
		2.19188	5	2	0	1
		2.18053	5	-1	2	1
		2.02030	7	2	1	1
		1.99101	6	-2	0	2
		1.85933	2	-2	1	2
		1.84810	18	2	2	0
		1.81874	22	0	2	2
		1.80383	13	-2	2	1
		1.78297	5	-1	2	2
		1.69371	11	0	0	3
		1.67723	1	2	2	1
		1.66070	11	1	2	2
		1.65712	11	3	1	0
		1.65245	9	-3	1	1
		1.64394	6	0	3	1
		1.61000	7	-1	1	3
		1.59235	4	-1	3	1
		1.58220	3	-2	2	2
		1.54586	8	1	3	1
		1.53932	7	-2	0	3
		1.50952	5	3	1	1
		1.49596	5	-3	1	2
		1.47767	8	1	1	3
		1.45201	1	3	2	0
		1.44856	2	2	3	0
		1.43432	1	0	3	2
		1.42616	2	-2	3	1
		1.42006	6	0	2	3
		1.41654	4	-1	3	2
		1.36150	1	2	3	1
		1.34937	1	3	2	1
		1.33980	1	-3	2	2
		1.32534	2	-2	2	3
		1.32165	4	-4	0	1
		1.31130	1	4	0	0
		1.30888	1	-2	3	2
		1.30348	1	0	4	0
		1.30050	1	3	1	2
		1.28622	1	-3	1	3
		1.26995	2	0	0	4
		1.26469	4	1	4	0
		1.24548	1	-1	1	4
		1.23211	1	3	3	0
		1.22298	1	4	0	1
		1.21273	1	0	3	3
Lattice : Monoclinic		Mol. weight = 123.22				
S.G. : P21/a (14)		Volume [CD] = 140.70				
a = 5.31290		Dx = 5.817				
b = 5.21250		beta = 99.22				
c = 5.14710		Z = 4				
a/b = 1.01926		I/cor = 2.60				
c/b = 0.98745						
<p>Sample source or locality: Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 1300° for 48 hours.</p> <p>Analysis: Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Hf and Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti.</p> <p>Structure: The structure of Zr O₂ (baddeleyite) was determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by Smith and Newkirk (2).</p> <p>Polymorphism: There are a number of polymorphic forms of Zr O₂ stable at different temperatures and pressures.</p> <p>Temperature of data collection: The mean temperature of the data collection was 25.5°.</p> <p>Additional pattern: To replace 13-307 and 36-420 and validated by calculated pattern 24-1165.</p> <p>General comments: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed.</p> <p>Color: Colorless</p> <p>Additional pattern: See ICSD 16190 (PDF 72-1669); 15983 (PDF 72-597); 26488 (PDF 74-815); See ICSD 60903 (PDF 78-50).</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C., Powder Diffraction, volume 1, page 275 (1986)						
CAS Number: 1314-23-4						
Radiation : CuKα1		Filter : Monochromator crystal				
Lambda : 1.54060		d-sp : Diffractometer				
SS/FOM : F30-111(0.0073,37)		Internal standard : Ag FP				

ZrO₂ : 01-072-2743

Pattern : 01-072-2743		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
ZrO ₂		<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Zirconium Oxide Also called: zirconium oxide		2.95918	999	1	0	1
		2.58985	79	0	0	2
		2.54947	131	1	1	0
		2.10344	9	1	0	2
		1.81686	320	1	1	2
		1.80275	169	2	0	0
		1.70258	1	2	0	1
		1.55723	109	1	0	3
		1.53956	208	2	1	1
		1.47959	52	2	0	2
		1.36881	2	2	1	2
		1.29492	16	0	0	4
		1.27474	37	2	2	0
		1.21871	2	1	0	4
		1.17845	70	2	1	3
		1.17073	35	3	0	1
		1.15454	25	1	1	4
		1.14370	20	2	2	2
		1.14016	22	3	1	0
		1.09017	1	3	0	2
		1.05172	28	2	0	4
		1.04351	63	3	1	2
		1.00964	1	2	1	4
		0.99566	19	1	0	5
		0.98639	19	3	0	3
		0.98186	37	3	2	1
		0.93286	1	3	2	2
		0.90843	19	2	2	4
		0.90137	11	4	0	0
		0.88090	1	3	0	4
		0.87156	29	2	1	5
		0.86533	29	3	2	3
		0.86328	20	0	0	6
		0.86226	31	4	1	1
		0.85573	24	3	1	4
		0.85129	10	4	0	2
		0.84983	6	3	3	0
		0.83955	1	1	0	6
		0.82851	1	4	1	2
		0.81768	14	1	1	6
		0.80746	19	3	3	2
		0.80621	21	4	2	0
Lattice : Tetragonal		Mol. weight = 123.22				
S.G. : P42/nmc (137)		Volume [CD] = 67.33				
a = 3.60550	Z = 2	Dx = 6.077				
c = 5.17970		Mcor = 10.08				
Additional Patterns: See PDF 00-050-1089. ANX: AX2. Formula from original source: Zr O2. ICSD Collection Code: 105554. Calculated Pattern Original Remarks: Composition: Zr.935 Y.065 O1.968. Neutron diffraction (powder). Test from ICSD: At least one temperature factor missing in the paper. Minor Warning: Minor test comments from ICSD exist. Total SOf on at least one site differs from unity (SOF < 0.997 resp. SOF > 1.003). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						
Calculated from ICSD using POWD-12++ Reichert, B.E., Hill, R.J., Howard, C.J., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, volume 44, page 116 (1988)						
Radiation : CuKα1		Filter :				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacngs				
SS/FOM : F30=1000(0.0000,35)						

ZrC : 00-035-0784

Pattern : 00-035-0784		Radiation = 1.540598		Quality : High		
ZrC		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Zirconium Carbide		2.70890	100	1	1	1
		2.34593	82	2	0	0
		1.65919	62	2	2	0
		1.41492	50	3	1	1
		1.35472	19	2	2	2
		1.17353	10	4	0	0
		1.07685	20	3	3	1
		1.04937	23	4	2	0
		0.95788	17	4	2	2
		0.90312	15	5	1	1
		0.82961	6	4	4	0
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 103.23				
S.G. : Fm-3m (225)		Volume [CD] = 103.36				
a = 4.69300		Dx = 6.634				
	Z = 4					
<p>Sample source or locality: The sample was obtained from Aesar Division of Johnson Matthey, Incorporated, Seabrook, New Hampshire, USA. Color: Dark gray Temperature of data collection: The mean temperature of data collection was 24.0 C. Additional pattern: To replace 19-1487. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>van Arkel, A., Phys., Neder. Tijds. Natuur. (The Hague), volume 4, page 286 (1924) Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 21, page 135 (1964) CAS Number: 12070-14-3</p>						
Radiation : CuKα1		Filter : Monochromator crystal				
Lambda : 1.54060		d-sp : Diffractometer				
SS/FOM : F11-115(0.0087,11)		Internal standard : W				

ZrO : 00-051-1149

Pattern : 00-051-1149		Radiation = 1.540598		Quality : High		
ZrO		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
		2.67050	100	1	1	1
		2.31310	91	2	0	0
		1.63500	48	2	2	0
Zirconium Oxide		1.39450	35	3	1	1
		1.33530	13	2	2	2
		1.15650	9	4	0	0
		1.06110	12	3	3	1
		1.03420	18	4	2	0
		0.94440	14	4	2	2
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 107.22				
S.G. : Fm-3m (225)		Volume [CD] = 98.98				
a = 4.62580		Dx = 7.195				
	Z = 4					
<p>Sample preparation: A mixture of 20 wt.% Al and Zr O₂ was heated to 1500 C and held for 0.5 hours under 7 MPa pressure. Additional pattern: See 20-684 for calculated intensities and d-values. Data collection flag: Ambient.</p>						
Zhe, X., Hendry, A., J. Mater. Sci. Lett., volume 17, page 687 (1998)						
Radiation : CuKα		Filter : Beta				
Lambda : 1.54180		d-sp : Diffractometer				
SS/FOM : F9= 84(0.0118,9)		Internal standard : KCl				

ZrN: 01-074-1217

Pattern : 01-074-1217		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed	
ZrN		<i>d</i> (Å)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Zirconium Nitride Also called: zirconium(III) nitride		2.67313	999	1	1
		2.31500	858	2	0
		1.63695	457	2	2
		1.39600	296	3	1
		1.33657	125	2	2
		1.15750	50	4	0
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 105.23			
S.G. : Fm-3m (225)		Volume [CD] = 99.25			
a = 4.63000		Dx = 7.042			
	Z = 4	I/cor = 8.40			
Additional Patterns: See PDF 00-035-0753. ANX: AX. ICSD Collection Code: 26950. Calculated Pattern Original Remarks: Given space group was F23. Test from ICSD: No R value given. At least one TF missing. Minor Warning: No R value given in the paper. No e.s.d. reported/abstracted on the cell dimension. Wyckoff Sequence: b a (FM3-M). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.					
Calculated from ICSD using POWD-12++ Becker, K., Ebert, F., Z. Phys., volume 31, page 268 (1925)					
Radiation : CuKα1		Filter :			
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings			
SS/FOM : F6-1000(0.0000,6)					

Annexe 2 : Essais de compression

Le tableau suivant regroupe les résultats de compression obtenus pour les matériaux de la gamme PAZ sur des pions de 12 mm de diamètre et 23 mm de hauteur. La vitesse de déplacement de la traverse est de 1 mm.min⁻¹.

		σ_{\max} (MPa)	ε_{\max} (%)	E (GPa)	$\sigma_{\text{déb EA}}$ (MPa)
M 370	Moyenne	163,3	11,23	4,0	22
	Ecart type	6,4	0,31	0,1	1
M 404	Moyenne	171,8	13,32	2,8	18
	Ecart type	7,4	0,11	0,1	2
PAZ1317	Moyenne	129,8	3,66	4,4	36
	Ecart type	9,4	0,35	0,7	4
PAZ 1870	Moyenne	138,5	4,31	4,6	31
	Ecart type	24,4	0,53	0,2	4
PAZ 1645	Moyenne	165,8	11,28	3,4	18
	Ecart type	4,9	0,29	0,1	2
PAZ1732	Moyenne	168,9	8,04	4,1	29
	Ecart type	8,4	0,74	0,0	1
PAZ1733	Moyenne	171,2	11,65	2,9	26
	Ecart type	9,0	2,32	0,6	5
PAZ T 1738	Moyenne	151,0	10,81	2,6	18
	Ecart type	9,8	0,45	0,1	1
PAZ 1856	Moyenne	183,5	10,60	3,6	21
	Ecart type	9,0	0,39	0,1	0
PAZ 1857	Moyenne	202,7	9,93	3,9	27
	Ecart type	8,2	0,92	0,3	3

Les composites Carbone/Carbone (C/C), largement utilisés à hautes températures dans des environnements oxydants, sont sensibles à l'oxydation dès 400°C. Deux voies sont envisagées pour accroître la tenue à l'oxydation de ces matériaux. La première est de renforcer la force de la liaison fibre/matrice en modifiant les propriétés de surface des fibres de carbone. La seconde voie d'étude consiste à remplacer une partie de la matrice carbone par un oxyde. L'introduction d'une nouvelle phase conduit à la création de nouvelles interfaces dans les matériaux. L'ensemble des résultats obtenus à partir des caractérisations physico-chimiques et macroscopiques des matériaux élaborés permettent alors de répondre à la problématique qui est de connaître le rôle des interfaces dans les propriétés macroscopiques de composites C/C.

Mots clés : Composite C/C, sol-gel, céramique, zircone, oxydation, essai de traction, essai de compression, fibre de carbone, traitement de surface.

C/C composites are widely used as structural parts in oxidizing environment. Yet, they become very sensitive to air oxidation for temperature higher than 400°C.

This work proposed two methods to improve their oxidation resistance:

(i) the fiber/matrix bond is increased by modifying the properties of the carbon fiber surface, and (ii) a fraction of the carbon matrix is substituted by an oxide phase.

Introduction of new constituents leads to the creation of new material interfaces. Thus, the influence of the interfaces on the macroscopic properties of the composite is evaluated by physico-chemical and macroscopic characterizations.

Key words : C/C composite, sol-gel, ceramic, zirconia, oxidation, tensile test, compressive test, carbon fiber, surface treatment.